

УДК 553.435(470.5)

## НЕВИДИМОЕ И МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ЗОЛОТО В ПИРИТЕ: МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И НОВЫЕ ДАННЫЕ ДЛЯ КОЛЧЕДАНЫХ РУД УРАЛА

© 2015 г. И. В. Викентьев

*Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН  
119017, Москва, Ж-17, Старомонетный пер., 35*

Поступила в редакцию 20.10.2014 г.

Обсуждаются формы нахождения Au в сульфидах (в том числе “невидимая”), которые во многом определяют его потери при обогащении колчеданных руд. Приводится обзор современных методов анализа форм Au с обсуждением ограничений по их локальности и чувствительности. Для слабо метаморфизованных колчеданных месторождений Урала Галкинского и Учалинского демонстрируются результаты исследований сульфидов методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, методом масс-спектрометрического анализа с лазерной абляцией (LA-ICP-MS), термохимическим методом (определение ионной формы Au), методами автоматизированной “количественной минералогии”. Существенная часть Au находится в рассеянном виде в сульфидах – пирите, халькопирите и сфалерите (количественно доминирует пирит). Доля такого “невидимого” золота составляет от не более чем 10 (Галкинское месторождение) до 85% (Учалинское месторождение) от валового содержания Au в руде. Преобладающая часть “невидимого” золота представлена субмикронными и наноразмерными выделениями минералов Au. Доля структурно связанного золота в пирите (от валового содержания в нем Au) оценена количеством от первых % (Галкинское) до 20–25% (Учалинское). Наличие As и Sb в пирите и сфалерите, так же как и других элементов-примесей (Te, Co, Mn, Cu, Hg, Ag, а в сфалерите также Fe), способствует вхождению Au в сульфид, но в большей степени не в изоморфной, а в связанной с дефектами форме. На обоих месторождениях в участках обогащения руд Au установлено развитие микронных выделений сульфосолей серебра (пираргирит, фрейбергит, стефанит, полибазит, пиростильпнит, аргентотетраэдрит, пирсеит, прустит), Au–Ag-сплавов (от высокопробного золота до кюстелита), Ag- и Au–Ag-теллуридов (гессит, эмпрессит, калаверит), редких Au–Ag-сульфидов (петровскит, ютенбогаардтит), на Галкинском месторождении – селенотеллурида (курулита). В рудах этих месторождений методами просвечивающей электронной микроскопии выявлено наноразмерное (1–50 нм) самородное золото (шаровидные и дисковидные частицы, чешуйки), у которого одни частицы дают монокристалльную дифракционную картину, а другие – кольцевую. С низкой степенью (или отсутствием) метаморфической перекристаллизации связано (1) преобладание тонких взаимопрорастаний сульфидов, что является основной причиной плохой обогатимости руд (особенно для Галкинского месторождения), (2) большая доля “невидимого” золота в сплошных сульфидных рудах, обусловившая низкий выход Au в медный и цинковый концентраты, поскольку оно теряется в хвостах с доминирующим пиритом.

DOI: 10.7868/S001677701504005X

### ВВЕДЕНИЕ

Урал по запасам попутного золота является крупнейшей в мире колчеданоносной провинцией. Здесь находятся 7 из 12 мировых гигантов с >100 т попутного Au, а на 6 месторождениях запасы Ag превышают 2000 т. Однако при переработке руд сквозное извлечение Au в промышленные концентраты (медный и цинковый) составляет лишь 12–35% от исходного Au в руде с ежегодными потерями (в хвостах и пиритном концентрате) 13–15 т металла. Доля относительно крупного, свободного (“видимого”, >1 мкм) самородного золота для большинства месторождений незначи-

тельна, а остальное, очевидно, представлено субмикроскопическими выделениями и/или находится в кристаллической решетке сульфидов. В сульфидах сильно метаморфизованного Гайского месторождения доля самородного золота (вместе с подчиненными Au–Ag-теллуридами) как концентратора Au составляет 44–90%, что заметно превышает этот показатель для слабо метаморфизованных руд Урала (15–55%) (Викентьев и др., 2006). В целом же данные о формах нахождения Au в колчеданных рудах Урала включают, главным образом, сообщения о немногочисленных находках самородного золота (Викентьев и др., 2006; Зайков, Мелекесцева, 2011; Масленников и др., 2010) и Au–Ag-теллуридов (Молошаг, 2011; Maslennikov *et al.*, 2013; Vikentyev, 2006), а также

Адрес для переписки: И.В. Викентьев. E-mail: viken@igem.ru

Таблица 1. Формы золота в гидротермальных сульфидных рудах

Химическое состояние	Формы ( <i>распространенность</i> )		Минералы	
Au <sup>+</sup> , Au <sup>3+</sup> (ионное, химически связанное)	Изоморфная	Основные	1	Арсенопирит, As-пирит, блеклая руда
			2	Борнит, халькопирит, пирит, Fe-сфалерит
		Второстепенные	1	Сульфосоли Ag, Bi, Cu*, Pb; халькозин
			2	Марказит
		Редкие	1	Теллуриды Ag, Bi; самородный мышьяк, самородное серебро, самородная медь, иридоосмин, платина, платиноиридиум; спериллит; сульфиды Ag, Sb; селениды Cu, Pb; сульфосоли Ni
			2	Теллуриды Pb, Hg, Sb, Cu
	Минеральные**	Сульфидная		Ютенбогаардит, петровскаит, пенжинит
		Сульфовисмутидная		Джонсонит
		Сульфоантимонидная		Криддлеит
		Сульфотеллуридная		Нагиагит, бакхорнит, музеумит
Селенотеллуридная			Курилит	
Теллуридная			Петцит, калаверит, креннерит, сильванит, монт-брейит, мутманит, костовит, богдановит, безмертновит, билибинскит	
Селенидная			Фишессерит	
Оксидная			Ауроантимонат	
Висмутидная		Мальдонит, бисмутаурит		
Стибнидная		Ауростибит		
Au <sup>0</sup> (свободное, металлическое)	Самородная		Самородное золото, тетрааурикуприд, аурикуприд, анюйит, хуньчуньит, юанцзянит, порпечит, родит, ртутистое золото, вейшанит, аурамальгама	

Примечание. \* Кроме блеклой руды; \*\* все минералы являются крайне редкими, за исключением теллуридов (как правило, редкие); 1 – содержание Au до *n* мас. %; 2 – содержание Au редко превышает 0.002 мас. %.

ограничиваются общими соображениями о возможном изоморфном вхождении Au в пирит или приблизительно валовыми оценками доли Au, находящегося в ионной форме (Винокуров и др., 2010; Кринов и др., 2007). В настоящее время решение проблемы “невидимого” золота становится возможным с использованием современных высокоразрешающих методов анализа вещества.

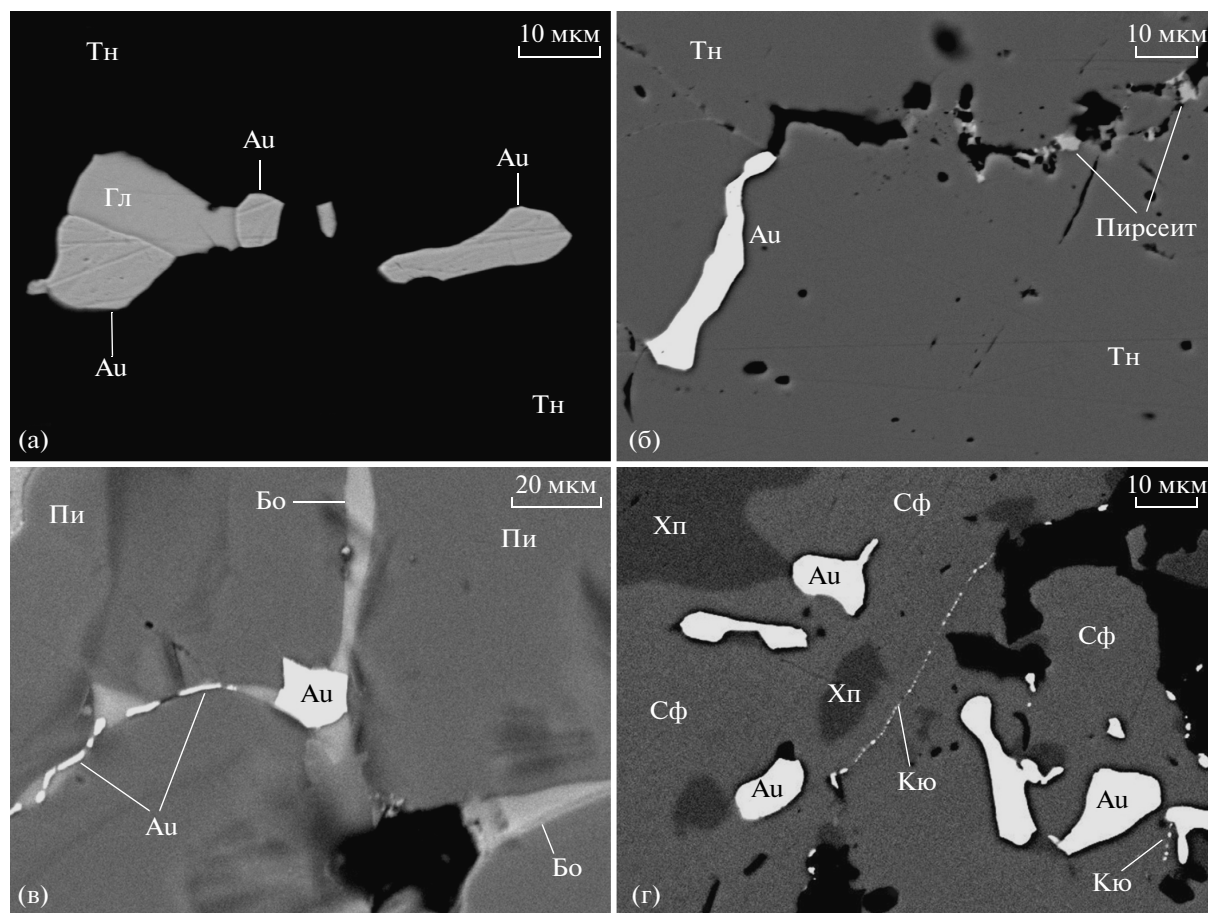
#### ФОРМЫ ЗОЛОТА В СУЛЬФИДАХ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Золото присутствует в рудах гидротермальных месторождений в двух формах: собственной минеральной (“видимое” золото) и рассеянной в сульфидах (тонкодисперсное, “невидимое” золото). Термином “невидимое” золото именуются его (1) внеструктурное ультрамикроскопическое (менее 0.1 мкм) и (2) структурно-связанное, изоморфное состояния. Внеструктурная форма Au в основном отвечает его металлическому состоянию Au<sup>0</sup> (самородное золото, интерметаллиды), подчиненной является теллуридная, а остальные соедине-

ния Au редки (табл. 1). Среди ультрамикроскопического нередко выделяют “субмикроскопическое” – субмикронного размера (~0.1 или 0.1–0.01 мкм) – и наноразмерное (~1–10 нм) золото. Наиболее мелкие наноразмерные частицы (0.5–2 нм) часто именуют кластерами, они состоят из 100–300 атомов Au.

Возможность вхождения Au в окисленном состоянии в структуру сульфидов, за исключением арсенопирита и As-пирита (Лаптев и др., 2010; Cabri *et al.*, 2000b; Simon *et al.*, 1999a; Sung *et al.*, 2009; Reich *et al.*, 2005; Тагиров и др., 2014), остается предметом дискуссий.

Для *золоторудных месторождений* к настоящему времени можно считать установленным (на основании ряда физических методов), что “невидимое” золото представляет собой либо субмикронные и наноразмерные *включения* его минералов (самородное золото, соединения Au с Te, возможно с другими элементами) в сульфидах, либо находится в структуре сульфидов в виде твердого раствора (Fleet, Mumin, 1997; Таусон и др., 1998,



**Фиг. 1.** Мелкое самородное золото в наложенных минеральных ассоциациях колчеданных руд Урала. Фото в обратно-рассеянных электронах.

а, б – детали барит-полиметаллических прожилков в руде Учалинского месторождения (обр. Уч-119): а – самородное золото (Au) в ассоциации с галенитом (Гл) образует цепочку мелких выделений в блеклой руде (Тн); б – трещины и гнезда в теннантите выполняют электрум и пирсеит  $(\text{Ag,Cu})_{16}\text{As}_2\text{S}_{11}$ ; в – “тонкое” самородное золото с размером 5–10 мкм и даже <1 мкм в рудах Гайского месторождения тяготеет к межзерновым границам (особенно пирита), Бо – борнит; г – зерна электрума (Au) и кюстелита (Кю) в Cu–Zn-руде в экзоконтакте дайки микрогаббро. Кюстелит  $\text{AuAg}_3$ ,  $\text{AuAg}_5$  и  $\text{AuAg}_6$  образует тонкие прожилковидные скопления в руде, сложенной сфалеритом и халькопиритом. Месторождение Тарньер.

Simon *et al.*, 1999a; Deditius *et al.*, 2014; Vaughan, Kyin, 2004). Очень высокие содержания “невидимого” золота установлены в игольчатом арсенопирите (Бортников и др., 2012). Высокие содержания рассеянного золота в мышьяковистом пирите установлены методом SIMS в золоторудных месторождениях типа Карлин – вплоть до  $\geq 1$  мас. % (Reich *et al.*, 2005; Simon *et al.*, 1999a; и др.). Во многих работах обращается внимание на положительную корреляцию содержаний As и Au в пирите, однако природа этой связи дискуссионна. Во всех случаях доли Au, свободного и находящегося в решетке сульфидов, если и оцениваются, то весьма приблизительно (Genkin *et al.*, 1998; Deditius *et al.*, 2014). Эти исследования не носят широкий характер, для высокоточного и локального анализа выбираются единичные зерна сульфидов. Надо иметь в виду, что даже в масштабе образца формы

Au могут отличаться. На месторождениях одни и те же рудные минералы участвуют в разных парагенезисах, включены в разные зоны рудных тел. В процессе рудообразования меняются внешние физико-химические параметры; наряду с отложением новых минеральных ассоциаций идет наложение на ранние парагенезисы более поздних; рудное вещество испытывает перекристаллизацию. Кроме того, существуют естественные вариации от месторождения к месторождению. Поэтому можно сказать, что для большинства из них химическое состояние Au в Fe, Fe–As- и Fe–Cu-сульфидах, по большому счету, остается невыясненным или оно может быть описано в самых общих чертах (или по аналогии).

В рудах колчеданных месторождений Au также присутствует как в виде микровключений собственных минералов (фиг. 1), правда, в отличие от

большинства золоторудных месторождений (кроме объектов типа Карлин), чаще всего крайне мелких (1–50 мкм), так и в “невидимой” форме в сульфидах. Вторая форма обычно преобладает, но природа ее остается мало исследованной для колчеданных месторождений на Урале (Петровская, 1973; Prokin, Buslaev, 1999) и за рубежом, где данные по формам и распределению Au в рудах единичны (Garuti, Zaccarini, 2005; Healy, Petruk, 1990; Huston, 2000; Laroque *et al.*, 1995; и др.). Для гигантского месторождения Невес-Корво (Иберийский пояс, см. Gaspar, 2002), так же как и для Урала (Викентьев и др., 2006), установлено обогащение золотом борнитовых руд, однако собственных минералов Au на этом месторождении не установлено. Единичные находки самородного золота описаны на месторождениях Итальянских Альп (Garuti, Zaccarini, 2005).

Исследование с помощью ионного зонда руд с повышенными содержаниями Au месторождений района Нью-Брансуик в Канаде позволило заключить, что главным носителем Au в рудах является мышьяковистый пирит со средним содержанием Au 9.1 ppm (McClenaghan *et al.*, 2004), а по данным LA-ICP-MS для крупнейшего в этом районе (и входящего в тройку крупнейших в мире) месторождения Брансуик № 12 оно составляет 2.6 ppm Au, а в арсенопирите в среднем 1.0 ppm Au (McClenaghan *et al.*, 2009). Собственных минералов благородных металлов в сплошных рудах обнаружено не было.

Во многих работах, касающихся распределения содержаний Au и Ag в колчеданных залежах, рассматриваются уровни их валовых содержаний в рудах, обсуждаются источники вещества и причины разного обогащения руд благородными металлами, однако формы Au не рассматриваются (Hutchinson, 1990; Leistel *et al.*, 1998; Mercier-Langevin *et al.*, 2011; Prokin, Buslaev, 1999 и др.).

Наряду с данными по “связанному” золоту в пирите для золоторудных месторождений появляется все больше данных о присутствии в нем наноразмерных частиц самородного золота (gold nanoparticles) (Cabri *et al.*, 2000b; Ciobanu *et al.*, 2012; Hough *et al.*, 2011; Large *et al.*, 2011; Palenik *et al.*, 2004; и др.).

#### МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ФОРМ ЗОЛОТА В СУЛЬФИДАХ

Существуют два основных ограничения в изучении форм нахождения Au в сульфидных рудах: (1) наличие тонких, микроскопических (~1–10 мкм), субмикроскопических (~0.1–1 мкм) и наноразмерных (1–100 нм) выделений его собственных минералов, что требует применения для их индикации высоколокальных методов; (2) рассеянная, “невидимая” форма золота, как правило, харак-

теризуется крайне низкими уровнями концентрации ( $\leq 20$  ppm Au) в обычных сульфидах руд (пирите, халькопирите, арсенопирите, сфалерите), лишь для единичных типов месторождений золота (особенно Au–Sb, Au–Sb–As  $\pm$  Hg, Au–Te) бывает значительно выше – это подразумевает использование высокочувствительных приборов.

Увеличение степени локальности исследований достигается в настоящее время несколькими путями. Для определения содержаний Au и Ag в микроколичествах наиболее высокая точность и воспроизводимость у метода инструментального нейтронно-активационного анализа (ИНАА); стандартная навеска 50–100 мг, но могут анализироваться пробы до 10 нг (Genkin *et al.*, 1998), что делает возможным изучение распределения содержаний Au в разных генерациях одного сульфида, отобранных в виде монофракций (табл. 2). Именно эти методы наиболее приемлемы для минералогических исследований колчеданных руд. На части колчеданных и особенно на золоторудных месторождениях с крайне неравномерным, в том числе “самородковым” распределением Au, для анализа на благородные металлы более предпочтительным является использование больших навесок (от 1–5 г до 0.5–1 кг). Для их анализа могут быть рекомендованы методы, проводимые с предварительным химическим выделением Au – атомно-абсорбционной и атомно-эмиссионной спектроскопии, а также метод пробирного анализа, которым исследуются максимальные из названных навесок, что делает результаты опробования (особенно с целью экономической оценки) наиболее представительными.

Содержание Au и Ag в индивидуальных зернах рудных минералов и состав их собственных минералов (в зернах >1 мкм) исследуются с помощью рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) (табл. 3). В настоящее время в исследовательские центры поставляются высокоразрешающие (до 10 нм) и довольно чувствительные приборы, относящиеся к восьмому поколению микроанализаторов. Однако концентрационной чувствительности РСМА при рядовом анализе (0.02 мас. % при диаметре пучка 1 мкм) недостаточно для определения Au в сульфидах, поэтому может быть использован прием увеличения экспозиции в точке до 100–200 с, соответственно предел его обнаружения достигает 0.005 мас. %.

Удобен для диагностики минералов (>0.5 мкм) и получения картин их сростаний и микронеоднородностей состава индивидуальных зерен электронный микроскоп с энергодисперсионной приставкой, включая новейшие высоколокальные (1–3 нм) модификации и автоматизированные системы “количественной минералогии” (QemScan и Mineral Liberation Analysis). В то же время для анализа содержаний Au и Ag в обычных

**Таблица 2.** Высокочувствительные физические методы анализа золота (в сульфидах, силикатах)

Метод	Что определяет	Препарат	Разрешение (нм, мкм), навеска (мг)	Предел чувствительности $C_{Au}$ (г/т)
Инструментальный нейтронно-активационный анализ (ИНАА)	Содержание Au и др. элементов (Ag, As, Sb, Te, Se, Hg, Co, Ba, Fe, Zn)	Порошок, зерна	0.1 мг (30 мкм)	0.05
Вторичная ионная масс-спектрометрия (SIMS)	Наличие и равномерность распределения Au по площади образца; наличие включений на глубине до 2 мкм	Аншл. (участок 50–150 мкм)	10 нм (по глубине), локальность 10–30 мкм	0.01–0.1*
Локальный масс-спектрометрический анализ с лазерной абляцией (LA-ICP-MS)	Содержание Au и многих др. элементов в точке ( $\varnothing$ 10–100 мкм) и по профилю до 2 мм длиной	Аншл., запрессовка	10–20 нм	0.005–0.03
Авторадиография $^{195}Au$ (Жмодик и др., 2004)	Наличие и равномерность распределения Au по площади образца	Пластика 2 × 3 см (до 3 × 5 см)	10–100 мкм (до 1 мкм)	0.5–1

Примечание. \* Предел чувствительности в режиме сканирования 100–300 г/т Au.

**Таблица 3.** Спектроскопические методы анализа невысокой чувствительности и электронная микроскопия

Метод	Что определяет	Препарат	Разрешение (мкм), навеска (мг)	Предел чувствительности $C_{Au}$ (г/т)
Рентгеновская абсорбционная спектроскопия в ближней области (XANES, EXAFS)	$Au^0$ или связанное ( $Au^{1+}$ , $Au^{3+}$ ), окружение, межатомные расстояния (XANES) и координация Au	Порошок, зерна	100 мг	100–1000
Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (XPS)	Энергия связи, валентность Au	Порошок, зерна	100 мг	100–1000
Мессбауэровская спектроскопия ( $^{197}Au$ )	Электронное окружение ядер (связанное Au или $Au^0$ )	Порошок, тонкий срез	100 мг	20–50
Рентгеноспектральный микроанализ	Наличие макропримесей в сульфидах, состав минералов Au	Аншл.	1–2 мкм	200 (50*)
Аналитическая электронная микроскопия (SEM + EDS)	Диагностика минералов, состав минералов Au	Аншл., насыпные препараты	0.5–1 мкм	2000–10000
Высокоразрешающая сканирующая электронная микроскопия (HR-SEM + EDS)	Диагностика минералов, состав минералов Au	Аншл., монтированные шлифы	1–3 нм	
Высокоразрешающая просвечивающая электронная микроскопия (HR-TEM + EDS)	Диагностика минералов, состав минералов Au, визуализация наноразмерного золота	Порошок, сверхтонкий срез	1–3 нм	

Примечание. \* При времени счета 100–200 с.

сульфидах аналитическая электронная микроскопия не может быть использована в связи с недостаточной чувствительностью (0.02–0.1 мас. %).

Большую, по сравнению с электронной микроскопией, чувствительность имеет работающая

пока, по сути, в тестовом режиме установка рентгенфлуоресцентной микроскопии (X-ray Fluorescence Microscopy, XFM), снабженная спектральным детектором Maia 384 и интегрированным процессором, позволяющая получать полные данные по всему рентгеновскому спектру (Ryan *et al.*,

Таблица 4. Химические методы анализа форм золота

Метод	Что определяет	Навеска	Предел чувствительности $C_{Au}$ (г/т)
Рациональный (фазовый) анализ	Примерная оценка форм нахождения золота в сульфидах: – свободное золото; – золото в сростках с сульфидами силикатами; – тонкодисперсное (“связанное”, “упорное”) золото	1 кг	0.1–0.5
Термохимический метод*	Содержание золота в ионной форме	5–10 г	0.2–0.5
Разложение сульфидной матрицы в расплаве КОН с последующим промыванием на атомных фильтрах*	Наличие самородного Au, размер и морфология его выделений	5–10 г	1–5

\* Разработка ИГЕМ РАН (Кринов и др., 2007).

2013; Fisher *et al.*, 2014). Синхротронная установка с шагом до 1–2 мкм проводит детальное сканирование площади шлифа или части большого образца в несколько квадратных сантиметров (за 6–8 часов до 20 см<sup>2</sup>), но в отличие от других чувствительных методов (SIMS, LA-ICP-MS) картирование идет без нарушения его поверхности (недеструктивный метод), а также собираются данные по химическому состоянию (XANES) элементов. Рентгенфлуоресцентный анализ идет в реальном времени с выявлением тончайших деталей и получением изображения в пределах 100 мегапикселей.

Наиболее перспективным аналитическим методом для определения микропримесей (включая Au) в сульфидах является высокочувствительный метод масс-спектрометрического анализа с лазерной абляцией (LA-ICP-MS). Этот метод – локальный (диаметр пучка лазера 10–100 мкм) и высокочувствительный (см. табл. 2). Он позволяет в одной и той же точке анализировать до 40 химических элементов, поэтому по комплексу элементов можно оценить состав включений редких минералов в сульфидах и уверенно определить в составе последних наличие широкого круга ценных элементов-примесей (Cook *et al.*, 2009; Maslennikov *et al.*, 2009; Danyushevsky *et al.*, 2011; Wagner *et al.*, 2007).

Для выявления в рудах собственных минералов благородных металлов хорошо зарекомендовал себя прием выделения ультратяжелых фракций из крупных проб (0.5–1 кг), в которых предварительным анализом были установлены повышенные содержания Au (Викентьев и др., 2006). Проводится разделение обесшламленных проб с помощью электромагнитных сепараторов и в тяжелых жидкостях: после отмывки в воде и бромформе гранулометрических фракций +0.06...–0.1 и –0.06 мм полученный ультратяжелый концентрат идет на изготовление монтированных шлифов и насып-

ных препаратов для исследования на микроанализаторах.

Для примерной оценки возможных форм нахождения Au в сульфидах используются данные рационального (фазового) анализа (Лодейщиков, 1999), обычно применяемого в отечественной практике оценки технологических свойств золотосодержащих руд и в настоящее время в полноформатном варианте выполняемого лишь единичными лабораториями страны для представительных навесок (1 кг) из технологических проб руд (табл. 4). В основе методики лежит различная химическая устойчивость форм Au при растворении включающих его сульфидов и силикатов. Относительно крупное свободное золото извлекается из руды амальгамацией, мелкое самородное золото в тонких сростках с сульфидами – цианированием, тонкодисперсное (вероятно, в основном структурно-связанное) Au в сульфидах – извлекается цианированием после разложения нерастворенного цианидом остатка в азотной кислоте (“упорное” золото). Такой метод имеет естественные ограничения, обусловленные тем, что степень химической экстракции Au определяется не только его минеральной формой и крупностью, но и разной доступностью субмикроскопических выделений минералов Au для контакта с химическим реагентом, зависящей от наличия микронеоднородностей (пор, микротрещин, дефектов кристаллической решетки минерала-хозяина) в структуре вмещающих минералов.

Формы нахождения Au в сульфидных рудах, в том числе наличие структурно-связанного золота, могут быть установлены с помощью ряда новейших физических методов. Большинству месторождений свойственен примесный характер концентрирования Au в главных рудообразующих минералах – пирите, халькопирите, сфалерите и обычно второстепенных борните, теннан-

тите, галените. В этих минералах концентрация Au варьирует от 0.1 до 10–200 ppm, редко более (Cook, Chrystoulis, 1990). Это не позволяет применить традиционные структурные методы исследований (рентгеновская дифракция, инфракрасная спектроскопия и др.). Тонкие физические методы, ориентированные на определение химического состава минерального вещества, в первую очередь широко распространённые микрорентгеноспектральные (в том числе рентгенофлуоресцентный анализ на синхротронном излучении в сочетании с инструментальным нейтронно-активационным анализом), а также вторичная ионная масс-спектрометрия (SIMS) не позволяют провести индикацию состояния Au в матрице сульфидов, кроме оценки равномерности его распределения и, в случае SIMS, выявления включений самородного золота размером порядка 2–10 мкм (вплоть до 2 нм). В работах, которые являются немногочисленными, в основном используются, с одной стороны, метод SIMS с концентрационной чувствительностью, на три порядка превышающей таковую рентгеновских микроанализаторов (0.1–0.01 ppm Au) (Бортников и др., 2003; Barker *et al.*, 2009; Cabri *et al.*, 2000a; Chouinard *et al.*, 2005; Palenik *et al.*, 2004; Reich *et al.*, 2005), и, с другой стороны – мессбауэровская спектроскопия ( $^{197}\text{Au}$ ), позволяющая различить Au, входящее в структуру сульфидов, и свободное золото в виде микровключений (Arehart *et al.*, 1993; Genkin *et al.*, 1998; Kozerenko *et al.*, 2001; Li *et al.*, 1995; Wagner *et al.*, 1986). Мессбауэровская спектроскопия в состоянии оценить валентное состояние Au (или присутствие его самородной формы) при концентрациях его в сульфидах 0.05–0.1 мас. % и выше (что встречается крайне редко). Из спектроскопических методов исследования состояния Au в сульфидах наиболее информативными оказались рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (XPS) и рентгеновская спектроскопия в ближней области рентгеновского поглощения (XANES). Они с той или иной степенью уверенности позволяют определять форму нахождения Au, прежде всего – степень окисления (Таусон и др., 2011; Fleet, Mumin, 1997; Maddox *et al.*, 1998). Кроме того, исследования методом XANES выявляют ближайших соседей атомов Au и межатомные расстояния, а наблюдения тонких структур у края поглощения (EXAFS) – еще и координату Au (Cabri *et al.*, 2000b; Nature's Nanostructures, 2012; Simon *et al.*, 1999b).

Для оценки реальной доли легко извлекаемого Au (относительно крупные, “видимые” частички самородного золота) по отношению к тонкодисперсному, “невидимому” был предложен *термохимический метод* определения ионной формы Au в сульфидных рудах, включающий сульфатизирующий обжиг пробы при 450–550°C (Винокуров и др., 2010). Выяснилось, что доля ионного

золота (изоморфная примесь Au в основных сульфидных, а также в виде Au–Ag-теллуридов и др. соединений) варьирует от 1 до 69% в изученных рудах и от 5 до 38% в пробах из продуктов их обогащения. Минимальная доля ионного золота (1% от валового содержания) в динамометаморфизованном Гайском месторождении согласуется с данными о резко преобладающей здесь самородной форме нахождения Au (Викентьев и др., 2006). Рост доли ионного золота в рудах отвечает увеличению содержания Cu и уменьшению степени их метаморфизма. Также было выяснено, что для отдельно взятых месторождений доля ионного золота существенно больше в Cu-рудах по сравнению с Cu–Zn-рудами и в медных концентратах в 2–3 раза выше, чем в цинковых. Этот метод, среди прочих, использован и в настоящей работе.

С помощью методов растровой (сканирующей) и просвечивающей электронной микроскопии (СЭМ и ПЭМ), рентгеноспектрального микроанализа, инструментального нейтронно-активационного анализа мономинеральных фракций сульфидов, метода масс-спектрометрического анализа с лазерной абляцией (LA-ICP-MS) зерен сульфидов получены данные по содержаниям благородных металлов и установлены формы нахождения Au и Ag в сульфидных рудах месторождений Южного (Учалинское) и Северного (Галкинское) Урала. Пробоподготовка и условия нейтронно-активационного анализа описаны в (Бортников и др., 2003). Анализ химического состава сульфидов методом LA-ICP-MS выполнялся на приборах Agilent  $\times 7700$  и Лазер M-50 resolution Excimer (193 nm) ArF в лаборатории LabMaTer в университете Квебека (Université du Québec à Chicoutimi); использованные стандарты: (1) домашний стандарт mss5; (2) стандарт Laflamme университета Ньюфаундленда; (3) синтетические хизлеудит (Ni-blank) и халькопирит (Cu-blank) для коррекции интерференций.

Использованные в работе *электронно-микроскопические исследования* выполнены в двух вариантах: (1) на сканирующих электронных микроскопах с микрозондовой (энергодисперсионной) приставкой (такой подход именуют аналитической электронной микроскопией, АЭМ): JSM-5610LV с ЭДС JED-2300 (аналитики А.В. Мохов, О.А. Дойникова и Н.В. Трубкин, ИГЕМ РАН) и BS-301 (аналитик В.Т. Дубинчук, ВИМС); (2) с помощью просвечивающего электронного микроскопа BS-540, Тесnai-12 с микродифракционной идентификацией частиц (аналитик В.Т. Дубинчук, ВИМС). Изображения, полученные на сканирующем электронном микроскопе в отраженных электронах (BSE), отображают контраст в зависимости от среднего атомного номера элемента: с увеличением среднего атомного номера исследуемого минерала доля отраженных электронов увеличивается и изображение становится более ярким.

Препараты для исследования в ПЭМ готовились как в виде суспензии, так и в виде реплик с извлечением. Для приготовления суспензии выбиралось небольшое количество вещества образца, предварительно просмотренное под световым микроскопом, и истиралось в агатовой ступке. Истертое вещество помещалось в пробирку и дополнительно обрабатывалось в ультразвуковом диспергаторе. Диспергированное вещество затем разгонялось в электрическом поле, после чего наносилось на поддерживающую пленку и исследовалось на просвечивающем электронном микроскопе.

Для приготовления реплик отобранные под бинокулярной лупой зерна пирита помещались на разогретую поверхность кусочков пластмассы и запрессовывались в ней. После остывания пластмассы на ее поверхность и поверхность закрепленных зерен наносилась угольная пленка. Пленка от поверхности отделялась обычным путем с помощью желатина. Зерна, недостаточно прочно удержанные пластмассой и извлеченные на реплику, удалялись иголкой. Отмытые от желатина реплики исследовались на просвечивающем электронном микроскопе. Для получения реплик со свежих сколов зерен пирита его наиболее крупные зерна раскалывались под прессом. После чего проводилось закрепление сколов под световым микроскопом в разогретую пластмассу. После закрепления изготавливались реплики аналогично описанной процедуре.

### “НЕВИДИМОЕ” ЗОЛОТО В СЛАБО МЕТАМОРФИЗОВАННЫХ КОЛЧЕДАННЫХ РУДАХ

В связи с тем, что ранее была установлена обратная корреляция степени метаморфизма колчеданных руд и доли в них рассеянной (“невидимой”) формы золота (Викентьев и др., 2006), для настоящего исследования были выбраны неметаморфизованное Галкинское месторождение и слабо метаморфизованное Учалинское.

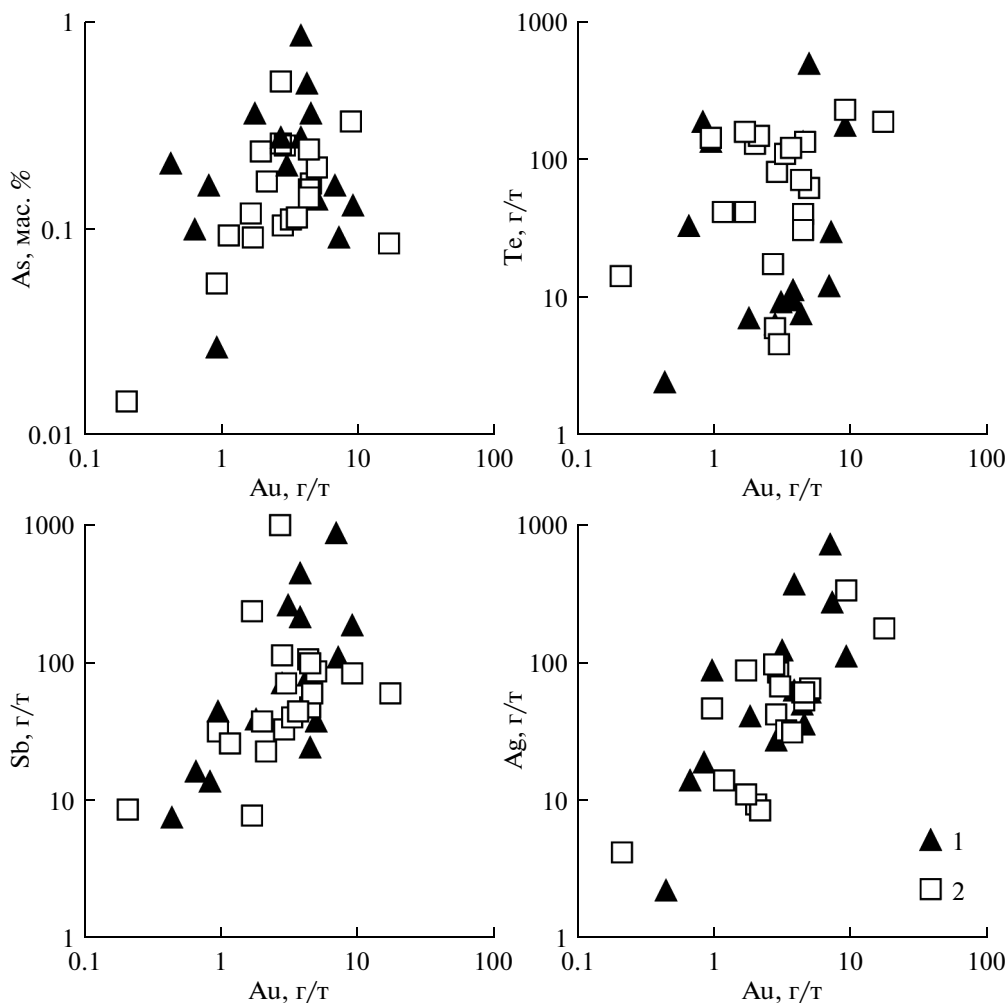
Новое *Галкинское* месторождение (Викентьев и др., 2010) локализовано в западном борту Тагильского прогиба и находится в 20 км к юго-востоку от давно известного Валенторского месторождения (Prokin, Buslaev, 1999). В его пределах наиболее крупное рудное тело (2000 × 350 м) залегает под экраном слабоизмененных массивных, брекчиевидных и вторично-полосчатых фельзитов. Содержания в руде Au до 8 г/т, Ag до 370 г/т. Густо-вкрапленные до сплошных колчеданные (пирит-сфалеритовые) руды в виде маломощных (до 1 м) линз залегают в прослоях осадочных тонкообломочных углеродсодержащих пород, фиксирующих перерыв в вулканической деятельности. Для широко развитых на месторождении прожилково-вкрапленных и прожилковых (штокрывковых) руд вмещающими породами являются

иллит/сметит-серицит-кварцевые метасоматиты и каолинит-содержащие аргиллизиты, развитые по мелкообломочному цементу вулканических брекчий и брекчиевидных пород. Особенностью руд месторождения является их существенно цинковый характер и резкое преобладание прожилково-вкрапленных (5–20 об. % сульфидов) разностей над “сплошными” (которые составляют в общем балансе массы руды не более 20%). Поэтому в целом характер рудной минерализации может быть описан как малосульфидный, что несвойственно большинству колчеданных месторождений). Для “сплошных” руд месторождения обычны брекчиевидная и пятнистая текстуры. Руды с такими текстурами состоят из угловатых и чаще изометричных изолированных обособлений (5–40 мм) сфалерит-пиритового, реже халькопирит-пиритового или халькопирит-сфалерит-пиритового состава, погруженных в мелкокристаллический сфалерит-пиритовый агрегат с резкими (брекчиевидная текстура) и постепенными (пятнистая текстура) границами обломков. Параллельно-слоистая и градиционно-слоистая текстуры местами проявлены в сфалерит-пиритовых ритмитах и серноколчеданных (с убогой сфалеритовой и халькопиритовой минерализацией) рудах.

С учетом данных по флюидным включениям и степени упорядоченности структуры слоистых силикатов (по данным рентгеноструктурного анализа, Викентьев и др., 2010), отложение гидротермально-метасоматических ассоциаций и сопряженной с ним золотоносной сульфидной минерализации происходило в поздние стадии процессов синвулканического преобразования пород при температуре 220–110°C. Руды практически не затронуты региональным метаморфизмом. С этим связаны широкое развитие колломорфных текстур и тонкозернистых структур руд, наличие тесных взаимопрорастаний рудных минералов (пирит, сфалерит, халькопирит, теннантит, галенит, сульфосоли серебра, Au–Ag-сплавы и Au–Ag-сульфиды) (Викентьев и др., 2010).

В валовых пробах руд месторождения содержание Au обнаруживает значимую положительную корреляцию (в порядке снижения связи) с Ag, Sb, Pb, Zn, As, Cu и Te, а серебро – с Sb (0.97), Pb, Au, As, Zn. Все эти элементы входят в состав минералов позднего золото-полиметаллического парагенезиса (сфалерит, галенит, теннантит, сульфосоли серебра, Au–Ag-минералы). Кроме того, Au, по всей вероятности, входит в состав не только собственных минералов, но, хотя и в меньшей степени, всех прочих; прежде всего это относится к сульфосолям.

Особенностью пирита Галкинское месторождения является повышенное содержание в нем As (ИНАА – 0.027–0.878 мас. %, LA-ICP-MS – 0.09–1.54 мас. %) и Sb (ИНАА – 7–873 ppm, LA-ICP-MS –



**Фиг. 2.** Соотношение золота с As, Te, Sb и Ag в пирите Галкинского и Учалинского месторождений, по данным инструментального нейтронно-активационного анализа малых навесок минерала (10–50 мг). 1 – Галкинское; 2 – Учалинское.

45–1047 ppm). С содержанием сурьмы прямо коррелирует концентрация в пирите Au (ИНАА – 0.44–9.59 ppm, LA-ICP-MS – 0.31–5.29 ppm); Au также связано прямой зависимостью с Te (ИНАА – 2.4–453.9 ppm, LA-ICP-MS – 1–331 ppm,) и Ag (ИНАА – 2.15–711.7 ppm, LA-ICP-MS – 21–188 ppm) (фиг. 2).

Наблюдаемые для пирита Галкинского месторождения положительные корреляции (кроме перечисленных, также с Zn, Cd и Hg) и отрицательная – только с Fe, могут указывать на наличие в составе пирита не столько структурно-связанного золота, сколько Au в составе мельчайших обособлений (скорее всего, нанокластеров или наноразмерных включений) Au–Ag-содержащих фаз, близких по составу к Zn-тетраэдриту или антимонидам серебра. В то же время нельзя исключить наличие в пирите содержащих Au наноразмерных доменов пирита, с дефектной кристаллической

структурой (вследствие сильного обогащения сурьмой и мышьяком).

При отборе мономинеральных фракций пирита и сфалерита (для ИНАА) мы столкнулись с трудностью отделения их друг от друга и от некоторых других второстепенных минералов руд из-за наличия тонких взаимопрорастаний, поэтому результаты по микропримесям в сульфидах, кроме отсортированных относительно чистых пирита и сфалерита, содержат данные для проб “загрязненных” монофракций (средняя колонка в табл. 5). Обращает на себя внимание, что последнее (графа “пирит + сфалерит”) заметно более богаты Au (медианное среднее 4.09 ppm) по сравнению с “чистыми” пиритом (1.8 ppm) и сфалеритом (2.29 ppm), а также сурьмой (236 ppm против 37 и 187) и мышьяком (0.28 мас. % против 0.16 и 0.06); в то же время они беднее теллурием и кобальтом. Является естественной резкая обогащенность сфалерита кадмием, но удивительна –

**Таблица 5.** Химический состав (все в г/т, As, Zn и Fe в мас. %) сульфидов Галкинского месторождения по данным инструментального нейтронно-активационного анализа мономинеральных фракций

Элемент	Пирит (9, ИНАА)				Пирит + сфалерит (8, ИНАА)				Сфалерит (8, ИНАА)			
	min	max	среднее	медиана	min	max	среднее	медиана	min	max	среднее	медиана
Au	0.44	7.25	3.16	1.80	2.81	9.59	5.29	4.09	0.02	31.91	8.25	2.29
Ag	2.15	711.7	137.3	39.9	27.1	364.1	136.7	115.75	<10	659.0	199.85	160.8
Te	2.4	454	107	31.9	6.40	163.2	28.3	9.15	14.7	257.5	48.65	19.5
Se	0.5	43.3	15.3	7.0	1.60	7.70	3.56	3.10	<20	<20	<20	<20
Sb	7.4	873	129	37.1	69.9	451.0	246.3	236.1	<0.6	1587	365.0	186.75
Co	0.1	1.5	0.72	0.59	<0.1	3.52	0.85	0.10	0.18	1.93	0.50	0.28
Hg	<0.5	2.70	0.71	0.05	<0.5	5.54	0.69	0.05	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
Cd	1.5	192.7	59.6	34.05	155.4	493.2	281.6	269.9	411.3	1669	829.9	771.4
As, %	0.027	0.370	0.18	0.16	0.131	0.878	0.35	0.28	<0.001	0.543	0.115	0.056
Zn, %	0.18	7.99	2.80	1.32	9.61	22.48	16.23	15.68	36.67	56.97	46.76	46.82
Fe, %	36.50	45.23	40.93	40.47	13.36	34.14	22.44	22.34	0.84	11.71	5.71	4.64

серебром (медиана 161 ppm) – по сравнению с чистыми (40 ppm) и “грязными” (116 ppm) фракциями пирита. Отметим, что почти синхронный рост Sb (до 0.02–0.16 мас. %), As (до 0.03–0.54 мас. %) и Ag (до 200–670 ppm) в анализах сфалерита коррелирует с частой встречаемостью в аншлифах его тесных взаимных прорастаний с блеклой рудой.

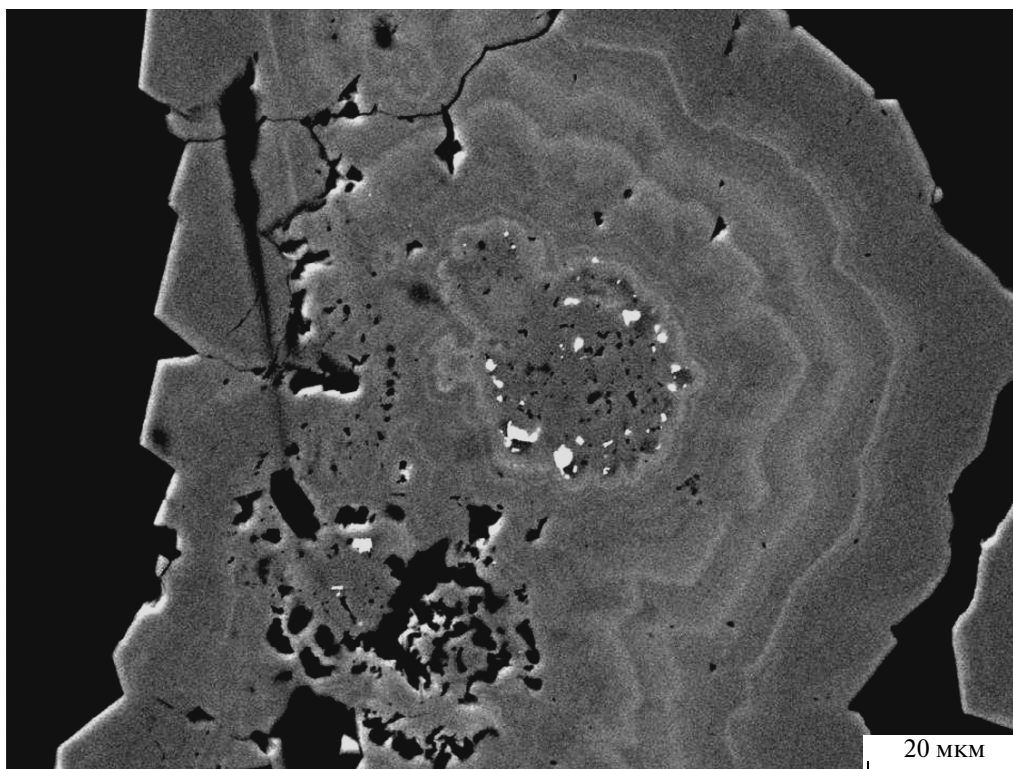
Исследование на СЭМ выявило наличие в пирите Галкинского месторождения тонкой ростовой зональности (фиг. 3). Анализ пирита, как рядовой, так и с большим временем счета (400–500 с) выявил наличие в нем зон, обогащенных (мас. %) As (1.4–4.32), Sb (0.25–0.57), Cu (0.12–0.72) и Ag (0.09–0.11) (табл. 6), а также, по всей вероятности, и Au. Последнее можно прогнозировать, исходя из наличия высокой положительной корреляции содержаний Au в монофракциях пирита (по данным ИНАА) с Ag и Sb.

Основной формой нахождения *золота* в рудах этого месторождения является самородное золото (сплавы Au–Ag), присутствующее в виде микронных (чаще всего 20–80 мкм, пробностью около 640–700, фиг. 4) и субмикронных (десятые доли микрона) выделений, ассоциирующих с сульфидами (сфалерит, пирит), реже силикатами и углеродистым веществом.

Доля Au, входящего в структуру сульфидов, незначительна (<10% от валового Au), поскольку для проб руды доля ионного золота лишь 6–9% и для проб сульфидных концентратов – 1–4% от валового Au (табл. 7). Вероятно, это обусловлено, в том числе, резким преобладанием среди руд месторождения прожилково-вкрапленных разностей и их малосульфидным характером. Надо заметить, что повышение содержания Au в руде со-

провождается ростом S, Cu, Zn и Fe в тех же пробах, тогда как для значений доли “свободного” золота (в % от валового Au) – картина обратная. Наряду с антикорреляцией последнего параметра с S, Cu, Zn и Fe, он положительно коррелирует с Ag, что может отражать присутствие в руде Au–Ag-минералов, а также – с SiO<sub>2</sub> и K<sub>2</sub>O (связь отложения этого золота с окварцеванием и развитием белых слюд). В то же время доля “связанного” золота в сульфидах имеет наиболее высокую корреляцию с As (вхождение Au в мышьяковистый пирит, сульфоарсениды), несколько меньшую – с концентрацией в руде Pb (“невидимое” золото в галените, Au в составе сульфосолей поздних серебро-полиметаллических “микрорагнетизисов” с галенитом).

По данным рациональных анализов ЗАО “Полиметалл Инжиниринг” для тех же технологических проб руд Галкинского месторождения ГЛ-1, ГЛ-2 и ГЛ-3 (см. табл. 7), преобладающая доля Au (52–55%) заключена в сульфидах в тонкодисперсной форме, доля свободного (извлекаемого цианированием) золота 25–40%. В полученных из пробы ГЛ-1 полиметаллических концентратах, где ниже содержание пирита и выше сфалерита и халькопирита, чем в первичной руде (проба ГЛ-1-30 в табл. 7), “свободное” золото составляет 30–60% (% от валового содержания). Подчеркнем, что повышение содержания Au в отдельных концентратах сопровождается заметным ростом Ag, Pb, As и в несколько меньшей степени – Fe и Sb, что отражает важную роль как концентратора золота минеральных ассоциаций с участием мышьяковистого пирита, блеклой руды (и других сульфосолей) и арсенопирита, а также присутствие в них Au–Ag-минералов.



**Фиг 3.** Пирит, обрастающий фрамбоиды, характеризуется правильной ростовой зональностью, подчеркиваемой зонами пирита со светлым тоном в BSE, что отражает повышенные содержания в нем As, Sb, Cu и Ag. Контуры бывшего фрамбоида, служившего “затравкой” при кристаллизации пирита-2, подчеркиваются мелкими точечными выделениями галенита, образовавшегося в результате собирательной перекристаллизации. Галкинское месторождение, обр. 336/105.5. Изображение в обратно-рассеянных электронах (BSE).

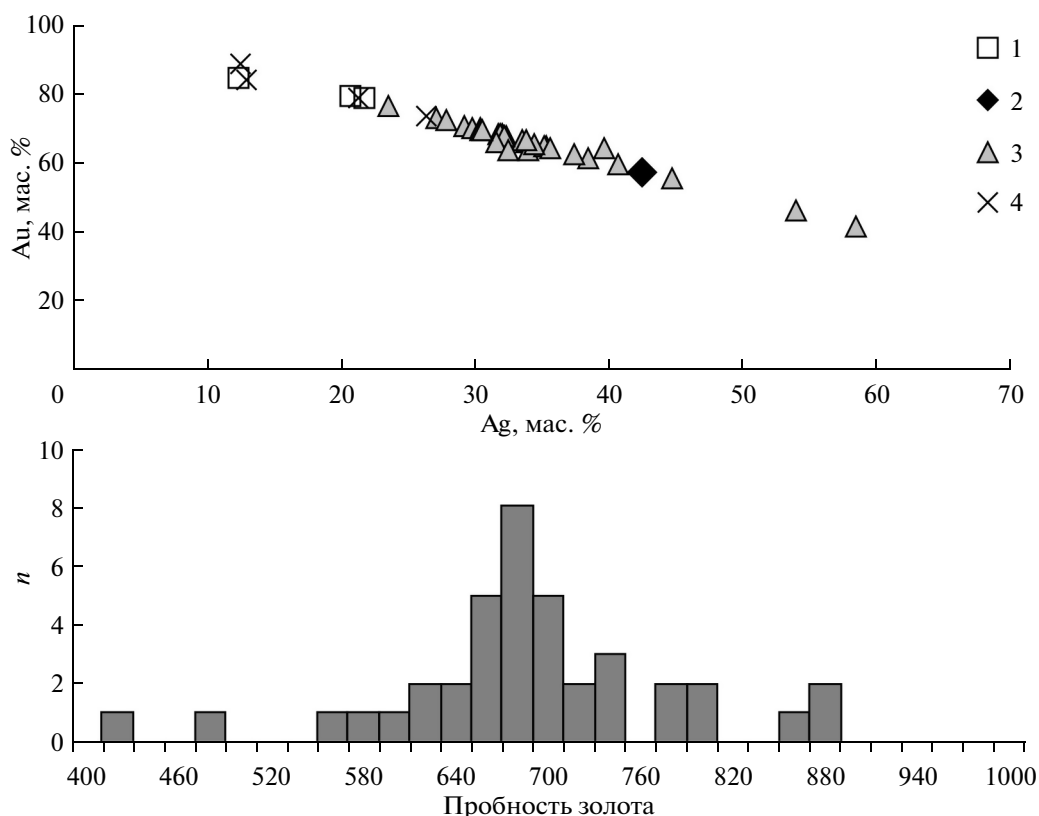
Сопоставление этих данных с полученными нами результатами (см. табл. 7) показывает, что, несмотря на отсутствие в рудах существенной доли химически связанного в сульфиды (ионного) золота, оно плохо извлекается из руды цианированием. Это свидетельствует о весьма тонкозернистом или тонкодисперсном характере выделения самородного золота в сульфидах руд. Надо также принять во внимание, что по крайней мере часть из этого небольшого количества ионного золота (для руд и концентратов от 1 до 9% от валового количества Au) присутствует в виде установленных нами сульфидов Au и Ag (петровскит, ютенбогаардит), а также курилита. Исходя из этих данных можно заключить, что структурно-связанное золото для главных сульфидов месторождения (пирит и сфалерит) не характерно и может быть оценено в первые проценты от валового Au.

Главными формами **серебра** являются блеклая руда (теннантит с 0.4–1.1 мас. % Ag, теннантит-тетраэдрит с 1.2–3.3 мас. % Ag), подчиненными – серебросодержащий (7.4–9.6 мас. % Ag) тетраэдрит, сульфоантимониды (пираргирит, фрейбергит, стефанит, полибазит, пиростильпнит, аргентотетраэдрит) и сульфоарсениды (пирсеит, прустит), электрум, кюстелит, акантит, самородное

серебро; в составе минералов концентрация серебра в этом ряду резко растет, но распространенность их, наоборот, заметно падает. Наиболее тесно, в виде мелких (до первых десятков мкм) включений и прожилковидных гнезд (поздние “микрораггенезисы”), сульфосоли серебра ассоциируют со сфалеритом, реже с халькопиритом и пиритом. Существенная часть серебра также находится в виде изоморфной примеси в пирите и сфалерите – основных рудных минералах.

**Учалинское** месторождение – весьма крупное, из 120 млн т его руд со средним соотношением  $Cu : Zn : Pb = 1 : 3.46 : 0.14$  и суммой  $Cu + Zn \sim 5$  мас. % к настоящему времени отработаны примерно 80%. Исследованы руды Главного рудного тела, сложенного массивными колчеданными рудами (Петровская, Касьянов, 1960). Концентрация Au в рудах месторождения составляет порядка 1.4 г/т, участками достигая 3–4 г/т, а в отдельных штучных пробах – до 6–20 г/т (Викентьев и др., 2006). Содержание Ag в рудах 8–30 г/т (до 100 г/т).

В валовых пробах руд месторождения содержание Au обнаруживает значимую положительную корреляцию (в порядке снижения связи) с Te, существенно ниже с Ag, Zn и Hg, а серебро – с



**Фиг. 4.** Состав самородного золота Галкинского месторождения.

1 – первичные Cu–Zn-колчеданные руды (Гл-4); 2 – первичные руды из зон аргиллизации (Гл-2); 3 – первичные прожилково-вкрапленные бедные цинковые руды (Гл-1); 4 – первичные прожилково-вкрапленные цинковые руды, образец 411/129.

Sb, As, Zn, Au и Hg. Все эти элементы, так же как и на Галкинском месторождении, входят в состав минералов позднего золото-полиметаллического парагенезиса: сфалерит, теннантит, сульфосоли серебра, самородное золото, Au–Ag-сульфиды и теллуриды. Кроме того, Au, по всей вероятности, входит в состав сульфосолей и теллуридов Ag, Hg и Bi (последний в валовых пробах не определялся).

В рудах основная часть Au и Ag находится в *рассеянном виде* в сульфидах – сфалерите, пирите и халькопирите: по данным нейтронно-активационного анализа мономинеральных проб, в пирите содержание Au варьирует от 0.2 до 17.1 ppm, в среднем (медианное среднее) составляя 2.8 ppm Au, и серебра от 4 до 326 ppm (в среднем 59 ppm) (см. фиг. 2, табл. 8), в халькопирите – порядка 0.1 ppm Au (от 0.04 до 0.15 ppm) и 4–5 ppm Ag (<2–5.7 ppm), в блеклой руде (Fe-теннантите) – <0.5 ppm Au и порядка 3000 ppm Ag. По данным анализа методом LA-ICP-MS (Vikentyev *et al.*, 2014), в пирите содержание Au варьирует от <0.1 до 29.4 ppm, в среднем (медианное среднее) – 1.51 ppm Au ( $\approx C_{Au}$  в руде), и серебра от 0.01 до 281 ppm (в среднем 6.8 ppm); содержания в сфалерите (табл. 8) порядка 1 ppm Au (от 0.56 до 1.78 ppm) и

10 ppm Ag (6–20 ppm). Рост содержания в сфалерите Au соответствует увеличению Ag, Te, Co, As, Sb, Ni, Fe, причем по всем элементам-примесям рост составляет 2–4 раза, а по Te и Co – почти на порядок.

При сравнении результатов анализа мономинеральных фракций пирита методом ИНАА (см. фиг. 2) и его анализа методом LA-ICP-MS мы, так же, как и в случае с Галкинским месторождением, столкнулись с обогащением Au, As, Sb и др. микроэлементами “загрязненного” пирита, что выражено в наличии в результатах его анализа процентных содержаний Zn (сфалерит), Pb (галенит) и Ba (барит). На фиг. 5 показаны содержания микроэлементов (Au, Ag, As, Sb и Te) в пробах пирита разной степени чистоты. Причем в “чистом” пирите выявлены более низкие концентрации Au (до 14.2 ppm, медиана 0.96 ppm) и элементов, характерных не только для вероятных примесных сфалерита (Cd, Zn) и барита (Ba), но и обычных для пирита As (до 0.54 мас. %, медианное среднее 0.07 мас. %), Co (до 518 ppm, медиана 37 ppm), Sb (до 240 ppm, медиана 26 ppm), Te (до 0.25 мас. %, медиана 82 ppm), и только Se показал более высокие содержания (до 511 ppm, медиана 103 ppm).

**Таблица 6.** Химический состав (мас. %) пирита Галкинского месторождения по данным микроанализа (АЭМ)

№ обр.	Минерал	точка	T*, c	Ag	Cu	Zn	Fe	Co	Ni	Sb	As	S	Сумма
336-105.5	Пирит	2	400				46.47	0.29	0.09	0.45	1.55	51.06	99.91
	То же	3_2					46.54	0.46	0.19		0.79	51.82	99.8
	»	7_2					46.49	0.26	0.2		2.42	50.38	99.75
	»	7_3					46.54				3.03	50.32	99.89
	Пирит зонал.	9_1			2.87		44.0				2.6	50.32	99.79
	Пирит	9_3					45.32				3.97	49.74	99.03
	Пирит (рядом)	9_5	500			0.16	46.05	0.12		0.32	2.96	50.38	99.99
	Пирит	9_4				0.32	45.21	0.15			4.18	50.15	100.01
	Пирит (рядом)	9_6	500	0.09	0.2		45.6			0.25	3.57	50.27	99.98
	Пирит зонал.	10_1	500			0.19	47.17				0.74	51.81	99.91
	Пирит св. зона	10_3	500	0.11			46.31	0.18		0.57	2.54	50.29	100.0
	То же	11					45.15				4.32	49.31	98.78
375-22a	Пирит	1_2			1.15		46.94					52.25	100.34
	То же	2_2			1.38	1.13	45.87		0.16		0.21	50.99	99.74
	»	2_3			0.72		46.01				0.25	51.41	98.39
375-16.6	Пирит	2_3					47.51	0.28	0.14			51.76	99.69
	То же	4_3					46.79	0.16		0.38	0.42	52.24	99.99
	»	16_4			0.76		46.85					52.02	99.63
	»	6_1					47.7	0.23	0.16		0.4	52.09	100.58
	Пирит (рядом)	6_3	400			0.27	46.85	0.16			0.75	51.9	99.93
375-16.6	Марказит	6_2					46.96	0.21	0.17		0.3	51.68	99.32
	Марказит (рядом)	6_4	400			0.28	47.36	0.23				51.8	99.67
	Марказит	7_1	400		0.71	0.62	45.56		0.09		1.59	51.16	99.73

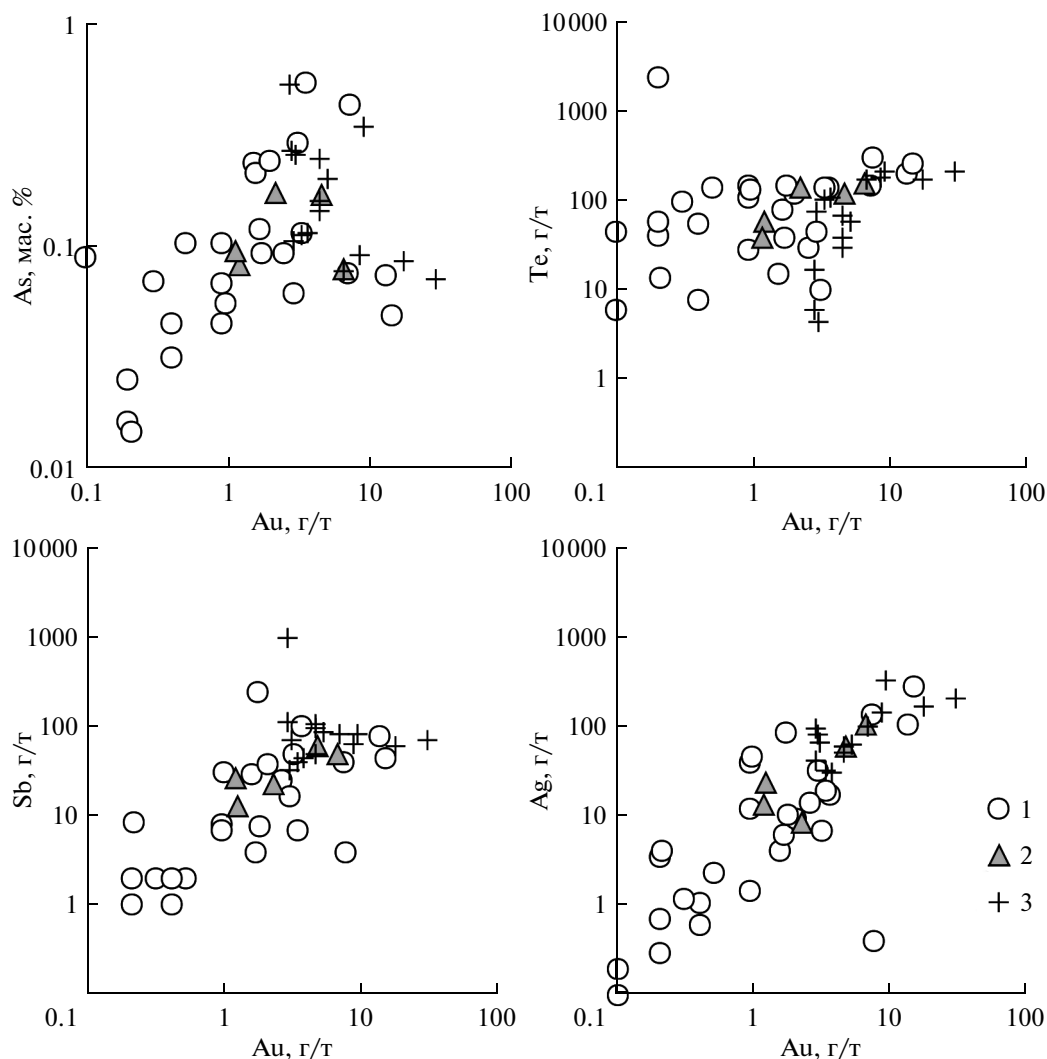
Примечание. \* Время экспозиции, при рядовом анализе – 100 с.

**Таблица 7.** Химический состав и содержание ионного золота в пробах руд и флотационных концентратов

№ пробы	Характеристика проб	Содержание Au, г/т		Доля ионного Au, %	Содержание по данным РФА, мас. %				
		пробирный	ИНАА		Zn	Cu	Pb	Fe	S
Учалинское месторождение									
УТ-239а	Cu–Zn-руда	1.9	2.2	38	4.4	1.0	0.2	36.7	31.3
УТ-239б	Хвосты флотации	Не опр.	1.8	22	0.3	0.2	0.1	37.7	29.6
УТ-239г	Пирит-Zn концентрат	То же	2.5	16	10.8	1.0	0.6	43.2	42.9
УТ-239е	Cu концентрат	»	1.8	38	2.8	20.6	1.2	35.6	36.5
УТ-239ж	Zn концентрат	»	1.7	23	44.9	0.5	0.1	14.2	37.5
Галкинское месторождение									
ГЛ-1	Zn-руда	1.1	н.д.	6	0.4	0.05	0.11	3.5	3.8
ГЛ-2	То же	1.2	н.д.	7	0.64	0.09	0.27	4.1	3.5
ГЛ-4	Cu–Zn-руда	1.3	1.5	9	5.0	0.55	0.11	5.1	7.7
ГЛ-1-30	Пирит-Zn концентрат	7.3	9.1	1	5.0	0.68	1.2	28.6	33.1
ГЛ-2-17	То же	4.2	5.7	4	2.7	0.32	0.82	14.1	13.5
ГЛ-4-34	»	2.7	4.2	4	15.6	2.6	0.5	17.6	37.3

Примечание. ГЛ-1 – первичные прожилково-вкрапленные руды; ГЛ-2 – первичные прожилково-вкрапленные руды из зон аргиллизации; ГЛ-4 – первичные линзовидно-полосчатые колчеданные руды.

РФА – рентген-флуоресцентный анализ.



**Фиг. 5.** Соотношение золота с As, Te, Sb и Ag в пирите Учалинского месторождения, по данным инструментального нейтронно-активационного анализа малых навесок минерала (10–50 мг) и результатов определения состава методом LA-ICP-MS. 1 – “чистый” пирит (Zn, Pb, Ba < 1 мас. %); 2, 3 – “загрязненный” пирит с примесями Zn, Pb, Ba от 1 до 3 мас. % (2) и Zn, Pb, Ba > 3 мас. %.

Пробы “загрязненного” пирита (2 и 3 на фиг. 5) обогащены всеми микроэлементами, кроме селена (до 870 ppm, медианное среднее 45 ppm): As (до 0.52 мас. %, медиана 0.13 мас. %), Co (до 178 ppm, медиана 67 ppm), Sb (до 990 ppm, медиана 62 ppm), Te (до 0.02 мас. %, медиана 91 ppm) и Au (до 29.4 ppm, медиана 4.42 ppm). Наблюдаемое обогащение вряд ли случайно и не может быть объяснено просто механическим загрязнением пирита сфалеритом и другими “макроминералами”.

Важными концентраторами Au и Ag в рудах месторождения являются самородное золото, сульфиды (петровскаит, ютенбогаардит, аргентит), теллуриды (гессит, алтаит, эмпрессит, калаверит, теллурувисмутит, колорадоит) и сульфосоли серебра (Ag-теннантит-тетраэдрит и Ag-тетраэдрит с 7–8 мас. % Ag, пирсеит). По всей

вероятности, сульфоарсениды и сульфоантимониды в своем составе, кроме серебра, несут и примесь Au – исходя из тесного геохимического родства Au и Ag и высокой корреляции Au в руде с элементами, преимущественно (Ag, Hg) или зачастую (Zn, Te), входящими в состав этих минералов.

**Самородное золото** в аншлифах встречается крайне редко: золотишки обычно представлены низкопробными зернами размером от 5 до 30 мкм, их состав соответствует сплавам от  $Au_{0.69}Ag_{0.31}$  до  $Au_{0.34}Ag_{0.59}Hg_{0.1}$ . В сростании с галенитом наряду с относительно высокопробным золотом ( $Au_{0.69}Ag_{0.31}$ ) присутствует и низкопробное ртутистое золото с 11.3 мас. % Hg. По частоте встречаемости величин  $T_{\text{гом}}$  флюидных включений для руд отмечается два температурных пика: 180 и 220°C. Наиболее высокие значения (от 250

**Таблица 8.** Химический состав (все в г/т, Zl и Fe в мас. %) сульфидов и блеклой руды Учалинского месторождения по данным инструментального нейтронно-активационного анализа мономинеральных фракций и анализа методом LA-ICP-MS

Элемент	Пирит (29*/17**)				Сфалерит (7*)				Халькопирит (3**)				Блеклая руда**
	min	max	среднее	медиана	min	max	среднее	медиана	min	max	среднее	медиана	
Au	<0.01/0.21	29.37/17.1	4.03/3.84	1.51/2.79	0.56	1.78	0.99	1.02	0.04	0.15	0.08	0.05	<0.5
Ag	0.01/4.11	280.9/326.4	43.72/70.51	6.78/59.03	6.2	19.8	10.48	9.67	<2	5.65	3.84	4.87	2987
Te	5.5/4.5	2500/215	187.68/82.0	101/68.35	3.3	33.3	9.76	6.3	<4	<4	<4	<4	<400
Se	0.79/12.6	870.4/511	111.4/111	71.7/60.3	37.69	80.85	54.62	53.46	6.7	73.4	37.8	33.2	<60
As	44.3/146.7	5370/5218	1092/1802	742.3/1575	26.63	211.5	67.51	48.84	13.7	44.8	24.95	16.4	100915
Sb	0.01/7.84	99.5/990.4	24.19/119.8	7.1/59.15	11.62	24.39	17.04	15.58	5.8	12.6	8.1	5.9	40424
Co	0.07/1.49	518/497.0	103.2/121.0	19.6/74.6	0.01	2.84	0.48	0.17	0.28	1.49	0.84	0.77	97.2
Ni*	0.09	28.9	3.94	1.28	0.26	1.19	0.54	0.47	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.
Пг*	<0.01	14.79	1.92	0.32	0.04	0.26	0.11	0.1	»	»	»	»	»
Sn*	<0.01	352.4	24.83	0.55	5.6	141.9	38.88	16.5	»	»	»	»	»
Cu*	0.05	18800	2215	459.2	1171.5	14883	3560	1676	»	»	»	»	»
Pb*	0.03	69954	3304.2	228.6	39.8	1815	300.6	65.7	»	»	»	»	»
Вг*	<0.01	2200	80.57	2.04	0.06	0.73	0.21	0.11	»	»	»	»	»
Hg**	2.3	50.6	22.0	19.5	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.	2.0	12.3	6.45	5.1	33.7
Cd**	1.2	227.8	80.7	76.6	»	»	»	»	2.3	46.1	26.3	30.6	6673
Zn, %	0.0017/0.09	5.87/10.7	0.503/3.62	0.0035/1.88	46.10	65.05	60.73	63.48	0.075	1.20	0.487	0.191	4.11
Fe, %	34.2/34.0	55.7/52.0	42.1/43.9	40.6/44.3	1.53	13.10	4.46	2.08	31.99	40.26	35.59	34.52	23.0

\* LA-ICP-MS; \*\* ИНАА; в скобках – количество анализов.

**Таблица 9.** Результаты рационального (фазового) анализа по распределению форм золота (доля в % от валового содержания Au в пробе) для технологических проб первичных медно-цинково-колчеданных (МЦК) руд Учалинского месторождения и хвостов их переработки

Наименование	Кол-во проб	Свободное золото	Золото в сростках	Тонкодисперсное золото в сульфидах
МЦК (верхние горизонты)	4	$\frac{3-11^*}{7}$	$\frac{10-24}{15}$	$\frac{67-86}{76}$
МЦК (нижние горизонты)	7	$\frac{9-34}{17}$	$\frac{7-81}{44}$	$\frac{10-84}{39}$
МЦК (всего)	11	$\frac{3-34}{13}$	$\frac{10-81}{34}$	$\frac{10-86}{55}$
Хвосты (руда)	1 (1)	14 (8)	22 (24)	64 (67)

\* В числителе – пределы содержания, в знаменателе – среднее.

до 298°C) свойственны участкам Главного рудного тела, сложенного массивными колчеданными рудами с высокими концентрациями Cu, Zn, Au и Ag, в которых встречаются гнезда и прожилковидные выделения барита с халькопиритом ( $\pm$  сфалерит, блеклая руда) (Викентьев и др., 2008).

Основные концентрации благородных металлов в учалинских рудах связаны с дисперсным и тонковкрапленным золотом в пирите. Содержание “свободного” золота по данным рационального анализа составляет лишь 3–11% от валового Au, в тонких сростках с сульфидами – 10–24%, тонкодисперсного в сульфидах – около 67–86% (табл. 9). Общие потери по Учалинской обогатительной фабрике (УОФ), перерабатывающей также руды Узельгинского месторождения и подчиненные объемы руд Султановского, Молодежного и Талганского месторождений (сквозное извлечение по разным типам руд месторождений 11–25% Au и 22–52% Ag), составляют около 5 т Au в год. Таким образом, в хвостохранилище УОФ накоплено за 50 лет более 80 т благородного металла. В хвостах обогащения, где по составу резко преобладает пирит (пиритный концентрат не находит сбыта и поэтому на УОФ получается в незначительном объеме), содержится почти вдвое больше “свободного” золота, чем в исходной руде (пирит + сфалерит + халькопирит), и в них меньше его тонкодисперсной формы (см. табл. 7). То есть чем больше в пробе пирита (по отношению к сфалериту и халькопириту), тем менее характерно для нее рассеянное (в т.ч. в кристаллической решетке) золото и выше доля Au в виде его собственных минералов (в основном самородного золота).

Существенная разница в распределении форм Au (см. табл. 9) обнаружилась при сравнении проб руды, отобранных с верхних горизонтов Учалинского месторождения (с глубины 80–240 м), и проб с нижних уровней (300–460 м). С одной сто-

роны, с глубиной мы имеем дело с резким ростом долей свободного золота (от 7 до 17%) и Au в сростках (от 15 до 44%), а с другой – наблюдаем уменьшение доли тонкодисперсной формы Au (от 76 до 39% от его валового количества). Это может быть истолковано как более предпочтительное образование собственной минеральной формы Au с ростом температуры метаморфического (и сопряженного гидротермально-метасоматического) преобразования руд, который определяется вертикальным палеотемпературным градиентом  $\sim 50^\circ\text{C}/100\text{ м}$  (Викентьев, 2004). Ростом температуры образования рудных ассоциаций и перекристаллизации руд в корневой зоне месторождения может быть обусловлено широкое развитие здесь арсенопирита и магнетита, тогда как на верхних горизонтах минералы мышьяка представлены только блеклой рудой, а магнетит отсутствует.

В результате исследования термохимическим методом выяснилось, что доля ионного золота (связанного в виде изоморфной примеси в основных сульфидах, фрейбергите и других сульфосолях, а также в виде Au–Ag-теллуридов и селено-теллуридов и в других минералах Te) варьирует от 6 до 38% в рудах обоих изученных месторождений и от 1 до 38% в пробах из продуктов их обогащения (см. табл. 7). Максимальные значения содержания ионного золота – 38% (от общего количества Au) установлены в пробах медно-цинковой руды Учалинского месторождения (с концентрацией Au 2.2 г/т) и медного концентрата (1.8 г/т Au) из этой руды. Минимальные доли ионного золота выявлены, с одной стороны, в цинковом и пирит-цинковом концентратах Учалинского месторождения (23 и 16% от валового содержания Au соответственно) и в состоящих на  $\sim 90$  об. % из пирита хвостах флотации руды этого же месторождения (22%), а с другой – в пирит-цинковом концентрате (1–4%) Галкинского месторожде-

ния, что косвенно свидетельствует о более предпочтительном вхождении Au в минералы меди (халькопирит и блеклую руду) по сравнению со сфалеритом и пиритом. Об этом же могут свидетельствовать меньшая доля ионного золота в Zn-рудах по сравнению с Cu–Zn-рудами (Галкинское месторождения) и существенно меньшая его доля в цинковом (23% от валового содержания Au) и пирит-цинковом (16%) концентратах, чем в медном (38%, концентраты Учалинского месторождения). В хвостах флотации этого месторождения резко доминирует пирит, поэтому содержащееся в них ионное золото – не что иное, как структурно-связанное золото в пирите (по крайней мере, в существенной степени). С учетом вариаций относительно установленной величины (22%, см. табл. 7) доля структурно-связанного золота в пирите Учалинского месторождения может быть оценена в 20–25% (от валового содержания в нем Au).

Также для руды Галкинского месторождения впервые для уральских объектов в тестовом режиме были опробованы возможности высокоразрешающей сканирующей электронной микроскопии – с использованием приемов автоматизированной системы “количественной минералогии” QemScan (количественная оценка минералов при помощи сканирующего электронного микроскопа, Mineral Liberation Analysis) и прибора FEI Quanta FEG 650 (аналитик G. Gloy, FEI Company, Австралия). Анализ выполнялся для двух технологических проб ГЛ-1 и ГЛ-4 (химический состав см. табл. 7), представляющих, соответственно, первичную прожилково-вкрапленную цинковую и первичную Cu–Zn-колчеданную руду. Этот метод в основном ориентирован на минералы благородных металлов (Кнауф, 2012), но представляются также данные и по “макроминералам” (табл. 10), включая сульфиды; их относительные количества составляют в указанных пробах соответственно 12.4 и 33.5 об. %. Более того, для всех химических элементов можно получить данные по их минеральному балансу (об. %) – мы привели здесь данные для мышьяка (табл. 11), поскольку для колчеданных руд, как и для многих типов месторождений золота (“орогенных”, типа Карлин, Au–Sb), распределение As – важнейший фактор, определяющий их золотоносность. Так, обращает на себя внимание тот факт, что, несмотря на малую распространенность арсенопирита (редкий минерал руд), он заключает около 2/3 валового мышьяка колчеданного типа руды, а широко распространенный мышьяковистый пирит – менее 1/3. Для прожилково-вкрапленных руд картина резко отличная: последний заключает 4/5 валового мышьяка колчеданного типа руды, а вклад каждого из прочих минералов – менее 10 мас. %.

Особый интерес представляют данные по минералам благородных металлов и их относитель-

**Таблица 10.** Количество (об. %) главных и второстепенных минералов в технологических пробах руды Галкинского месторождения по данным QemScan

Минералы	Проба ГЛ-1	Проба ГЛ-4
Нерудные*	85.2	64.7
Гематит	1.7	0.3
Пирит	10	12
Сфалерит	1.3	19.8
Халькопирит	0.1	1.1
As-пирит	0.8	0.2
Галенит	0.2	0.4
Другие	0.7	1.5
<b>ИТОГО</b>	<b>100</b>	<b>100</b>

\* Кварц, мусковит, глинистые минералы, ортоклаз, плагиоклаз.

**Таблица 11.** Минеральный баланс (мас. %) мышьяка для технологических проб руды Галкинского месторождения по данным QemScan

Минералы	Проба ГЛ-1	Проба ГЛ-4
As-пирит	80.4	30.9
Арсенопирит	9.7	63.7
Теннантит	5.8	3.0
Фрейбергит-тетраэдрит	4.0	2.4
<b>ИТОГО</b>	<b>100</b>	<b>100</b>

ной распространенности как в целом по пробам (табл. 12), так и распределение их **собственных минералов** по гранулометрическим фракциям, выделенным из этих проб (табл. 13). В пробе ГЛ-1 установлено только 9 частиц Au–Ag-минералов (все размером менее 5 мкм, большинство 2–3 мкм), а в образце ГЛ-4 – 57 частиц электрума и курилита размером менее 10 мкм (большинство 2–5 мкм, одно зерно курилита 8 × 15 мкм).

Одним из наиболее значимых результатов следует считать заключение о широкой распространенности курилита (Ag,Au)<sub>2</sub>(Te,Se,S), особенно в колчеданном типе руды. Обращает на себя внимание то, что при близкой концентрации Au в колчеданной руде (2.5 г/т по сравнению с 2.2 г/т Au в прожилково-вкрапленной руде) в ней обнаружено существенно больше частиц курилита (и гессита). Валовое количество электрума (табл. 13), как и доля ионного золота (см. табл. 7), больше в прожилково-вкрапленных рудах, последнее может быть обусловлено существенно (в 4 раза) более высоким содержанием в них мышьяковистого пирита, фрейбергита и других сульфосолей, несущих ионное золото.

**Таблица 12.** Количество зерен минералов благородных металлов и относительная распространенность (доля, об. %) этих минералов в пробах руды Галкинского месторождения по данным QemScan

Минерал	Состав	Проба ГЛ-1		Проба ГЛ-4	
		доля	<i>n</i>	доля	<i>n</i>
Золото	Au	0.0	0	0.0	0
Электрум	Au,Ag	0.1	1	0.0	11
Курилит	(Au,Ag) <sub>2</sub> (Te,Se,S)	0.0	8	0.2	46
Гессит	Ag <sub>2</sub> Te	0.2	3	2.0	72
Акантит	Ag <sub>2</sub> S	66.2	172	69.7	63
Фрейбергит-тетраэдрит	(Ag,Cu,Fe) <sub>12</sub> (Sb,As) <sub>4</sub> S <sub>13</sub>	33.5	145	28.0	124
ИТОГО		100.0	329	100.0	316

Примечание. *n* – количество частиц.

В ультратяжелых фракциях из проб руд Учалинского и Галкинского месторождений было выявлено мелкое самородное золото (фиг. 6), оно присутствует и в аншлифах, где его обнаружить традиционными оптическими методами крайне сложно. Исключение составляют участки пересечения рудных тел крупными дайками габбро-диоритов, где появляются поздние кварц-сульфидные жилы, обогащенные по сравнению с первичными рудами галенитом, халькопиритом, блеклой рудой и самородным золотом (фиг. 7).

С целью исследования *субмикронного и наноразмерного самородного золота* пробы руд Учалинского и Галкинского месторождений были изучены методом просвечивающей электронной микроскопии с микрофракционной идентификацией частиц. Обособления самородного золота в виде пластинок (от десятков нанометров до нескольких десятков мкм) выявлены при исследовании реплик с извлечением со свежесколотых поверхностей зерен пирита и сульфидных агрегатов. Золотинки располагаются как на поверхности кристаллов пирита, так и внутри них. Микрофракционная картина большинства частиц самородного золота монокристаллическая. Часть выделений самородного золота (установленных как в репликах, так и в суспензион-

ных препаратах) размером в десятки нанометров являются тонкодисперсными и дают кольцевую микрофракционную картину.

При исследовании реплик со свежесколотой поверхности пирита Галкинского месторождения помимо относительно крупных микронных частиц были встречены тонкодисперсные дискообразные наноразмерные (1–50 нм) обособления самородного золота. Обычно они образуют небольшие облаковидные скопления в пирите (фиг. 8а). При детальном исследовании обнаруживается, что самородное золото представлено мелкими чешуйками или имеет шаровидную и дискообразную форму. На фиг. 8б показано скопление относительно крупных (но все равно наноразмерных) дискообразных частиц самородного золота, рядом наблюдается обломок пирита и прозрачная частичка слоистого алюмосиликата. С выбранного участка получена кольцевая микрофракционная картина самородного золота, которая показывает, что вещество частичек золота слабо раскристаллизовано.

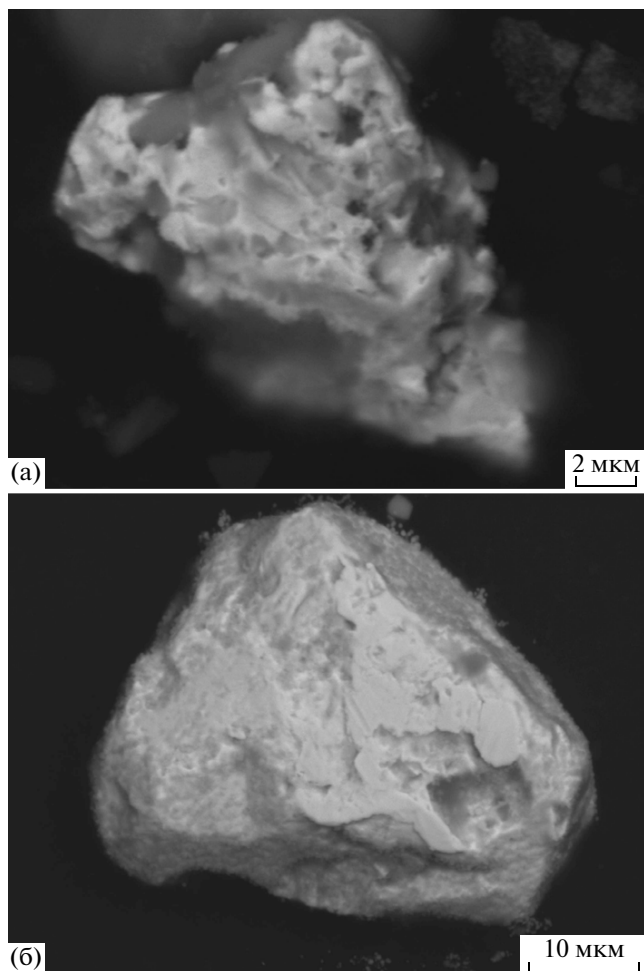
В просвечивающем электронном микроскопе в суспензионных препаратах, полученных для пробы руды Учалинского месторождения, довольно часто отмечались небольшие по размеру пластинчатые обособления самородного золота. На фиг. 9 приведен агрегат небольших частичек самородного золота, размер которых составляет десятки нанометров. Частицы неоднородны, что может указывать на их тонкодисперсное строение. Это подтверждает и микрофракционная картина: она кольцевая, и максимумы ее слабые.

## ОБСУЖДЕНИЕ

Для колчеданных месторождений остается неясным, входит ли Au в решетку сульфидов или же находится в них в виде микровключений (Lagoque *et al.*, 1995). Обнаружение все большего числа микроскопических и субмикроскопических вы-

**Таблица 13.** Распределение количества частиц собственных минералов Au и Ag по фракциям различной крупности в технологических пробах руды Галкинского месторождения по данным QemScan

Минерал	+2 мм	+500 мкм	+250 мкм	+38 мкм	–38 мкм
Проба ГЛ-1					
Электрум	0	1	0	0	0
Курилит	3	3	2	0	0
Проба ГЛ-4					
Электрум	1	5	5	0	0
Курилит	6	15	18	7	3



**Фиг. 6.** Самородное золото в ультратяжелой фракции медно-цинково-колчеданных руд Учалинского месторождения.

а – кристалл самородного золота из пробы 2592;  
б – крупное уплощенное зерно самородного золота из пробы 6533.

делений самородного золота и Au–Ag-теллуридов в фанерозойских колчеданных рудах (Молошаг, 2011; Maignac *et al.*, 2003; Maslennikov *et al.*, 2013; Revan *et al.*, 2014; Vikentyev, 2006) не позволяет ответить на этот вопрос, тем более что подавляющее большинство таких находок сделано в образцах с аномально высокими содержаниями Au (10–100 г/т).

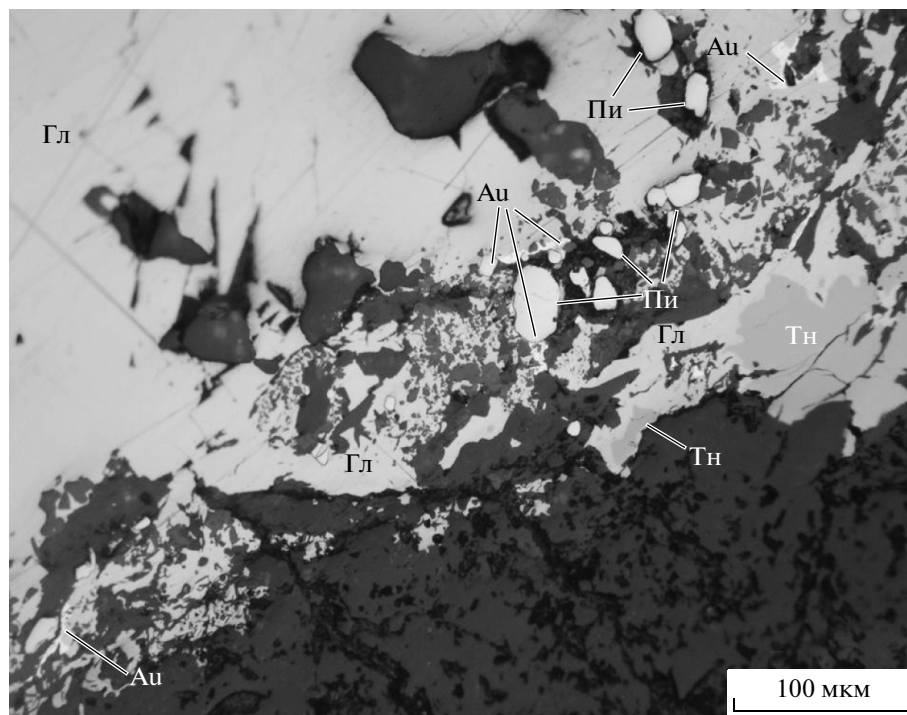
#### “Видимое” золото колчеданных руд

Самородное золото и сравнительно более редкие Au–Ag-теллуриды в колчеданных рудах встречаются не всегда: обычным условием для их нахождения является повышенное (>3 г/т Au) содержание в руде. Чаше самородное золото можно обнаружить в ассоциации с халькопиритом, борнитом, сфалеритом, галенитом и блеклой рудой, из

нерудных минералов – с баритом и кварцем. Признано, что более крупное самородное золото встречается на метаморфизованных месторождениях (Викентьев и др., 2006; Петровская, 1973; Maslennikov *et al.*, 2013), но метаморфизм не является обязательным условием. Так, на многих месторождениях, преобразованных на уровне зеленосланцевой фации, в массивных рудах этот минерал не был встречен (Gaspar, 2002; Leistel *et al.*, 1998; McClenaghan *et al.*, 2004; и др.), в то же время известны его находки в слабо метаморфизованных месторождениях Урала – Сафьяновском (Викентьев, 2004; Maslennikov *et al.*, 2013), Александринском, Валенторском, Талганском, Юбилейном – и некоторых других провинций (Revan *et al.*, 2014).

Детально Au–Ag-минералы изучены на слабо тектонически нарушенном месторождении Яман-Касы (Maslennikov *et al.*, 2009, 2013), руды которого сравнительно обогащены Au (~3 г/т). Здесь самородное золото обычно ассоциирует с галенитом, теннантитом, кварцем и эвгедральным пиритом. В реликтовых “трубах” с аномально высоким Au присутствуют зерна самородного золота от 10 до 50 мкм, удлиненной или изометричной формы с “заливчатыми” краями. В ассоциации с изокубанитом оно встречается в участках с решетчатой структурой распада изокубанит–халькопирит. Для золота из яман-касинских “труб” характерны содержания 77–82 мас. % Au, 14–19 мас. % Ag и примеси Cu, Fe, S, Te и Bi. Электронно-зондовые исследования выявляют в золотилах микровключения (0.5–5 мкм) пирита, халькопирита, сфалерита и галенита.

При анализе состава самородного золота колчеданных залежей Урала (Викентьев, 2004; Викентьев и др., 2006) оказалось, что содержание в минерале Au нарастает с падением железистости сосуществующего сфалерита, скорее всего вызванным ростом  $fS_2$  во флюиде. В то же время наблюдается некоторое увеличение пробности золота с нарастанием степени метаморфизма. Самые крупные золотины размером 100–1000 мкм установлены на месторождениях, испытавших сильное метаморфическое воздействие – регионально-контактовое в связи с крупным интрузивом (Тарньер), региональный динамометаморфизм зон смятия (Гайское, Дегтярское, Сан-Дона-то и др.) и локальный контактовый метаморфизм (Учалинское, Узельгинское и многие другие). При слабых преобразованиях рудных залежей, обычных для вулканогенных толщ Урала (на уровне пренит-пумпеллиитовой фации), весьма редкими являются выделения самородного золота размером 5–25 мкм (Викентьев и др., 2006; Зайков, Мелекесцева, 2009; Maslennikov *et al.*, 2009). Более мелкие – описываются редко, вероятно из-за того, что их обнаружение затруднено. Их присутствие (а также Au–Ag-теллуридов) установ-



**Фиг. 7.** Выделения самородного золота (Au) вдоль контакта галенитового (с теннантитом, Тн) прожилка и габбро-диоритов (на снимке – черное). Отраженный свет. Учалинское месторождение, обр. Уч-2/12.

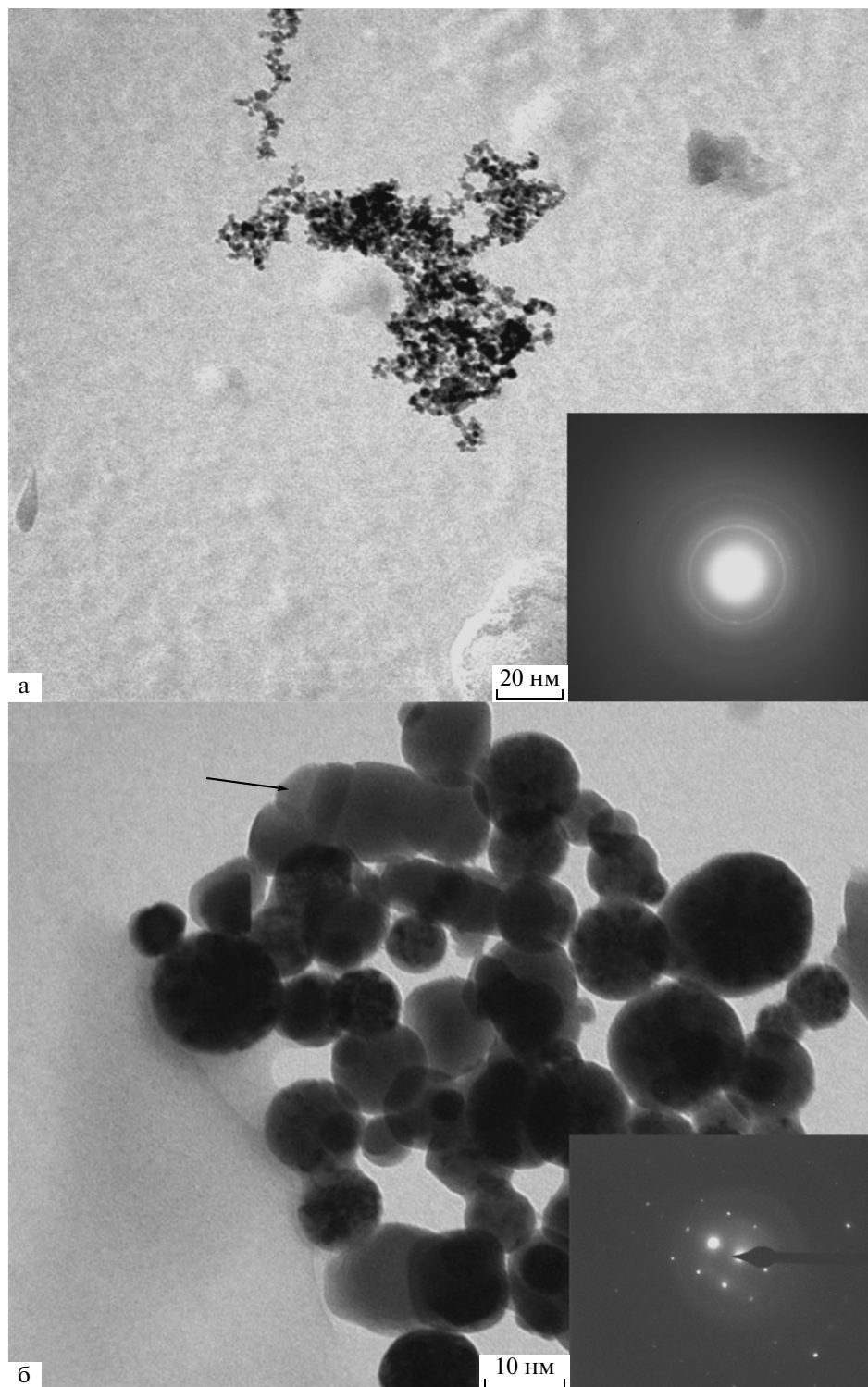
ливаются и косвенными методами, например, LA-ICP-MS – по появлению во время анализа резких пиков Au + Ag (или Au + Ag + Te) на фоне равномерного распределения этих элементов в сульфиде-хозяине и поэлементных картах, полученных при площадном сканировании аншлифов.

В колчеданных рудах второй по значению группой собственных минералов Au (помимо металлического, представленного самородным золотом и Au–Ag-сплавами) являются Au–Ag-теллуриды (Молошаг, 2011; Maslennikov *et al.*, 2013; Revan *et al.*, 2014; Vikentyev, 2006). При этом наборы теллуридных минералов колчеданных залежей Урала и золоторудных месторождений близки между собой (Викентьев и др., 2006; Молошаг, 2011). В том числе представлены характерные (Afifi, 1988) парагенезисы теллуридов: калаверит-креннерит-петцит-золото и креннерит-сильванит-гессит-золото. Обычно теллуриды находятся в парагенетической ассоциации с халькопиритом, блеклыми рудами и галенитом. Для современных “черных курильщиков”, формирующихся при повышенной фугитивности кислорода, теллуриды не характерны. Их мелкие выделения встречены на месторождениях континентов в реликтах “труб” с повышенными валовыми концентрациями Au и Te (Maslennikov *et al.*, 2009, 2013; Revan *et al.*, 2014).

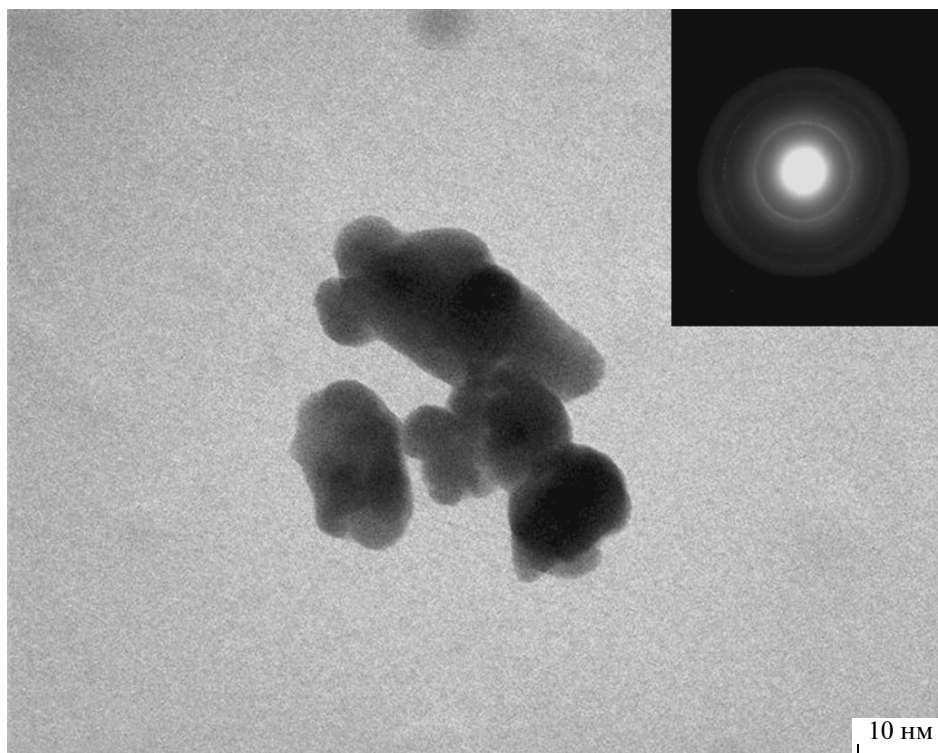
#### *Золото в сульфидах современных колчеданообразующих систем дна океана*

Содержание Au в сульфидах из современных построек океанских “черных курильщиков” – близких аналогов колчеданных месторождений – составляет 0.1–2.6 г/т (Hannington *et al.*, 2005). В целом богаче Au сульфидные постройки из задуговых спрединговых центров, чем из срединно-океанических хребтов. В то же время цинковые руды содержат более высокие концентрации Au по сравнению с медными. Нередко обогащенные Au руды включают барит, причем такие образцы обладают повышенными содержаниями As, Sb, Hg и Pb.

По данным ИНАА монофракций сульфидов (Бортников и др., 2003), содержание Au в пирите и марказите из гидротермальных построек задугового бассейна Манус составило 8.83–15.21 ppm (среднее 10.9), в сфалерите – 0.20–11.25 ppm (среднее 3.0), в Cu–Fe-сульфидах – 1.35–1.59 ppm. В сфалерите из построек северной и центральной частей задугового бассейна Лау содержание Au составило 0.01 до 4.93 ppm. Максимальные содержания Ag (196–4711 ppm) установлены в пирите и марказите из построек в бассейне Манус. Следует отметить, что дисульфиды железа, концентрирующие высокое Au, содержат заметные количества (ppm) Ag (196–4711), As (435–3815) и Sb (40–172); в пробе с максимальным Au = 15.21 ppm есть примесь Zn = 3.83 мас. %.



**Фиг. 8.** Наноразмерное золото в сульфидах Галкинского месторождения (по данным ПЭМ, проба Гл-1). а – агрегат мельчайших частиц золота на свежем сколе пирита (реплика с поверхности), справа внизу приведена кольцевая микродифракционная картина самородного тонкодисперсного золота; б – дискообразные обособления самородного золота в матрице пирита. Стрелкой показана частичка, с которой получена монокристаллическая микродифракционная картина самородного золота (внизу справа).



**Фиг. 9.** Наноразмерное золото в сульфидах Учалинского месторождения: агрегат мельчайших частиц золота, выявленных в суспензионном препарате (ПЭМ). Справа сверху приведена кольцевая микродифракционная картина самородного тонкодисперсного золота. Обр. Уч-169.

По данным SIMS (Бортников и др., 2003; Sabri *et al.*, 2000a), содержание Au в пирите и марказите из сфалеритовых руд срединно-океанических и задуговых обстановок изменяется от 0.60 до 31.58 ppm, варьируя почти на порядок в каждом минерале отдельно взятого поля и даже в пределах одного шлифа. В халькопирите концентрация Au изменяется от 0.024 ppm до 9.250 ppm; в борните — от 0.79 до 2.09 ppm; в изокубаните — от 0.13 до 2.21 ppm Au. При исследовании сфалерита ( $C_{Au} \sim$  несколько ppm) с помощью площадного сканирования установлена приуроченность повышенных концентраций Au к широким (сотни мкм) зонам кристаллов сфалерита с равномерно распределенным (но точечным) обогащением Au, Fe, Cu, Se, что интерпретировалось как наличие рассеянной субмикронной вкрапленности золотосодержащих пирита и халькопирита. Изучение распределения концентраций Au по площади на поверхности шлифа и при сканировании по профилю на глубину не выявило частиц самородного золота. Это позволило заключить, что Au в сульфидах является “невидимым” и, скорее всего, химически связанным.

Детальные исследования с помощью метода LA-ICP-MS (Масленников и др., 2010) показали для *халькопирита* труб “черных курильщиков” поля Рейнбоу на ультрабазитах (САХ) высокие

содержания Sn (до 0.5 мас. %, ср. из 83 точек анализа 819 ppm) и Ag (до 421 ppm, ср. 132 ppm); на этом основании сделан вывод о совместном изоморфном вхождении Sn и Ag в халькопирит в виде компоненты  $(Cu,Ag)(Sn,Fe)S_2$ . Также установлены повышенные концентрации (среднее, ppm): Au 2.4, As 27.2, Te 39.4, Se 540 и W 0.52, при этом для W цифры на 1–2 порядка выше, чем для 11 других изученных полей. Наиболее высокие содержания установлены для Co (2423 ppm) и Ni (545 ppm), которые также, очевидно, входят в халькопирит в изоморфном виде, хотя авторы связывают их с наличием включений Co–Ni-арсенидов (но в анализах  $C_{As}$  более чем на 2 порядка ниже  $C_{Co} + C_{Ni}$ ). Согласно данным (Масленников и др., 2010), повышенные содержания Au характерны для халькопирита содержащих барит труб “черных курильщиков” — это, кроме упомянутого Рейнбоу, гидротермальное поле ТАГ (Трансатлантический геотраверс) — до 100–250 ppm, ср. из 15 точек 24.2 ppm. Для других полей содержания Au в халькопирите редко превышают 0.1 ppm.

Заметное обогащение Au выявлено при микроанализе *троилита* (FeS) из труб “курильщиков” поля Рейнбоу со временем счета 100 с — 0.11–0.24 мас. % Au (РСМА, см. Богданов и др., 2002), также в участках с Au установлено обогащение (мас. %): Cu (0.09–0.32), Hg (0.15–0.27) и As

(0.08–0.14). В *изокубаните* этого поля при высокой примеси Co (0.84–1.33 мас. %) и Zn (0.44–2.67 мас. %) ИНАА установлены содержания (ppm): Au 7.2–21.7, Ag 5.0–52.3, As от <10 (в т.ч. в пробе с максимальным Au) до 389, Sb от <0.7 до 15; Au положительно коррелирует с Zn и максимально с Ag. В *марказите* уровень содержания примесей заметно ниже: Co 0.33 мас. %, Zn 0.04 мас. %, Au 4.6 ppm, Ag 13.1 ppm, As <4 ppm, Sb от <0.3 ppm. Фракции *сфалерита*, так же как и в случае уральских проб, представлены (1) чистым (до 3 об. %) и (2) сильно загрязненным (~5–10 об. %) Fe–Cu-сульфидами сфалеритом; в первом на фоне низких содержаний Fe (~7 мас. %), Co (0.2 мас. %) и других примесей (ppm: Sb 39, Au 0.8, As <15) установлены максимальные – Ag 704 ppm и Cd 0.17 мас. %; во второй группе содержания Fe (16–23 мас. %), Co (0.6–1.0 мас. %) и других примесей (ppm: Sb 77–99, Au 3.1–6.6, As <16–455) повышены, но установлены умеренные Ag (366–556 ppm) и Cd (0.09–0.14 ppm). Повышение содержаний Au в сфалерите наиболее тесно связано с ростом Co, Fe и As, но обратно пропорционально Zn и Cd. Таким образом, так же как и в уральских рудах, чем “грязнее” проба сфалерита из поля Рейнбоу, тем выше в ней содержание Au.

Мелкое гипогенное золото (обычно на уровне ~0.5 мкм) отлагается внутри труб “черных курильщиков”, подчеркивая границы зон контрастного состава и строения, что является следствием высоких градиентов температуры и резких ее колебаний ( $\pm 50$ – $100^\circ\text{C}$ , Богданов и др., 2002) для гидротермального флюида; для массивных руд свободное золото нехарактерно. Анализ спектров LA-ICP-MS позволил заключить, что в халькопирите труб из полей ТАГ и Снейк Пит присутствует “ультрамикроскопическое золото”, а для халькопирита поля Менез-Гвен, как и для вюртцита поля Манус установлены “признаки нановключений золота” (Масленников и др., 2010).

Единичные более крупные зерна самородного золота (в основном 1–5 мкм) были установлены в рифтовой зоне Срединно-Атлантического хребта в гидротермальных полях ТАГ (Гидротермальные..., 1992), Семенов (Melekestseva *et al.*, 2010), Ашадзе и Логачев, а также в юго-западной ветви Индийского хребта ( $49.6^\circ$  в.д., Ye *et al.*, 2012) и в сульфидных постройках задуговых бассейнов Лау и Манус (обзор мест находок, за исключением упомянутых ссылок, можно найти в Ye *et al.*, 2012). Наиболее крупные выделения (до 30 мкм) самородного золота встречены в полиметаллической ассоциации (сфалерит-халькопирит-галенит-пирит-сульфосоли Cu, Pb, As, Sb) в прожилках аморфного кремнезема, развитых в субмаринных вулканиках Ново-Ирландской передовой дуги, Папуа Новая Гвинея (Petersen *et al.*, 2002). Так же как и для уральских месторождений, для самородного золота сульфидных руд дна океана намечается зако-

номерность уменьшения пробности золота (с 940–950 до 840–800) с ростом железистости (от 1–5 до 6–22 мас. % Fe, см. сводку Ye *et al.*, 2012) существующего сфалерита (скорее всего, вследствие увеличения  $fS_2$  во флюиде).

Но все же, несмотря на высокие его содержания в рудах (до 40–55 г/т), в подавляющем большинстве образцов океанических массивных сульфидов не удается обнаружить видимого золота, практически все Au “невидимое”. По всей вероятности, это обусловлено тем, что флюид, из которого происходило отложение цинковых и медных руд, был недосыщенным в отношении самородного золота, поэтому кристаллизация этого минерала не происходила. Кроме того, вследствие быстрого охлаждения при контакте гидротермального флюида ( $t = 250$ – $400^\circ\text{C}$ ) с холодной ( $2$ – $4^\circ\text{C}$ ) морской водой отложение сульфидов шло очень быстро с формированием тонкокристаллических агрегатов, и Au входило в сульфиды в виде изоморфной примеси (или концентрировалось в наноразмерных дефектах их структуры?). Это подтверждено термодинамическими расчетами (Бортников и др., 2003): показано, что при температуре  $275$ – $350^\circ\text{C}$ , когда в основном кристаллизуются обогащенные Au сульфидные руды, раствор примерно на порядок недосыщен по отношению к  $\text{Au}_{(\text{кр})}$ . Поэтому из высокотемпературных флюидов происходит отложение “невидимого” золота, а по мере снижения температуры (ниже  $250^\circ\text{C}$ ) увеличивается вероятность кристаллизации металлического золота.

#### Золото в мышьяковистом пирите

В мышьяковистом пирите *золоторудных месторождений* “невидимое” золото представлено либо мельчайшими (до наноразмерных) *включениями* минералов Au (самородное золото, соединения Au с Te, реже, возможно, с Sb, Bi, As, Se, Sn, Hg) в сульфидах, либо рассеяно в структуре сульфидов в виде изоморфной примеси, в основном  $\text{Au}^{+1}$  (см. Fleet, Mumin, 1997; Таусон и др., 2014; Simon *et al.*, 1999a; Deditius *et al.*, 2014; Vaughan, Kyin, 2004).

На месторождениях типа Карлин богатые Au и As зоны роста пирита, формирующиеся на поверхности беспримесного, дорудного пирита, имеют мощность от нескольких нанометров до нескольких десятков микрон. Зоны роста пирита рудной стадии являются пористыми и имеют губчатую и колломорфную структуры (Simon *et al.*, 1999b; Palenik *et al.*, 2004; Muntean *et al.*, 2011 и др.). Совместное вхождение Au и As в отдельные наноразмерные зоны роста подтверждается анализами Nano-SIMS и картами распределения для колломорфного As–Au-содержащего пирита. Это во многом соответствует данным, полученным для

подобного пирита Галкинского месторождения (см. выше, фиг. 3, табл. 6). Эмпирическим путем (систематизация тысяч микроанализов) установлено (Reich *et al.*, 2005), что предельный уровень насыщения структуры мышьяковистого пирита золотом соответствует 1 атому Au на 50 атомов As; при более высоких содержаниях в пирите появляются наночастицы золота.

Для колчеданных месторождений важнейшим носителем Au в рудах является мышьяковистый пирит. Исследование с помощью ионного зонда руд с повышенными содержаниями Au из восьми месторождений района Нью-Брансуик в Канаде позволило заключить, что Au в рудах в основном находится в мышьяковистом пирите со средним содержанием Au 9.1 ppm и максимальным 42.9 ppm, в арсенопирите в среднем 2.7 ppm Au (McClenaghan *et al.*, 2004).

Эксперименты при  $t \sim 500^\circ\text{C}$  и  $P = 1$  кб показали, что в структуру пирита может быть включено только  $\sim 20\text{--}190$  ppm As и  $\leq 3$  ppm Au (Таусон и др., 1998; Таусон, 1999). При более низких температурах пирит может содержать в виде твердого раствора вплоть до 6 мас. % As, затем мышьяковистый пирит распадается на двухфазную смесь, представленную нанодоменами пирита и арсенопирита (Reich *et al.*, 2005). Содержание As в пирите (в виде  $\text{As}^{-1}$ ) может достигать почти 20 мас. % (Simon *et al.*, 1999a; Reich *et al.*, 2005) особенно в низкотемпературной области (менее  $200^\circ\text{C}$ ), где, очевидно, его структура менее упорядочена.

Как для колчеданных залежей, так и для золоторудных месторождений обращает на себя внимание положительная корреляция содержаний As и Au в пирите, что может рассматриваться как свидетельство изоморфного замещения позиции Fe в решетке мышьяковистого пирита по схеме  $\text{Au}^{+1} + \text{As}^{+3} \leftrightarrow \text{Fe}^{+2}$  (Chouinard *et al.*, 2005; Deditius *et al.*, 2014; Huston, 2000; Larocque *et al.*, 1995; Pals *et al.*, 2003; и др.). Этот механизм подтверждается и свидетельствами дефицита Fe в составе обогащенного Au мышьяковистого пирита или арсенопирита (Cabri *et al.*, 2000b; Cathelineau *et al.*, 1989; Serpedal *et al.*, 2008; Fleet, Mumin, 1997; Genkin *et al.*, 1998). В то же время описана и противоположная тенденция — так, отмечалось (Новгородова и др., 1980), что в подавляющем большинстве проб золотоносных арсенопирита и пирита золоторудных месторождений Урала и Сибири соотношение  $\text{Fe}/(\text{S} + \text{As}) \geq 0.5$  (т.е. избыток Fe по сравнению со стехиометрией); есть данные о недостатке As в наиболее обогащенном Au арсенопирите (Ashley *et al.*, 2000) и об отсутствии дефицита Fe в составе обогащенного Au мышьяковистого пирита (Zachariáš *et al.*, 2004). При этом подчеркивается, что золотоносные зоны в арсенопирите, обедненные мышьяком, содержат многие мас. % Sb, тогда как в богатых As зонах арсенопирита замет-

но повышены концентрации Cu, Ag, Ni, Se и In (Ashley *et al.*, 2000). Для двух исследованных нами месторождений корреляция Au с As в пирите отсутствует.

#### *К вопросу о формах структурно-связанного золота*

Факторы, благоприятствующие концентрированию Au в “невидимой” форме, остаются мало изученными как для золоторудных (Таусон и др., 2014; Cook, Chrissoulis, 1990), так и для колчеданных месторождений (Бортников и др., 2003; Larocque *et al.*, 1995; McClenaghan *et al.*, 2009). Мнения о состоянии Au, рассеянного в сульфидах, расходятся. Разные авторы полагают, что “невидимое” золото в арсенопирите может находиться в виде  $\text{Au}^0$ ,  $\text{Au}^{+1}$  и  $\text{Au}^{+3}$  (см. обзоры в статьях Cabri *et al.*, 2000b; Reich *et al.*, 2005); сообщения о существовании формы  $\text{Au}^{-1}$  (Li *et al.*, 1995), вероятнее всего, ошибочны, поскольку при интерпретации XPS-спектров не учитывался размерный фактор (Cabri *et al.*, 2000b).

Целая серия специальных работ была выполнена для *месторождений типа Карлин*. Выяснено (Fleet, Mumin, 1997; Palenik *et al.*, 2004; Reich *et al.*, 2005; Simon *et al.*, 1999a), что здесь присутствует Au как свободное ( $\text{Au}^0$ ) в виде субмикронных включений, так и в ионной форме ( $\text{Au}^{+1}$ ) в двойной или четверной координации (по данным методов рентгеновской абсорбции). Сильная положительная корреляция Au с As для проб пирита свидетельствует об ассоциации Au с участками в минерале, обогащенными As.

Возможно несколько способов образования “невидимого” золота в пирите (в том числе мышьяковистом): (1) структурно-связанное по механизму гетеровалентного изоморфизма Au с включением его в виде компоненты  $\text{AuAsS}$  или  $(\text{Au,As})\text{S}_2$ ; (2) хемосорбция Au на поверхностях роста кристаллов пирита в виде  $\text{Au}^0$  или в виде  $\text{Au}^{+1}$  с последующим восстановлением до  $\text{Au}^0$ ; (3) как  $\text{Au}^{+1}$  в составе комплекса  $\text{Au}(\text{HS})^0$ ; (4) как  $\text{Au}^{+1}$  в катионной вакансии ( $\text{Au}_{\text{py}}^{+1}$ ) или как  $\text{Au}^{+1}$  в виде кластеров  $\text{Au}_2\text{S}$ , или в результате адсорбции  $\text{Au}^{+1}$  в виде частиц  $\text{Fe}(\text{SAs})\text{—Au}(\text{HS})^0$  или  $\text{Fe}(\text{SAs})\text{—Au}_2\text{S}^0$ ; (5) как  $\text{Au}^{+1}$  в комплексах  $\text{Fe}(\text{SAs})\text{—Au}(\text{HTe})^0$  или  $\text{Fe}(\text{SAs})\text{—Au}_2\text{Te}^0$  (см. обзоры в Simon *et al.*, 1999b; Vikentyev, 2006; Deditius *et al.*, 2014 и ссылки в них). Подобные же формы Au можно ожидать и в Cu—(Fe)—сульфидах, однако они менее изучены — как природные (Масленников и др., 2010; Cook, Chrissoulis, 1990; Cook *et al.*, 2011), так и синтезированные (Тагиров и др., 2014).

*Соотношение разных форм золота  
в пробах пирита и других сульфидов*

Из приблизительной оценки доли структурно-связанного золота в пирите Учалинского месторождения (20–25% от валового содержания в нем Au, см. выше), переходя к абсолютным величинам, мы получим максимальную концентрацию этой формы Au в пирите ~3–4 ppm (при валовой  $C_{Au}^{max} = 17.1$  ppm, ИНАА). Это отвечает верхнему пределу количества структурно-связанного золота в пирите  $3 \pm 1$  ppm, установленному экспериментально (Tauson, 1999), а также оценкам ~5 ppm Au для золоторудных месторождений (Тausон и др., 2014, см. ниже).

Малоизученным остался вопрос о связи между субмикроскопической формой золота и дефектами кристаллической структуры сульфидов (Новгородова и др., 1980), но она весьма вероятна (Тausон и др., 1998, 2014). Численное моделирование возможности концентрирования Au межблочными границами кристаллов пирита показало, что с этим эффектом могут быть связаны высокие концентрации “невидимого” золота, на уровне десятков ppm, особенно в низкотемпературной области (<300°C).

Для синтезированных при  $T = 450^\circ\text{C}$  и  $P = 1$  кбар в растворах разной кислотности кристаллов пирита (Тausон и др., 2011) выяснено, что аккумуляция “невидимого” Au пиритом вызвана не только восстановительной адсорбцией с образованием частиц и пленок  $Au^0$ . Она определяется преимущественным вхождением Au в состав *поверхностной пирротиноподобной фазы*, формирующейся во внешнем слое кристалла пирита толщиной около 500 нм, в химически связанной форме (видимо  $Au^{+1}$ ), равномерно распределенной по глубине этого поверхностного слоя пирита. При валовом содержании в синтезированном пирите 5.15–11.2 ppm в его поверхностном слое содержится ~0.3–0.5 мас. % Au, а для мышьяковистого (0.02–0.05 мас. % As) пирита при валовом содержании в нем 2.1–5.6 ppm в его поверхностном слое концентрируется ~0.15–0.2 мас. % Au. В то же время при исследовании вплоть до наноразмерного уровня на поверхности пирита не установлено однородно распределенных частиц  $Au^0$ . Высокая поглотительная способность такой фазы может быть вызвана ее дефектной (пирротиноподобной) структурой, с ненасыщенными связями избыточной серы.

Преимущественным обогащением Au и As поверхностного слоя кристаллов пирита может быть объяснена зависимость содержания этих элементов от размера зерен пирита (и, следовательно, от удельной поверхности). Как показано опытным путем в (Simon *et al.*, 1999b), с уменьшением размера зерна на порядок (от мелкозернистого пирита

к тонкозернистому) в минерале (в валовых пробах) наблюдается параллельный рост Au и As – с < 1% As и 17–60 ppm Au до 1.0–2.4 % As и 600–1500 ppm Au. Еще более высокие, аномальные величины уже только для краевых зон кристаллов пирита установлены Z. Ye (2000, цит. в Palenik *et al.*, 2004): 0.8 мас. % Au и 8.1 мас. % As (данные РСМА).

Для исследованных (Тausон и др., 2014) 35 природных образцов пирита с мезо- и эпиптермальных месторождений Au “поверхностная” форма также вносит преобладающий вклад в общую золотосодержание пирита, превышая концентрацию структурно-связанного золота от ~2 до ~400 крат и лишь в одном образце – несколько уступает (1.6 ppm по сравнению с 2.1 ppm). Соответственно, структурно-связанное золото, содержание которого оценивается от 0.01 до ~5 ppm, составляет заметно меньшую долю в общем балансе Au. Содержание As в исследованной выборке пирита месторождений сильно варьирует от 5 ppm до 1.4 мас. %, но не на всех них пирит с высоким Au обогащен As.

Согласно наиболее надежным данным, “невидимое” золото входит в структуру арсенопирита в виде  $Au^{+1}$ , либо находится в виде субмикроскопического элементарного золота  $Au^0$  (Simon *et al.*, 1999a; Cabri *et al.*, 2000b). Однако позиция ионного золота в структуре пирита остается неясной, хотя и полагают, что оно замещает железо, входя в искаженные октаэдрические позиции, а As – серу в тетраэдрических позициях.

В целом, говоря о структурно-связанном примесном золоте в минералах, можно в близком соответствии с (Тausон и др., 2011) выделять три его формы: (1) истинно изоморфную (твердый раствор), а также Au, связанное с (2) точечными дефектами и (3) дислокационными дефектами. Неструктурной примесью является сорбированное золото. Экспериментально показано, что дефектами, обеспечивающими высокие (~100 ppm) пределы вхождения Au в сульфиды, являются вакансии в металлической подрешетке (при высокой активности серы). При низкой активности серы определяющими дефектами, согласно (Тausон и др., 2011), становятся вакансии серы (~10 ppm Au).

В синтезированном при гидротермальных условиях (250°C) в присутствии водного раствора золота (250–1000 ppm) и мышьяка (0.5–2 мас. %) пирите Au и As, по данным XANES, входят в структуру минерала (золото в виде  $Au^{+1}$ ) (Bennet, Benning, 2004). С учетом данных (Тausон и др., 2011–2014), можно заключить, что эти высокие содержания Au, скорее всего, обусловлены наличием “поверхностной” формы золота, а не распределенной по всему объему кристалла его изоморфной примесью.

Сравнительно высокие примеси благородных металлов способны концентрировать в себе сульфосоли (Викентьев, 2004; Молошаг, 2011). Помимо

сульфидов и сульфосолей Au содержится в виде примесей в различных теллуридах колчеданных месторождений Урала: в алтаите (0.02–5.2 мас. %), гессите (0.02–0.63 мас. %), штютците (0.01–0.05 мас. %), тетрадимите и самородном теллуре (около 0.2 мас. %), теллурувисмутите (0.33–8.07 ppm), фробергите (3–18 ppm) (Maslennikov *et al.*, 2013; Vikentyev *et al.*, 2004, 2006).

#### *Почему золото + мышьяк?*

При образовании колчеданных залежей быстрое осаждение сульфидов при смешении с океанической водой на или вблизи морского дна способствует активному участию мышьяка в реакциях замещения, делая возможным вхождение большого количества As в пирит.

Путем расчетов по теории функциональной плотности (density functional theory, DFT) было исследовано влияние мышьяка на структурную устойчивость Au в пирите (Chen *et al.*, 2013). Они показали малую вероятность замещения Fe золотом в химически чистом пирите, а вот при наличии As – вхождение Au в пирит гораздо более предпочтительно. Наличие As способствует включению Au в междоузлия решетки пирита вместе с замещением позиции серы. Таким образом, содержание As облегчает внедрение Au в пирит. Кроме того, с увеличением доли мышьяка Au занимает позиции железа и Fe вытесняется в полиэдрические пустоты. С вхождением Au и As решетка пирита заметно расширяется (“разрыхляется”) и, очевидно, становится более изоморфно-емкой. Но основную роль в концентрации Au мышьяковистым пиритом, по всей вероятности, играет “поверхностная” форма, поскольку для структурно-связанной (распределенной по всему объему кристалла) не подтверждается повышенная изоморфная емкость (в отношении Au) мышьяковистого пирита по сравнению с “чистым” (Таусон и др., 2011). Более того, коэффициент распределения структурной примеси Au в последнем выше, чем в присутствии As. Это сопровождается увеличением коэффициента фракционирования Au в “поверхностную” фазу по отношению к “структурной”.  $D_{Au}^{пф}/D_{Au}^{стр}$  возрастает от 2200 для “чистого” пирита до 3400 для мышьяковистого (Таусон и др., 2011), что, очевидно, и обеспечивает повышенную валовую золотоносность As-пирита (месторождения типа Карлин, эпитептермальные).

“Невидимое” золото, помимо пирита, мышьяковистого пирита и арсенопирита, характерно для многих минералов – халькопирита, сфалерита, галенита, сульфосолей, теллуридов – это доказывается наличием равномерного распределения Au (отсутствие пиков на фоне плато) в глубинных и поверхностных профилях анализа LA-ICP-MS

для этих минералов, а также полученных для них карт с однородным его распределением.

В то же время у доли “связанного” золота в сульфидных рудах Галкинского месторождения, наряду с наиболее высокой корреляцией с содержанием As (вхождение Au в мышьяковистый пирит, сульфоарсениды), проявляется зависимость и от Pb, что можно связывать с присутствием “невидимого” золота в галените, поскольку возможность этой формы Au доказана экспериментально (Таусон и др., 2014).

#### *Другие элементы-примеси в пирите*

“Невидимое” золото в месторождениях типа Карлин концентрируется в зонах роста тонкозернистого As-пирита, который также содержит значительные примеси Sb, Cu, Te, Hg и Tl (Emsbo *et al.*, 2003; Barker *et al.*, 2009). Кроме упомянутых элементов-примесей также имеются многочисленные данные о высоких содержаниях в As-пирите Ni, Co, Ag, Bi, Se и др. (Almeida *et al.*, 2010; Cook, Chryssoulis, 1990; Fleet, Mumin, 1997; Reich *et al.*, 2005; и др.).

Последние исследования пирита из крупнейшего медно-порфирикового месторождения Китая Дексин методами SIMS и PCMA с низкими пределами обнаружения концентраций Au и Ag и других металлов (Cu, Co, Ni, Zn, Hg), а также металлоидов (As, Sb, Se, Te) показали (Reich *et al.*, 2013), что их содержания в пирите порфириковых систем могут быть более значительными, чем считалось ранее. Наиболее распространенными примесями являются Cu, As, Au и Ni при концентрациях, варьирующих от уровня суб-ppm до нескольких мас. % (~6 мас. % Cu, ~3 мас. % As, ~0.25 мас. % Au и ~0.2 мас. % Ni).

На колчеданном месторождении Брансуик № 12 золотоносный пирит обогащен As, Mn и Sb – причем все они легко входят в структуру пирита. Их совместное вхождение в пирит подтверждает обратная корреляция As, Mn и Sb с серой и сильная положительная между Au, Mn и Sb, а также равномерное распределение Sb в кристаллах пирита на полученных с помощью LA-ICP-MS картинах (McClenaghan *et al.*, 2009). У нас для пирита обоих месторождений – близкие тенденции: сильная связь между Au, Mn и Sb для Учалинского месторождения и между Au и Sb для Галкинского (Mn не определялся). Сделан вывод (McClenaghan *et al.*, 2009), что в мышьяковистом пирите Au присутствует в форме *твердого раствора*, однако аргументы в работе не приводятся. По сравнению с данными для месторождения Брансуик № 12, для Учалинского месторождения, также крупного и сложенного в основном массивными сульфидными рудами, содержание As в пирите вдвое ниже (ср. 0.11 мас. %), Sb – на порядок ниже (ср. 24.2 ppm);

заметно ниже — Ag (см. табл. 8) и Mn (ср. 0.044 мас. %, до 0.084 мас. %); а концентрация Au (ср. 4.03 ppm), Co, Se и Te — выше, причем Se и Te более чем на порядок.

Косвенным указанием на возможность изоморфизма Au в пирите может служить устойчивая обратная корреляционная связь Au с Ni в золотосодержащем пирите (Новгородова и др., 1980), поскольку обратные корреляционные связи предполагают изоморфные замещения, а изоморфизм Ni в сульфидах широко известен. В составе обогащенных Au (до 20 ppm) зон мышьяковистого пирита отмечены до 4.5 мас. % As, до 1500 ppm Pb и до 1350 ppm Sb (Zachariáš *et al.*, 2004).

Наблюдаемые для **пирита** Галкинского месторождения положительные корреляции Au с Sb, Te, Ag, Zn, Cd и Hg и отрицательная (невысокая) — только с Fe могут указывать на вхождение небольшого (поскольку доля ионного золота первые % от валового) количества Au в состав пирита. Совокупность данных свидетельствует о вероятности гетеровалентного изоморфизма по схемам  $Au^{+3} + Cu^{+1} \leftrightarrow 2Fe^{+2}$  (при этом для As:  $Ag^{+3} + As^{+1} \leftrightarrow 2Fe^{+2}$ , Chouinard *et al.*, 2005) и  $Au^{+1} + Mn^{+3} \leftrightarrow 2Fe^{+2}$  (содержание структурной формы Au в пирите до 7.3 ppm при высокой концентрации в нем марганца, Таусон и др., 2013). Не исключены и другие схемы и их комбинации (реальна, по мнению автора, схема  $Au^{+1} + Sb^{+3} \leftrightarrow 2Fe^{+2}$ ). Остается вероятным механизм внедрения катиона мышьяка в пирит, сопровождающего образование вакансий:  $As^{+3} + nAu^{+1} + 1-n(\square) \leftrightarrow 2Fe^{+2}$ , где  $n = 0 \dots 1$ , т.е. гетеровалентного изоморфизма с появлением дырочных вакансий (дефектов).

Очевидно, тот же катализирующий, по сути, эффект, облегчающий вхождение Au в структуру, оказывают и элементы-примеси в **сфалерите**. В (Vikentyev *et al.*, 2004) для Узельгинского месторождения (в 20 км от Учалинского) показано, что в мономинеральных фракциях чистого от примесей Fe и Cu сфалерита, по данным ИНАА, немного Au (0.9–3 ppm), а в “грязном” сфалерите, содержащем значительные примеси Fe, Cu, Ag, Sb и Hg, количество рассеянного золота больше почти на порядок (1.8–10.6 ppm). Подобный же эффект установлен для сфалерита изученных колчеданных месторождений Урала, а также описан выше в разделе по современным сульфидным постройкам дна океана.

#### О перераспределении золота при метаморфизме

Выделения “видимого” самородного золота на уральских колчеданных месторождениях нередко приурочены к кварцевым прожилкам “альпийского типа” (заметно обогащенным халькопиритом, блеклой рудой, галенитом), секущим сплошные руды (Викентьев и др., 2006). Такое “позд-

нее” самородное золото встречается и в пересекающих колчеданные залежи Южного и Северного Урала дайках диабазов и габбро-диоритов (также обычно в составе кварц-сульфидных прожилков). Подобные же наблюдения сделаны в другой крупнейшей колчеданоносной провинции — Иберийском Пиритовом поясе. Здесь на месторождении Тарсис установлено (Marignac *et al.*, 2003), что на ранние парагенезисы сульфидного штокверка накладываются постскладчатые кварц-сульфидные жилы (с халькопиритом, сфалеритом, Bi- и Te-минералами, пиритом, галенитом и самородным золотом). На основании исследования газово-жидких включений (термометрия и состав) выяснено, что гидротермальные флюиды, сопровождавшие пик метаморфизма (3 кбар), были по природе метаморфическими. Упомянутые поздние рудные парагенезисы были отложены из флюидов на ретроградной ступени метаморфизма (снижение давления до 0.4 кбар и температуры — с 430 до 170°C). Еще более впечатляющие наблюдения недавно сделаны на метаморфизованном месторождении Болиден в Швеции (Wagner *et al.*, 2007): здесь обогащены до 600 г/т Au (включая самородное золото) секущие жилы и разрывные зоны; при метаморфической перекристаллизации арсенопирит “очищается” (с уменьшением в нем содержания с 30–50 до 0–2.7 ppm Au), что и обеспечивает освобождение Au.

Колчеданные (да и золоторудные) месторождения в архейских комплексах обычно содержат невысокую долю “невидимого” золота (по сравнению с более молодыми, Cabri, 1992). Например, для золото-колчеданного месторождения в районе Флин-Флон (Канада) было подсчитано (Healy, Petruk, 1990), что 93% Au находится в виде Au–Ag–Hg-сплавов и лишь небольшая часть — в невидимой форме в пирите (6%) и арсенопирите (1%). Концентрация Au в жильном крупнозернистом пирите обычно ниже 10 ppm. Au в основном концентрируется в богатых мышьяком зонах (или в участках дробления) крупнозернистого пирита, иногда в реликтах фрамбоидального пирита и в областях интенсивной рекристаллизации пирита.

На упоминавшемся месторождении Брансуик № 12 закартированы 5 генераций складок и признаки воздействия метаморфизма зеленосланцевой фации ( $T = 400–425^\circ\text{C}$ ;  $P = 4.4–7.7$  кбар). Густоокрапленные (“полумассивные”) руды несут порфиробласты, возникшие в результате укрупнения пирита и арсенопирита. Сфалерит, галенит и халькопирит обнаруживают интенсивную рекристаллизацию и структуры метаморфического пластичного течения, тогда как богатые пирротинном руды подвержены в основном хрупким деформациям. Метаморфизм привел к общему увеличению размера зерен и появлению на пирите поздних эвгедральных кайм обрастания. Мелкие эвгедральные порфиробласты пирита содержат гораздо меньше Au, чем более крупнозернистые

“псевдо-первичные” массы пирита (McClenaghan *et al.*, 2009). Замечено, что поздние эвгедральные каймы на более раннем пирите также содержат немного Au, еще ниже его концентрация в арсенопирите.

На уральских месторождениях ассоциирующей с колломорфным мышьяковистым пиритом (с повышенными  $C_{Au}$ ) более поздний кристаллически-зернистый пирит также характеризуется на порядок меньшими концентрациями Au, Ag и As (Vikentyev *et al.*, 2004). Повышенная золотонность колломорфного мышьяковистого пирита означает, что предположительно Au в неперекристаллизованных рудах могло изоморфно замещать позиции Fe в решетке мышьяковистого пирита. Часть Au переходила в “видимое” состояние в связи с перекристаллизацией руд и выносом из пирита мышьяка, связываемого затем в теннантит, который характерен для поздних парагенезисов. Освободившееся Ag входило в состав блеклой руды и, частично, самородного золота.

Установленная нами повышенная золотонность почковидного пирита Узельги соответствует данным (Huston *et al.*, 1995), с помощью протонного зонда установивших в рудах колчеданных месторождений Восточной Австралии на порядок более высокие (до 200 ppm) концентрации Au в колломорфных выделениях пирита по сравнению с обычным пиритом (около 10 ppm). Отсутствие для Узельги (рудное тело 3 нижнего уровня) геохимической связи Au с Zn и Ag хорошо коррелирует с данными, приведенными в первой сводке по золотонности крупнейшего в мире (сравнимого только с Уралом) колчеданосного Иберийского Пиритового пояса (Leistel *et al.*, 1998). Ими показано, что указанная связь проявляется в относительно низкотемпературных (<280°C) рудах, образование которых шло на поздних стадиях рудообразования.

На метаморфизованных месторождениях (или их участках) самородное золото, как и теллуриды, встречается даже в рудах с невысокими содержаниями Au (0.2–2 ppm) и Te (10–50 ppm). Для теллуридов, помимо находок их мелких выделений в реликтовых гидротермальных сульфидных трубах (Maslennikov *et al.*, 2009, 2013) и более крупных зерен, образованных при поздних гидротермально-метасоматических процессах (Викентьев и др., 2006; Vikentyev *et al.*, 2004), рассмотрен вариант их образования из сульфидного расплава при контактово-метаморфическом (амфиболитовая фация) анатексисе (Молошаг, 2011).

И все же более характерным является механизм возникновения (укрупнения) самородного золота в результате процессов перекристаллизации первичных руд (Викентьев, 2004). Нередко оно находится в тенях давления крупных кристаллов пирита. Для тех месторождений, где метаморфизм сопровождался тектоническим течением (в крупных или локальных зонах смятия) – Дегтярском, Сан-Дonato,

Карабашском, Гайском, Джусинском, устанавливается наиболее крупное самородное золото и в целом велика доля обособлений “свободного” золота в его валовом содержании в руде (Викентьев и др., 2006). Механизм их возникновения – собирательный диффузионно-метасоматический, обусловленный освобождением Au при перекристаллизации сульфидов.

## ВЫВОДЫ

1. В слабо метаморфизованных рудах Урала, изученных на примере Галкинского и Учалинского месторождений, установлено присутствие минеральных форм золота, обычных для собственно золоторудных месторождений: самородное золото, Au–Ag-теллуриды, золотосодержащие сульфосоли серебра, а также встречены редкие – и для золоторудных, и тем более для колчеданных месторождений минералы – Au–Ag-сульфиды (петровскиит, ютенбогаардит) и селентеллурид (куррилит). Самородное золото образует микронные зерна (1–20, реже до 100 мкм), а также наноразмерные выделения (1–50 нм).

2. В неметаморфизованных колчеданных рудах Урала преобладает тонкодисперсное, “невидимое” золото (до 95% от валового содержания в рудах): это относительно равномерно распределенная субмикронная и наноразмерная вкрапленность в пирите и халькопирите (1) в основном самородного золота и (2) подчиненных Au–Ag-минералов (теллуридов, селентеллуридов и сульфидов), а также (3) структурно-связанное в сульфиде (в пирите, халькопирите, сфалерите и особенно As-пирите с 1.4–4.32 мас. % As), сульфосолях и теллуридах Bi.

3. Для слабо преобразованных колчеданных залежей Урала установлены сравнительно высокие уровни содержаний Au и других микропримесей: в пирите Учалинского месторождения (ИНАА и LA-ICP-MS, г/т): Au <0.1–29.4, Ag <0.1–326, As 93–5370, Sb 1–990; в сфалерите – Au от 0.56 до 1.78 и Ag 6–20; в халькопирите – Au 0.04–0.15, Ag <2–5.7; в блеклой руде (Fe-теннантите) – Au <0.5, Ag 3000. В пирите Галкинского месторождения (ИНАА): As (0.027–0.878 мас. %) и Sb (7.4–873.4 г/т); с содержанием Sb прямо коррелирует Au (0.44–9.59 г/т); Au также связано прямой зависимостью с Te (2.4–453.9 г/т) и Ag (2.15–711.7 г/т).

4. Повышенные содержания Au в пробах “загрязненных” пирита и сфалерита (по сравнению с чистыми), наряду с присутствием многих элементов-примесей (Ag, Sb, As и др.) и корреляцией между их содержаниями могут указывать на наличие в составе этих сульфидов как структурно-связанного золота, так и золота в составе субмикроскопических и наноразмерных включений Au–Ag-содержащих фаз, близких по составу к Zn-тетраэдриту или антимонидам серебра. В то же время нельзя исключить присутствие в пирите содержащих золото наноразмерных доменов пирита с кристаллической струк-

турой, дефектной вследствие сильного обогащения мышьяком и/или сурьмой.

5. Формы ионного золота в рудах изученных месторождений: (1) собственные минералы Au и Ag: Au–Ag-теллуриды, сульфиды и селенотеллуриды, образующие микроскопические (1–25 мкм), субмикроскопические и наноразмерные выделения; (2) минералы, содержащие Au в виде существенной изоморфной примеси (0.1–0.01 мас. %): сульфосоли (блеклая руда, фрейбергит и др.) и менее распространенные минералы Te (алтаит, теллуровисмутит, колорадоит); (3) минералы, содержащие Au в виде незначительной изоморфной примеси (0.001 мас. %), но широко (мышьяковистый пирит и халькопирит) и довольно широко (арсенопирит) распространенные.

6. Рост доли ионного золота в рудах коррелирует увеличению содержания в них Cu; в продуктах обогащения (сульфидных концентратах) доля ионного золота напрямую связана с концентрацией Cu и имеет обратную связь с валовыми содержаниями Au. Возрастание доли ионного золота в медно-цинковых рудах по сравнению с цинковыми, снижение его доли в цинковом и пирит-цинковом концентратах по сравнению с исходной рудой и наоборот – рост доли ионного золота в медном концентрате по сравнению с исходной рудой, по всей вероятности, свидетельствуют о том, что в халькопирит (а также в другие Cu–Fe- и Cu-сульфиды и сульфосоли) Au входит предпочтительно в виде твердого раствора, а в пирите и сфалерите, по-видимому, развиты тончайшие включения выделений самородного золота и других Au–Ag-минералов. Невысокая способность Au встраиваться в структуру пирита отражается на росте доли “свободного” золота в пиритных хвостах по сравнению с исходной рудой (пирит + сфалерит + халькопирит).

### БЛАГОДАРНОСТИ

Автора в проблему “невидимого” золота ввел Н.С. Бортников, за что хотелось бы выразить ему признательность. Отдельные аспекты работы обсуждались с В.П. Молошагом, Б.Р. Тагировым, М.А. Юдовской, Д.И. Криновым, Ю.В. Лаптевым, М.С. Никольским. Автор с благодарностью вспоминает участие в совместных с ними грантах и экспедициях на Урал. Анализы выполнили А.В. Мохов, О.А. Дойникова, Н.В. Трубкин (СЭМ, АЭМ), В.Т. Дубинчук (СЭМ, ПЭМ), А.И. Якушев (РФА), В.А. Сычкова и С.Ф. Винокуров (термохимический метод определения ионного Au), G. Gloy (Mineral Liberation Analysis, FEI Company, Австралия), а также В.Д. Абрамова при содействии D. Savard и Sarah-Jane Barnes (LA-ICP-MS, LabMaTer, Université du Québec à Chicoutimi).

Исследования проводились при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 14–17–00693), аппаратурной помощи фирм Техно-

инфо Лтд. и FEI Company (О.В. Кнауф), Института “Унипромедь” (Екатеринбург) и содействия геологических служб предприятий Уральской горно-металлургической компании и НПО “Полиметалл”.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Богданов Ю.А., Бортников Н.С., Викентьев И.В. и др. Минералого-геохимические особенности гидротермальных отложений и флюида поля Рейнбоу, ассоциированного с серпентинитами, Срединно-атлантический хребет (36°14' с.ш.) // Геология руд. месторождений. 2002. Т. 44. № 6. С. 510–542.
- Бортников Н.С., Кабри Л., Викентьев И.В. и др. Невидимое золото в сульфидах из современных колчеданных построек: К вопросу о поведении золота в субмаринных гидротермальных системах // Геология руд. месторождений. 2003. Т. 45. № 2. С. 510–542.
- Бортников Н.С., Дистлер В.В., Викентьев И.В. и др. Формы нахождения благородных металлов в рудах комплексных месторождений: методология изучения, количественные характеристики, технологическое значение // Проблемы минерагении России. М.: ГЦ РАН, 2012. С. 365–384. URL: [http://onznnews.wdcb.ru/ebooks/minerageny/chap\\_2.1.1.pdf](http://onznnews.wdcb.ru/ebooks/minerageny/chap_2.1.1.pdf)
- Викентьев И.В. Условия формирования и метаморфизм колчеданных руд. М.: Научный мир, 2004. 340 с.
- Викентьев И.В., Молошаг В.П., Юдовская М.А. Формы нахождения и условия концентрирования благородных металлов в колчеданных рудах Урала // Геология руд. месторождений. 2006. Т. 48. № 2. С. 91–125.
- Викентьев И.В., Карпущина В.С., Шишкова Л.Н. и др. Условия образования Учалинского колчеданного месторождения (Ю. Урал) // Проблемы геологии рудных месторождений, минералогии, петрологии и геохимии: Матер. Межд. научн. конф., посв. 100-летию акад. Ф.В. Чухрова. Москва: ИГЕМ РАН, 2008. С. 46–49.
- Викентьев И.В., Русинов В.Л., Русинова О.В. и др. Новое Галкинское золото-полиметаллическое месторождение на Северном Урале // Новые горизонты в изучении процессов магмо- и рудообразования: Матер. Всерос. конф. М.: ИГЕМ РАН, 2010. С. 215–216.
- Винокуров С.Ф., Викентьев И.В., Сычкова В.А. Определение ионной формы золота в колчеданных рудах // Геохимия. 2010. Т. 48. № 5. С. 544–550.
- Гидротермальные сульфидные руды и металлоносные осадки океана. СПб: Недра, 1992. 278 с.
- Жмодик С.М., Верховцева Н.В., Нестеренко В.Ф. и др. Экспериментальное исследование перераспределения золота в процессе ударно-волновой нагрузки пирит-кварцевой смеси (с использованием радионуклида <sup>195</sup>Au) // Геохимия. 2004. № 12. С. 1285–1300.
- Зайков В.В., Мелекесцева И.Ю. Минералы золота и серебра в рудных фациях золото-колчеданно-полиметаллических месторождений Баймакского рудного района, Южный Урал // Литосфера. 2011. № 6. С. 47–67.
- Кнауф О.В. Автоматическая минералогия – поиск редких фаз, классификация руд и контроль качества // Минералогия во всем пространстве сего слова: проблемы укрепления минерально-сырьевой базы и рационального использования минерального сырья: Матер. годич. собр. Рос. минерал. об-ва и Федоровской сессии–2012. СПб.: ЛЕМА, 2012. С. 365–367.

- Кринов Д.И., Бортников Н.С., Чантурия Е.Л.* Новые данные о распределении самородного и химически связанного золота в колчеданных рудах на примере Гайского месторождения (Южный Урал) // Новые идеи в науках о Земле: Матер. Межд. конф. М.: МГГРА, 2007. С. 181–183.
- Лаптев Ю.В., Широносова Г.П., Новикова С.П.* Прогнозирование форм золота в сульфидах по экспериментальным и расчетным данным // ДАН. 2010. Т. 432. № 3. С. 381–385.
- Лодейщиков В.В.* Технология извлечения золота и серебра из упорных руд. Иркутск: Иргиредмет, 1999. 342 с.
- Масленников В.В., Леин А.Ю., Масленникова С.П., Богданов Ю.А.* Фанерозойские “черные курильщики” как индикаторы состава рудовмещающих комплексов // Литосфера. 2010. № 3. С. 153–162.
- Молошаг В.П.* Теллуридная минерализация колчеданных месторождений Урала: новые данные // Литосфера. 2011. № 6. С. 91–102.
- Новгородова М.И., Гамьянин Г.Н., Цепин А.И. и др.* Типоморфизм золотоносных сульфидов и их минеральных ассоциаций // Новые данные о типоморфизме минералов. М.: Наука, 1980. С. 44–57.
- Петровская Н.В.* Самородное золото. М.: Наука, 1973. 347 с.
- Петровская Н.В., Касьянов А.В.* Некоторые черты минералогии и генезиса Учалинского месторождения на Южном Урале // Тр. ЦНИГРИ. Вып. 37. 1960. С. 55–94.
- Тагиров Б.Р., Диков Ю.П., Булеев М.И. и др.* “Невидимое” золото в ковеллине (CuS): синтез и изучение методами РСМА, ЛА-ИСП-МС, РФЭС // ДАН. 2014. Т. 459. № 1. С. 90–95.
- Таусон В.Л., Пастушкова Т.М., Бессарабова О.И.* О пределе и форме вхождения золота в гидротермальный пирит // Геол. и геофиз. 1998. Т. 39. № 7. С. 924–933.
- Таусон В.Л., Бабкин Д.Н., Пастушкова Т.М. и др.* Двойственные коэффициенты распределения микроэлементов в системе “минерал – гидротермальный раствор”. I. Аккумуляция золота пиритом // Геохимия. 2011. № 6. С. 595–604.
- Таусон В.Л., Бабкин Д.Н., Акимов В.В. и др.* Микроэлементы как индикаторы физико-химических условий минералообразования в гидротермальных сульфидных системах // Геол. и геофиз. 2013. Т. 54. № 5. С. 687–706.
- Таусон В.Л., Кравцова Р.Г., Смагунов Н.В. и др.* Структурное и поверхностно-связанное золото в пиритах месторождений разных генетических типов // Геол. и геофиз. 2014. Т. 55. № 2. С. 350–369.
- Afifi A.M., Kelly W.C., Essene E.J.* Phase relations among tellurides, sulfides, and oxides: I. Thermodynamical data and calculated equilibria. II. Applications to telluride-bearing ore deposits // Econ. Geol. 1988. V. 83. P. 377–404.
- Almeida C.M., Olivo G.R., Chouinard A. et al.* Mineral paragenesis, alteration, and geochemistry of the two types of gold ore and the host rocks from the Carlin-type deposits in the southern part of the Goldstrike property, Northern Nevada: implications for sources of ore-forming elements, ore genesis, and mineral exploration // Econ. Geol. 2010. V. 105. P. 971–1004.
- Arehart G.B., Chrysoulis S.L., Kesler S.E.* Gold and arsenic iron sulfides from sediment-hosted disseminated gold deposits // Econ. Geol. 1993. V. 88. P. 171–185.
- Ashley P.M., Creagh C.J., Ryan C.G.* Invisible gold in ore and mineral concentrates from the Hillgrove gold-antimony deposits, NSW Australia // Mineral. Deposita. 2000. V. 35(4). P. 285–301.
- Barker S.L.L., Hickey K.A., Cline J.S. et al.* Uncloaking invisible gold: Use of nano-SIMS to evaluate gold, trace elements, and sulphur isotopes in pyrite from Carlin-type gold deposits // Econ. Geol. 2009. V. 104. P. 897–904.
- Bennet A.J., Benning L.G.* Gold and arsenic interactions with pyrite in hydrothermal solutions // Geochim. Cosmochim. Acta. 2004. V. 68. P. A293.
- Cabri L.J.* The distribution of trace precious metals in minerals and mineral products // Mineral. Mag. 1992. V. 56. P. 289–308.
- Cabri L.J., McMahon G., Bortnikov N.S. et al.* SIMS gold analyses of sea floor sulfide minerals // Proc. 12th Inter. Conf. Secondary Ion Mass Spectrometry, Brussels, Belgium, 5–11 september 1999. Benninghoven A. et al. (eds.). Elsevier Sci. B.V. Publ., 2000a. P. 1019–1022.
- Cabri L.J., Newville M., Gordon R.A.* Chemical speciation of gold in arsenopyrite // Can. Mineral. 2000b. V. 38. P. 1265–1281.
- Cathelineau M., Boiron M.C., Holiger P. et al.* Gold arsenopyrite: crystal-chemistry, location and state, physical and chemical conditions of deposition // Econ. Geol. Mon. 6. 1989. P. 328–341.
- Cepedal A., Fuertes-Fuente M., Martín-Izard A. et al.* Gold-bearing As-rich pyrite and arsenopyrite from the El Valle gold deposit, Asturias, Northwestern Spain // Can. Mineral. 2008. V. 46(1). P. 233–247.
- Chen J.-H., Li Y.-Q., Zhong S.-P., Guo J.* DFT simulation of the occurrences and correlation of gold and arsenic in pyrite // Amer. Mineral. 2013. V. 98. P. 1765–1771.
- Chouinard A., Paquette J., Williams-Jones A.E.* Crystallographic controls on trace-element incorporation in auriferous pyrite from the Pascua epithermal high-sulfidation deposit, Chile-Argentina // Can. Mineral. 2005. V. 43. P. 951–963.
- Ciobanu C.L., Cook N.J., Utsunomiya S. et al.* Gold-telluride nanoparticles in arsenic-free pyrite // Amer. Mineral. 2012. V. 97. P. 1515–1518.
- Cook N.J., Chrysoulis S.L.* Concentrations of “invisible gold” in the common sulfides // Can. Mineral. 1990. V. 28. P. 1–16.
- Cook N.J., Ciobanu C.L., Pring A. et al.* Trace and minor elements in sphalerite: a LA-ICP-MS study // Geochim. Cosmochim. Acta. 2009. V. 73. P. 4761–4791.
- Cook N.J., Ciobanu C.L., Danyushevsky L.V., Gilbert S.* Minor and trace elements in bornite and associated Cu-(Fe)-sulfides: a LA-ICP-MS study // Geochim. Cosmochim. Acta. 2011. V. 75. P. 6473–6496.
- Danyushevsky L., Robinson P., Gilbert S. et al.* Routine quantitative multi-element analysis of sulphide minerals by laser ablation ICP-MS: standard development and consideration of matrix effects // Geochem. Explor. Environ. Anal. 2011. V. 11. P. 51–60.
- Deditius A.P., Reich M., Kesler S.E. et al.* The coupled geochemistry of Au and As in pyrite from hydrothermal ore deposits // Geochim. Cosmochim. Acta. 2014. V. 140. P. 644–670.
- Emsbo P., Hofstra A.H., Lauha E.A. et al.* Origin of high-grade gold ore, source of ore fluid components, and genesis of the Meikle and neighboring Carlin-type deposits, northern Carlin Trend, Nevada // Econ. Geol. 2003. V. 98. P. 1069–1105.
- Fisher L.A., Fougereuse D., Cleverley J.S. et al.* Quantified, multi-scale X-ray fluorescence element mapping using the

- Maia detector array: application to mineral deposit studies // *Miner Deposita*. 2014. DOI 10.1007/s00126-014-0562-z.
- Fleet M.E., Mumin A.H.* Gold-bearing arsenian pyrite and marcasite and arsenopyrite from Carlin Trend gold deposits and laboratory synthesis // *Amer. Mineral*. 1997. V. 82(1–2). P. 182–193.
- Garuti G., Zaccarini F.* Minerals of Au, Ag and U in volcanic-rock-associated massive sulfide deposits of the Northern Apennine ophiolite (Italy) // *Can. Mineral*. 2005. V. 43. P. 935–950.
- Gaspar O.C.* Mineralogy and sulfide mineral chemistry of the Neves-Corvo ores, Portugal: insight into their genesis // *Can. Mineral*. 2002. V. 40. P. 611–636.
- Genkin A.D., Bortnikov N.S., Cabri L. et al.* A multidisciplinary study of invisible gold in arsenopyrite from four mesothermal gold deposits in Siberia, Russian Federation // *Econ. Geol.* 1998. V. 93. P. 463–487.
- Hannington M.D., de Ronde C.E.J., Petersen S. et al.* Seafloor tectonics and submarine hydrothermal systems // *Economic Geology 100th Anniv. Vol. Hedenquist J.W., Thompson J.F.H., Goldfarb R.J. et al., eds. Littleton, Colorado: Soc. Econ. Geol., 2005. P. 111–141.*
- Healy R.E., Petruk W.* Petrology of Au-Ag-Hg-alloy and “invisible” gold in the Trout Lake massive sulfide deposit, Flin Flon, Manitoba // *Can. Mineral*. 1990. V. 28. P. 189–206.
- Hough R.M., Noble R.R.P., Reich M.* Natural gold nanoparticles // *Ore Geol. Rev.* 2011. V. 42. P. 55–61.
- Huston D.L.* Gold in volcanic-hosted massive sulfide deposits: distribution, genesis and exploration // *Rev. Econ. Geol.* 2000. V.13. P. 401–426.
- Huston D.L., Sie S.H., Suter G.F. et al.* Trace elements in sulfide minerals from Eastern Australian volcanic-hosted massive sulfide deposits. I. Proton microprobe analyses of pyrite, chalcopyrite, and sphalerite. II. Selenium levels in pyrite: comparison with  $\delta^{34}\text{S}$  values and implications for the source of sulfur in volcanogenic hydrothermal systems // *Econ. Geol.* 1995. V. 90. P. 1167–1196.
- Hutchinson R.W.* Precious metals in massive base metal sulfide deposits // *Geologische Rundschau*. 1990. V. 79(2). P. 241–263.
- Kozerenko S.V., Wagner F.E., Friedl J., Fadeev V.V.* Gold in pyrite formation processes: 3. Mössbauer study of synthetic gold-bearing iron sulfides // *Geochem. Intern.* 2001. V. 39. Suppl. 2. P. S167–S172.
- Larocque A.C.L., Hodgson C.J., Cabri L.J. et al.* Ion-microprobe analysis of pyrite, chalcopyrite and pyrrhotite from the Mobrun VMS deposit in northwestern Quebec: evidence for metamorphic remobilization of gold // *Can. Mineral*. 1995. Vol. 33. P. 373–388.
- 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.
- Leistel J. M., Marcoux E., Deschamps Y., Joubert M.* Antithetic behavior of gold in the volcanogenic massive sulphide deposits of the Iberian Pyrite Belt // *Mineral. Deposita*. 1998. V. 33(1–2). P. 2–30.
- Li J., Fing D., Qi J., Zhang G.* The existence of the negative valence state of gold in sulfide minerals and its formation mechanism // *Acta Geol. Sinica*. 1995. V. 69. P. 67–77.
- Maddox L.M., Bancroft G.M., Scaini M.J., Lorimer J.W.* Invisible gold: comparison of Au deposition on pyrite and arsenopyrite // *Amer. Miner.* 1998. V. 83. № 11–12. P. 1240–1245.
- Marignac C., Diagona B., Cathelineau M. et al.* Remobilisation of base metals and gold by Variscan metamorphic fluids in the south Iberian pyrite belt: evidence from the Tharsis VMS deposit // *Chem. Geology*. 2003. V. 194. Is. 1–3. P. 143–165.
- Maslennikov V.V., Maslennikova S.P., Large R.R., Danyushevsky L.V.* Study of trace element zonation in vent chimneys from the Silurian Yaman-Kasy volcanic-hosted massive sulphide deposit (Southern Urals, Russia) using laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICPMS) // *Econ. Geol.* 2009. V. 104. P. 1111–1141.
- Maslennikov V.V., Maslennikova S.P., Large R.R. et al.* Tellurium-bearing minerals in zoned sulfide chimneys from Cu–Zn-massive sulfide deposits of the Urals, Russia // *Mineral. Petrol.* 2013. V. 107(1). P. 67–99.
- McClenaghan S.H., Lentz D.R., Cabri L.J.* Abundance and speciation of gold in massive sulfides of the Bathurst Mining Camp, New Brunswick, Canada // *Can. Mineral*. 2004. V. 42. P. 851–871.
- McClenaghan S.H., Lentz D.R., Martin J., Diegor J.* Gold in the Brunswick No. 12 volcanogenic massive sulfide deposit, Bathurst Mining Camp, Canada: Evidence from bulk-ore analysis and laser-ablation ICP-MS-data on sulfide phases // *Mineral. Deposita*. 2009. V. 44. P. 523–557.
- Melekestseva I.Yu., Kotlyarov V.A., Khvorov P.V. et al.* Noble-metal mineralization in the Semenov-2 hydrothermal field (13°31'N), Mid-Atlantic Ridge // *Geol. Ore Dep.* 2010. 52(8). P. 800–810.
- Mercier-Langevin P., Dubü B., Bücu V., Hannington M.D.* The gold content of volcanogenic massive sulfide deposits // *Mineral. Deposita*. 2011. V. 46(5). P. 509–539.
- Muntean J.L., Cline J.S., Simon A.C., Longo A.A.* Magmatic-hydrothermal origin of Nevada’s Carlin-type gold deposits // *Nature Geoscience*. 2011. V. 4. P. 122–127.
- Nature’s Nanostructures. Barnard A.S., Guo H., Eds. Singapore: Pan Stanford Publishing, 2012. 554 p.
- Palenik C.S., Utsunomia S., Reich M. et al.* “Invisible” gold revealed: Direct imaging of gold nanoparticles in a Carlin-type deposit // *Amer. Mineral*. 2004. V. 89. P. 1359–1366.
- Pals D.W., Spry P.G., Chryssoulis S.* Invisible gold and tellurium in arsenic-rich pyrite from the Emperor gold deposit, Fiji: Implications for gold distribution and deposition // *Econ. Geol.* 2003. V. 98. P. 479–493.
- Petersen S., Herzig P.M., Hannington M.D. et al.* Submarine gold mineralization near Lihir Island, New Ireland Fore-Arc, Papua New Guinea // *Econ. Geol.* 2002. V. 97. № 8. P. 1795–1814.
- Prokin V.A., Buslaev F.P.* Massive copper-zinc sulfide deposits in the Urals // *Ore Geol. Rev.* 1999. V. 14. P. 1–69.
- Revan M.K., Genç Y., Maslennikov V.V. et al.* Mineralogy and trace-element geochemistry of sulfide minerals in hydrothermal chimneys from the Upper-Cretaceous VMS deposits of the eastern Pontide orogenic belt (NE Turkey) // *Ore Geol. Rev.* 2014. V. 63. P. 129–149.
- Ryan C.G., Siddons D.P., Kirkham R. et al.* The Maia detector array and x-ray fluorescence imaging system: locating rare precious metal phases in complex samples // *Proc. SPIE 8851: 88510Q*. 2013. DOI: 10.1117/12.2027195.
- Reich M., Kesler S.E., Utsunomiya S. et al.* Solubility of gold in arsenian pyrite // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2005. V. 69. P. 2781–2796.
- Reich M., Deditius A., Chryssoulis S. et al.* Pyrite as a record of hydrothermal fluid evolution in a porphyry copper system: A SIMS/EMPA trace element study // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2013. V. 104. P. 42–62.

- Simon G., Huang H., Penner-Hahn J.E. et al.* Oxidation state of gold and arsenic in gold-bearing arsenian pyrite // *Amer. Mineral.* 1999a. V. 84. P.1071–1079.
- Simon G., Kesler S.E., Chrystoulis S.* Geochemistry and textures of gold-bearing arsenian pyrite, Twin Creeks, Nevada: Implications for deposition of gold in Carlin-type deposits // *Econ. Geol.* 1999b. V. 94. P. 405–422.
- Sung Y.H., Brugger J., Ciobanu C.L. et al.* Invisible gold in arsenian pyrite and arsenopyrite from a multistage Archean gold deposit: Sunrise Dam, Eastern Goldfields Province, Western Australia // *Mineral. Deposita.* 2009. V. 44. P. 765–791.
- Tauson V.L.* Gold solubility in the common gold-bearing minerals: experimental evaluation and application to pyrite // *Eur. J. Miner.* 1999. V. 11. № 6. P. 937–947.
- Vaughan J.P., Kyin A.* Refractory gold ores in Archean greenstones, Western Australia: mineralogy, gold paragenesis, metallurgical characterization and classification // *Mineral. Mag.* 2004. V. 68. P. 255–277.
- Vikentyev I.V.* Precious metal and telluride mineralogy of large volcanic-hosted massive sulfide deposits in the Urals // *Mineral. Petrol.* 2006. V. 87. P. 305–326.
- Vikentyev I.V., Yudovskaya M.A., Mokhov A.V. et al.* Gold and PGE in sulfide massive sulphide ore of the Uzelginsk deposit, Southern Urals, Russia // *Can. Mineral.* 2004. V. 42. № 5. P. 651–665.
- Vikentyev I.V., Abramova V.D., Moloshag V.P., Su Shang-guo.* PGE in minerals of volcanogenic massive sulfide deposits of the Urals: ore geochemistry and first LA-ICP-MS data // *Abs.12<sup>th</sup> Int. Platinum Symp.* Yekaterinburg, 2014. P. 326–327.
- Wagner F.E., Marion P., Regward J.R. et al.* Mössbauer study of chemical state of gold in ores // *Gold. Proc. Conf. on Gold Extractive metallurgy.* Johannesburg: South African Ins. Min. Metal. 1986. V. 20. P. 435–443.
- Wagner T., Klemm R., Wenzel T., Mattsson B.* Gold upgrading in metamorphosed massive sulfide ore deposits: Direct evidence from laser-ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry analysis of invisible gold // *Geology.* 2007. V. 35. P. 775–778.
- Ye J., Shi X.F., Yang Y.M. et al.* The occurrence of gold in hydrothermal sulfide at Southwest Indian Ridge 49.6°E // *Acta Oceanol. Sin.* 2012. V. 31. № 6. P. 72–82.
- Zachariáš J., Frýda J., Paterová B., Mihaljevič M.* Arsenopyrite and As-bearing pyrite from the Roudny deposit, Bohemian Massif // *Mineral. Mag.* 2004. V. 68(1). P. 31–46.