

УДК 549.324.62; 553.41; 553.086

## “НЕВИДИМОЕ” ЗОЛОТО В СИНТЕТИЧЕСКИХ И ПРИРОДНЫХ КРИСТАЛЛАХ АРСЕНОПИРИТА (ВОРОНЦОВСКОЕ МЕСТОРОЖДЕНИЕ, СЕВЕРНЫЙ УРАЛ)

© 2019 г. Е. В. Ковальчук<sup>1,\*</sup>, Б. Р. Тагиров<sup>1</sup>, И. В. Викентьев<sup>1</sup>, Д. А. Чареев<sup>2</sup>, Е. Э. Тюкова<sup>1,3</sup>, М. С. Никольский<sup>1</sup>, С. Е. Борисовский<sup>1</sup>, Н. С. Бортник<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН  
Россия, 119017, Москва, Старомонетный пер., 35

<sup>2</sup>Институт экспериментальной минералогии РАН  
Россия, 142432, Московская область, Черноголовка, ул. Академика Осипяна, 4

<sup>3</sup>Научный геоинформационный центр РАН  
Россия, 119019, Москва, ул. Новый Арбат, 11

\*E-mail: elena7kovalchuk@gmail.com

Поступила в редакцию 01.04.2019 г.

После доработки 10.06.2019 г.

Принята к публикации 19.06.2019 г.

В рудах гидротермальных месторождений золото часто рассеяно в “невидимой” форме в наиболее распространенных минералах системы Fe–As–S. Предполагается, что форма нахождения “невидимого” Au может быть неструктурной (наноразмерные включения металла и его соединений) и химически связанной (изоморфное замещение). Целью работы является определение диапазона концентраций “невидимого” Au, формы его нахождения в арсенопирите FeAsS и условий, которые способствуют образованию золотоносного арсенопирита, путем изучения синтетических и природных кристаллов (Воронцовское месторождение, Северный Урал, тип Карлин). Синтез кристаллов арсенопирита выполнялся с использованием ампульной методики в эвтектическом расплаве хлоридов щелочных металлов и Al при стационарном температурном градиенте, температура на холодном конце ампулы 400–500°C. Химический состав арсенопирита изучался методом рентгеноспектрального микроанализа. Состав синтезированного нами арсенопирита варьировал в пределах (ат.%): по содержанию Fe от 32.6 до 34.4, по As от 30.0 до 36.5, по S от 29.4 до 36.0. Содержание Au в арсенопирите изменяется от предела обнаружения (<45 ppm) до 3 мас.%. Полученные данные по составу синтетических кристаллов сравнивались с теоретическими трендами, рассчитанными для разных форм нахождения Au. Установлено, что наклон линий тренда, построенных по результатам усредненных определений составов арсенопирита, весьма близок к теоретической линии изоморфного замещения Au ↔ Fe. Это позволяет полагать, что при параметрах опытов образовывался изоморфный твердый раствор, в котором Au находилось в позиции Fe. В целом все данные, полученные нами для образцов синтетических и природных арсенопиритов, показывают сильную отрицательную корреляционную связь между содержаниями Au и Fe, что подтверждает образование твердого раствора с Au в катионной позиции. Кроме того, наблюдается более слабая прямая корреляция Au–As: более высокие концентрации Au характерны для мышьяковистого (As/S (ат.%) > 1) и близкого к стехиометричному арсенопирита, в то время как в сернистом арсенопирите содержание Au не превышает 0.25 мас.%. В природном арсенопирите эта зависимость проявляется не только на локальном уровне в пределах одного зерна, но и в целом на месторождении: поздний, более мышьяковистый арсенопирит, образовавшийся при более низких температуре и летучести серы ( $T = 250\text{--}370\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\lg fS_2 = -12 \div -17$ ), является более золотоносным по отношению к раннему ( $T = 270\text{--}400\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\lg fS_2 = -7 \div -9$ ). Сравнение полученных данных с литературными показывает, что рост содержания Au в арсенопирите с увеличением мышьяковистости и снижением содержания Fe является общей чертой руд месторождений типа Карлин. Мы полагаем, что в отличие от обратной корреляционной связи Au – Fe, корреляция Au – As с точки зрения кристаллохимии неочевидна и может быть обусловлена внешними по отношению к арсенопириту факторами – разницей в составе рудообразующих гидротермальных растворов и летучести серы.

**Ключевые слова:** арсенопирит, золото, рентгеноспектральный микроанализ, форма нахождения, синтетические кристаллы, Воронцовское месторождение, тип Карлин.

**DOI:** <https://doi.org/10.31857/S0016-777061562-83>

## ВВЕДЕНИЕ

Золото в рудах гидротермальных месторождений часто связано с минералами, содержащими As, — арсенопиритом  $\text{FeAsS}$ , мышьяковистым пиритом  $\text{FeS}_2$  и реже — леллингитом  $\text{FeAs}_2$ . Арсенопирит является одним из основных рудных минералов ряда гидротермальных месторождений, включая крупные и суперкрупные месторождения, где Au добывается в качестве основного рудного компонента или извлекается попутно. К этим объектам относятся золоторудные месторождения типа Карлин (например, Fleet, Mumin 1997; Palenik *et al.*, 2004), эпитеpmальные (Cook *et al.*, 2009), мезотермальные (Bortnikov *et al.*, 1993; Genkin *et al.*, 1998) или орогенные золоторудные (Goldfarb *et al.*, 2005; Large *et al.*, 2007; Sung *et al.*, 2009), Cu-Au скарновые (Cepedal *et al.*, 2008) и колчеданные месторождения (Cook, Chrissoulis, 1990; Wagner *et al.*, 2007; McClenaghan *et al.*, 2009; Викентьев, 2015). В рудах этих месторождений сульфиды, особенно арсенопирит и мышьяковистый пирит, содержат Au в “невидимой” форме, которую невозможно идентифицировать с помощью методов оптической и сканирующей электронной микроскопии. “Невидимое” Au рассеяно в сульфидах в виде изоморфной примеси, наноразмерных включений  $\text{Au}^0$  или соединений Au с полуметаллами (As, Sb, Bi, Te) (Cabri *et al.*, 1989, 2000, Genkin *et al.*, 1998). Вхождению Au в арсенопирит в рассеянном виде благоприятствует невыдержанность его состава (соотношения As/S и  $\text{Fe}/(\text{As} + \text{S})$ ) в пределах кристалла, контрастная ростовая зональность, а также дефектность структуры этого минерала. Золото в “невидимом” состоянии гораздо сложнее извлечь при переработке руды традиционными и экологически щадящими способами обогащения, и большая его часть попадает в отходы. Поэтому выявление условий, благоприятствующих образованию упорных руд, и детализация форм нахождения “невидимого” Au в сульфидах необходимы для оптимизации технологий глубокого извлечения Au из упорных золотосодержащих руд.

Настоящая работа является частью цикла наших исследований, посвященных состоянию рассеянного Au в сульфидах Cu, Fe и Zn (Тагиров и др., 2014; Tagirov *et al.*, 2016; Викентьев и др., 2016; Trigub *et al.*, 2017; Filimonova *et al.*, 2019). За 20 лет, прошедших после выхода первой работы по сопоставительному изучению природного и синтетического золотосодержащего арсенопирита (Fleet, Mumin, 1997), возможности спектральных методов анализа существенно расширились. Задачи настоящей работы — путем изучения зональных кристаллов арсенопирита, образовавшихся при контрастных значениях физико-химических параметров системы (температура, летучесть серы:

(i) выявить влияние этих факторов на содержание и характер распределения Au, (ii) установить связь между содержанием Au и концентрацией основных компонентов арсенопирита (Fe, As, S), (iii) установить схему изоморфного замещения Au в арсенопирите и определить пределы концентраций Au, при которых возможно образование твердого раствора. Эти задачи решались путем анализа синтетических и природных кристаллов арсенопирита методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА). Синтетические кристаллы были получены в системе, содержащей избыток Au в виде металла. За счет высоких концентраций Au в синтезированных образцах появилась возможность их детального исследования методом РСМА и выявления связи между содержаниями примесного (Au) и основных компонентов арсенопирита. На количественном уровне установлены механизм изоморфного замещения и пределы вхождения Au в матрицу арсенопирита. Эта информация сопоставлена с данными для образцов природного арсенопирита месторождения типа Карлин (Воронцовское, Северный Урал) — одного из крупнейших золоторудных объектов Урала. Полученные данные показали, что основные закономерности образования золотосодержащего арсенопирита имеют общий характер для синтетических и природных образцов и справедливы как для локального уровня — отдельных зон кристалла, так и для месторождения в целом.

## СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ

Опубликованные данные по состоянию Au в арсенопирите в основном получены путем интерпретации результатов изучения химического состава природных минералов и синтетических кристаллов с помощью методов сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) и вторично-ионного зонда (SIMS). Ниже приводятся результаты основных работ по исследованию химического состава арсенопирита, задачей которых являлось установление формы нахождения Au. Распределение Au, As, S и Fe в зональных зернах арсенопирита из мезотермальных месторождений Chatelet и Villeranges (Центральный массив, Франция) было изучено с использованием СЭМ (Marsoux *et al.*, 1989). Было установлено, что Au концентрируется в зонах кристаллов, отличающихся высоким содержанием As, причем преимущественно в краевых, которые обеднены Fe. Предполагалось, что Au может замещать Fe в структуре арсенопирита. Изучение этих же образцов арсенопирита методом РСМА (Johan *et al.*, 1989) показало дефицит S в зернах, обогащенных Au, и существование резкой отрицательной корреляции между концентрациями Au и Fe. Однако в зонах, обогащенных Au,

корреляции между As, Au и Sb не установлены. Авторы предположили, что избыток As замещает Fe в катионной подрешетке, тогда как для Au реализуется схема замещения  $2As [Fe] = Au$  (или Sb) + Fe, где [Fe] – катионная позиция в структуре арсенопирита. Еще одно исследование арсенопирита из месторождения Chatelet также выявило положительную корреляцию Au с As (Cathelineau *et al.*, 1989) и выявило рост содержаний As и Au по периферии кристаллов, в то время как центральные части исследованных кристаллов были обогащены Sb и обеднены Au.

Кристаллы арсенопирита с содержанием до 1.7 мас.% Au были синтезированы в гидротермальных условиях при 500 °C и 2 кбар (Wu, Delbove, 1989). В них установлена сильная отрицательная корреляция Au с Fe и положительная Au с As. В дальнейшем положительная связь между содержаниями Au и As, и отрицательная – между Au и Fe были подтверждены в кристаллах, полученных при 400–500 °C, 1 и 2 кбар (Wu *et al.*, 1990). Отмечено, что содержание As в синтезированном арсенопирите достигало 40 ат.%, что находится вне поля устойчивости FeAsS и может быть связано с неравновесными условиями роста арсенопирита. Выявленные корреляции были объяснены замещением Fe на Au в структуре арсенопирита (Wu, Delbove, 1989, Wu *et al.*, 1990).

При изучении сульфидов из рудника Кэмпбелл (Red Lake, Онтарио, Канада) с помощью методов СЭМ и SIMS установлено, что в зональных кристаллах арсенопирита края зерен, обогащенные Au, обладают повышенными содержаниями As и пониженными – S по сравнению с центральными частями зерен с низким содержанием Au (Tarnocai *et al.*, 1997). Авторы интерпретировали полученные данные как твердый раствор с Au в катионной позиции.

Исследование синтетических арсенопирита, леллингита, мышьяковистого пирита, марказита и пирротина, полученных в гидротермальных условиях при 205–605 °C и 1.3–1.6 кбар, и природных мышьяковистого пирита и арсенопирита из месторождения Deep-Star (Карлин Тренд, Невада, США) выявило, что большинство образцов синтетического арсенопирита обладали недостатком Fe по сравнению со стехиометрическим составом (Fleet, Mumin 1997). Концентрация Au в них достигала 3 мас.% при повышенном содержании As. Прямая корреляция Au–As и обратная Au–Fe были установлены путем анализа кристаллов синтетического арсенопирита с помощью метода РСМА. Природный арсенопирит оказался обогащенным серой по сравнению со стехиометрическим составом и не содержал высоких концентраций Au.

При исследовании арсенопирита из мезотермальных месторождений, расположенных на Енисейском Кряже и в Верхоянско-Колымском реги-

оне (Восточная Сибирь, Россия), методами SIMS и РСМА было установлено, что Au концентрируется в зернах, обедненных As, при зональном характере распределения Au в отдельных зернах (Genkin *et al.*, 1998). Избыток S по отношению к As и повышенные содержания катионов в золотосодержащих зернах арсенопирита месторождений Олимпиада (Енисейский Кряж) и Сентачан (Верхоянско-Колымский регион) подтверждены (Cabri *et al.*, 2000) с использованием методов РСМА и SIMS.

В арсенопирите из орогенного Au месторождения Suurikuusikko (западная Финская Лапландия) обнаружена концентрическая зональность в распределении Au (Kojonen, Johanson, 1999): края зерен обогащены Sb и обеднены Au. Сравнение составов золотоносного арсенопирита из месторождения Châtelet (Франция) с арсенопиритом из золоторудных месторождений Португалии, Австралии и Южной Африки показало, что арсенопирит месторождения Châtelet является наиболее обогащенным Au и As (Benzaazoua *et al.*, 2007).

Отсутствие корреляции Au и As выявлено в игольчато-призматических кристаллах раннего арсенопирита с высоким содержанием Au ( $C_{Au} = 490–2040$  ppm) из крупных золото-сульфидных месторождений Суздальское, Жерек и Большевик в Восточном Казахстане (Ковалев и др., 2011).

Изучение золотоносного арсенопирита из месторождения Obuasi (Гана) методами рентгенофлуоресцентной микроскопии (XFM) и атомно-зондовой микроскопии (Fougerouse *et al.*, 2016) выявило, что участки зерен, обогащенные Au (до 2169 ppm рассеянного Au), обеднены As, а наименьшие содержания Au установлены в обогащенных As участках. Применение метода атомно-зондовой микроскопии позволило выделить два типа распределения Au: наноразмерные кластеры атомов Au<sup>0</sup> и золото, равномерно рассеянное в решетке арсенопирита, т. е. твердый раствор Au<sup>+</sup>. Характер распределения Au не зависел от его содержания: равномерно рассеянное Au встречалось в зонах с максимальной и минимальной концентрацией Au. Считая связи Au–Au энергетически более выгодными, чем вхождение Au в структуру арсенопирита, было предположено, что форма нахождения Au определяется скоростью роста кристалла. При его медленном росте образуются наноразмерные включения самородного золота, а при быстром – связь Au–Au не успевает образоваться и Au<sup>+</sup> входит в структуру арсенопирита.

Таким образом, для большинства образцов природных и синтетических арсенопиритов обнаружена положительная корреляция Au–As. Однако в ряде случаев эта зависимость нарушается: например, в арсенопирите из мезотермальных месторождений северо-востока России, место-



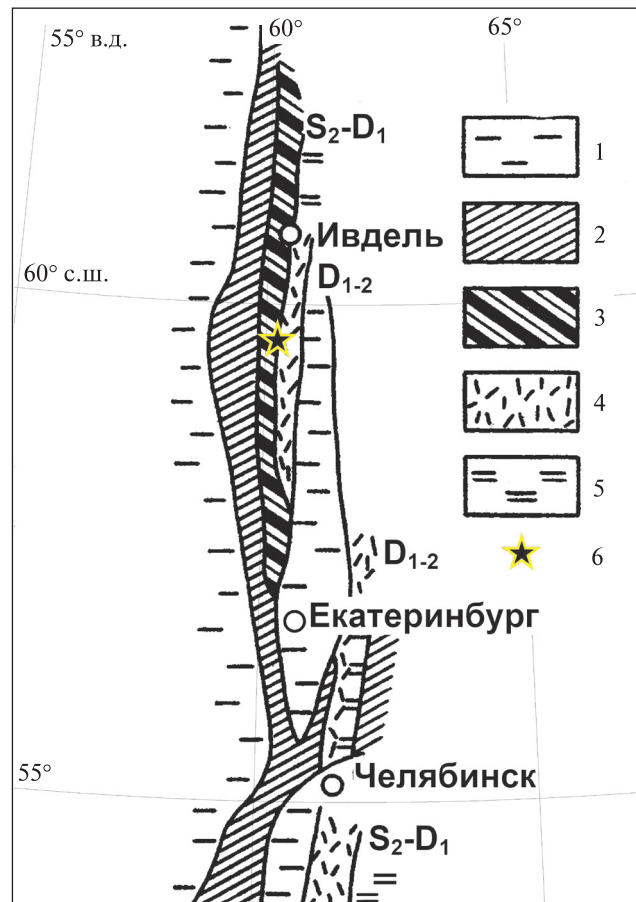
рождений São Bento (Бразилия), Sheba (Южная Африка), Obuasi (Гана) и в золото-сульфидных месторождениях Восточного Казахстана.

Состояние рассеянного Au (локальное атомное окружение, положение в структуре минерала в случае образования твердого раствора и валентное состояние) может быть достоверно установлено только с помощью спектроскопических методов. Золотосодержащий арсенопирит был изучен с использованием мессбауэровской спектроскопии (Marion *et al.*, 1986; Cathelineau *et al.*, 1989; Voiron *et al.*, 1989; Wu *et al.*, 1990; Genkin *et al.*, 1998) и рентгеновской спектроскопии поглощения – XAS (Cabri *et al.*, 2000; Trigub *et al.*, 2017). В случае, когда Au присутствует в “химически связанном” состоянии, изомерный сдвиг основного резонанса мессбауэровского спектра  $^{197}\text{Au}$  находится между  $+3$  и  $+4$  мм  $\times$  с $^{-1}$  для всех природных и синтетических арсенопиритов независимо от их происхождения. Было показано, что этот пик не может быть обусловлен присутствием собственного минерала (фазы Au ( $\text{Au}_2\text{S}$ ,  $\text{Au}_2\text{S}_3$ , калаверита  $\text{AuTe}_2$ , ауростибита  $\text{AuSb}_2$ )), и поэтому он был отнесен к форме Au, “химически связанной” в структуре арсенопирита. Отметим, что в изученных образцах концентрация этой формы Au достигала нескольких десятых мас. %.

Результаты измерений рентгеновских спектров поглощения природного арсенопирита с месторождений Sheba, São Bento и Сентачан, выполненных методом рентгеновской спектроскопии поглощения в околограничной области микро-XANES (Cabri *et al.*, 2000) показали, что Au в этих образцах присутствует в основном в “химически связанном” состоянии, которое отлично от металлического Au,  $\text{Au}_2\text{S}$  и  $\text{AuSb}_2$ . Недавно нами опубликованы результаты исследования синтетических золотосодержащих арсенопиритов методом XANES спектроскопии (Trigub *et al.*, 2017). При интерпретации полученных данных использовались результаты квантовохимических расчетов, выполненных методом теории функционала электронной плотности (DFT), и результаты теоретического моделирования XANES спектров. На основании полученных данных установлено, что Au может замещать Fe в структуре арсенопирита. Определены параметры локального атомного окружения и заряды атомов в золотосодержащем арсенопирите. Однако в синтезированных нами образцах возможность замещения  $\text{Au} \rightarrow \text{Fe}$  была реализована только при низких концентрациях Au, составляющих несколько десятков ppm. При более высоких содержаниях Au присутствовало в основном в виде металла  $\text{Au}^0$ . Поэтому одной из задач настоящей работы является изучение образцов арсенопирита и определение формы нахождения Au при высоких концентрациях примеси – от сотен ppm до мас. % Au.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТА (ВОРОНЦОВСКОЕ МЕСТОРОЖДЕНИЕ)

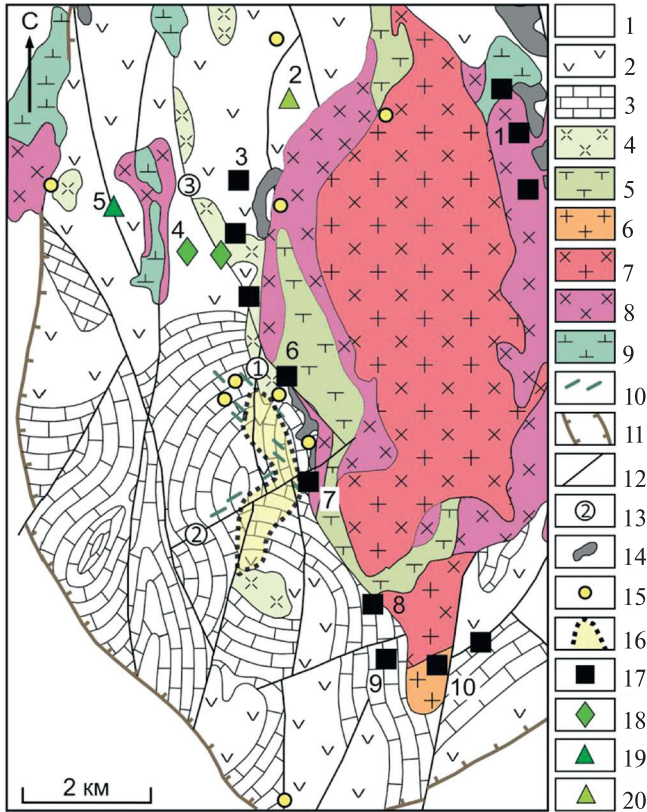
Воронцовское золоторудное месторождение ( $59^\circ 39' 5''$  с.ш.,  $60^\circ 12' 56''$  в.д.) расположено в Краснотурьинском районе Свердловской области в Ауэрбаховском вулканоплутоническом поясе (Язева и др., 1989; Минина, 1994) (фиг. 1). Оно обрабатывается с 1999 года карьерным способом ЗАО “Золото Северного Урала”; отлиты в слитках более 55 т золота и 50 т серебра. Включающему месторождение Турьинско-Ауэрбаховскому рудному району отвечает одноименная вулканотектоническая депрессия с пологим падением крыльев к центру структуры (фиг. 2). Она выполнена осадочными, вулканогенно-осадочными и вулканогенными породами краснотурьинской свиты (эмс-нижний эйфель).



Фиг. 1. Позиция Воронцовского месторождения на тектонической схеме средней части Урала, упрощенно по (Язева и др., 1989).

1 – комплексы пассивной окраины и микроконтинентов; 2 – тектонические скученные комплексы океанической коры и энсиматических островных дуг; 3 – базальтоидные (железносные) вулканоплутонические ассоциации краевых поясов; 4 – андезитоидные (меденосные) вулканоплутонические ассоциации краевых поясов; 5 – трахиандезит-монциодоритовые ассоциации; 6 – Воронцовское месторождение.





**Фиг. 2.** Схематическая геологическая карта южной части Турьинско-Ауэрбаховского рудного района. Используются фондовые материалы Н.С. Лисова (1978) и В.Н. Боброва (1991).

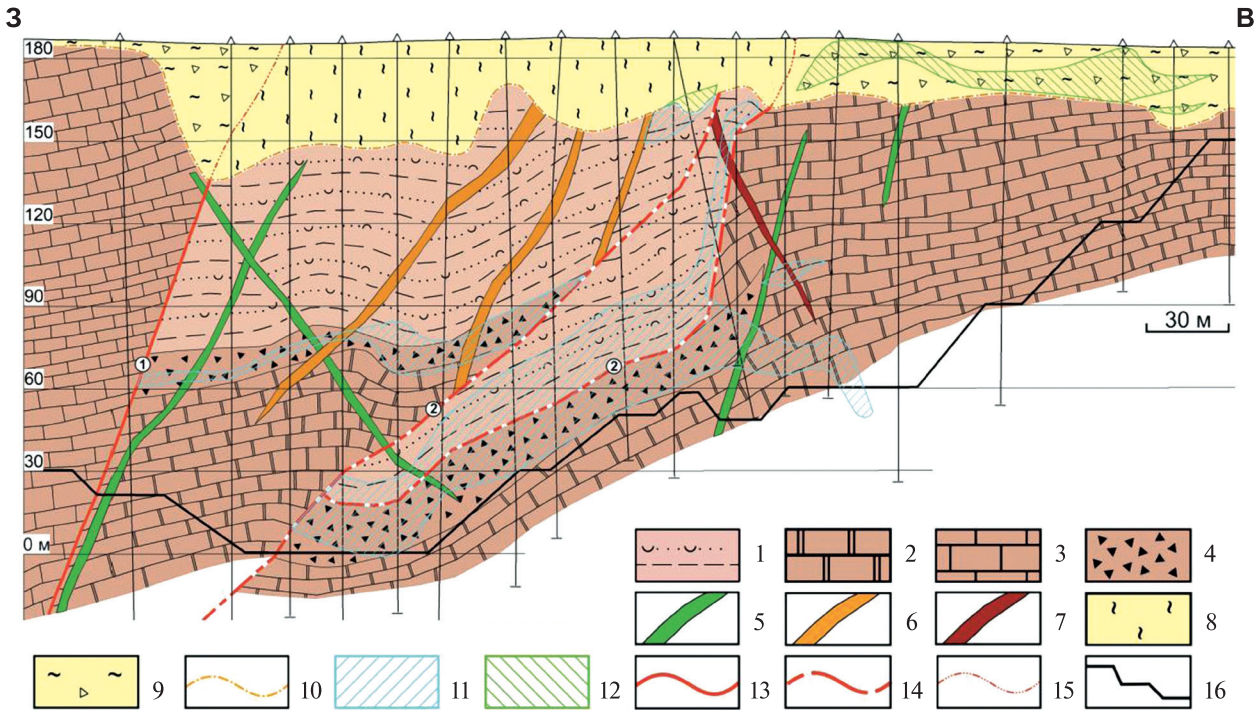
1 – вулканогенные образования трахибазальт-трахиандезитовой формации, в подчиненном количестве – туфогенно-осадочные разности и известняки, турьинская свита ( $S_2-D_1tr$ ); 2–3 – осадочные, туфогенно-осадочные и вулканогенные образования базальт-андезит-дацитовая формации, краснотурьинская свита ( $D_1kr$ ): 2 – андезиты, их туфы, туфопесчаники, туфоалевролиты; 3 – известняки; 4–5 – раннедевонские субвулканические образования: 4 – диоритовые порфириды; 5 – андезибазальтовые и долеритовые порфириды; 6–9 – интрузивные образования габбро-диорит-гранитовой формации, ауэрбаховский комплекс ( $D_1a$ ): 6 – граниты, аляскитовые граниты; 7 – гранодиориты; 8 – диориты, кварцевые диориты; 9 – габбро, габбродиориты; 10 – дайки диоритовых порфиридов, лампрофиров, долеритов и габбродолеритов (вне масштаба); 11 – разломы, ограничивающие вулканотектоническую депрессию; 12 – остальные тектонические нарушения; 13 – рудоконтролирующие разломы района Воронцовского месторождения: 1 – Воронцовский, 2 – Южноворонцовский, 3 – Североворонцовский; 14 – участки скарнирования; 15 – рудопроявления золото-сульфидно-кварцевой формации; 16 – контур золоторудного Воронцовского месторождения; 17 – магнетит-скарновые месторождения; 18 – то же, с наложенной пирротиновой и пирит-халькопиритовой минерализацией; 19 – медно-скарновое месторождения с пирит-халькопиритовыми рудами; 20 – то же, с эпидозитами. Скарновые месторождения и проявления (Подлесский, 1979): 1 – Ауэрбаховское, 2 – Ново-Песчанское, 3 – Северо- и Южно-Песчанские, 4 – Западно-Песчанское, 5 – Полуденское, 6 – Северо-Воронцовское и Воронцовское, 7 – Южно-Воронцовское, 8 – Гаревское, 9 – Владыкинское, 10 – Каквинское.

В южной части района в тесной связи с Ауэрбаховским интрузивным массивом габбро-диорит-гранодиоритовой формации, близким по возрасту краснотурьинской свите, обособляется Ауэрбаховская группа железоскарновых месторождений и золоторудное Воронцовское месторождение (Сазонов и др., 1998; Мурзин, Сазонов, 1999; Бобров, 2013).

В Воронцовском рудном поле вскрыто две толщи краснотурьинской свиты. Нижнюю (и основную) часть разреза составляет толща рифогенных известняков – массивных и неясно-слоистых с фауной (конодонты, брахиоподы, кораллы) эмского возраста. Вблизи разломов они раздроблены, участками доломитизированы, окварцованы и содержат пылевидную вкрапленность сульфидов (до 1–2 об.%). В верхней части толщи развит невыдержанный горизонт брекчиевидных известняков мощностью до 100 м. Выше залегает вулканогенно-осадочная толща мощностью до 450 м, представленная тонко переслаивающимися туфами (известковистыми, глинисто-кремнистыми), туфопесчаниками, туфоалевролитами, подчиненными средне-крупнообломочными туфами андезитов нормальной и повышенной щелочности. Воронцовское месторождение расположено в западном экзоконтакте Ауэрбаховского интрузива, в 400–500 м от контакта, и ограничено на западе Воронцовским взбросом, падающим на запад под углом  $70^\circ-80^\circ$  (фиг. 3).

В рудовмещающем блоке породы осложнены надвигом, расположенным в лежачем боку Воронцовского взброса и прослеженном на протяжении 1.1 км. Надвиг падает на запад под углами  $45^\circ-55^\circ$ . Наиболее продуктивной частью геологического разреза на месторождении является нарушенная надвигом и сопряженными межпластовыми срывами зона контакта вулканогенно-осадочной толщи и подстилающих брекчиевидных известняков (см. фиг. 3).

Ранние метасоматиты и скарны ассоциируют с Ауэрбаховским интрузивом и его сателлитами. Мощность зон скарнирования обычно не превышает 10 м, протяженность достигает 1.5 км и более. С удалением от интрузива скарны сменяются пропилитами, в карбонатных породах проявлена мраморизация. После внедрения даек базитов на контактах с известняками формируются линейные метасоматические зоны кислотного выщелачивания, сопровождающие кварцево-жильную полиметаллическую слабозолотоносную минерализацию. В зависимости от состава субстрата, формируются джаспероиды – по карбонатным породам, аргиллизиты – по алюмосиликатным (вулканогенно-осадочным) породам (Сазонов и др., 1991; Murzin et al., 2017). С двумя группами джаспероидов, доломит-анкеритовой и кварцевой, сопряжены сульфосольно-полиметаллический и полиметаллический типы рудной минерализации, соответственно (Са-



**Фиг. 3.** Геологический разрез Воронцовского золоторудного месторождения, по материалам Воронцовской геологоразведочной партии (Бобров В.Н. и др.) и с учетом (Черемисин, Злотник-Хоткевич, 1997).

1–4 – краснотурьинская свита: 1 – вулканогенно-осадочная толща: туфопесчаники, туфоалевролиты с прослоями кремнистых алевролитов и известняков; 2–4 – карбонатная толща (2 – мраморы, 3 – известняки, 4 – известняковые брекчии); 5–7 – дайки диабазовых порфиритов (5), андезитовых и плагиоклазовых порфиритов (6), монцодиоритов (7); 8 – структурные коры выветривания; 9 – перемещенные коры выветривания; 10 – граница развития кор выветривания; 11 – первичные руды; 12 – окисленные руды; 13 – Воронцовский взброс; 14 – Воронцовский рудоконтролирующий надвиг; 15 – проекции разломов в коре выветривания; 16 – контур карьера.

зонов и др., 1991). В центральной и южной части месторождения на скарны, известняковые брекчии и упомянутую полисульфидную минерализацию наложены более поздние сурьмяно-ртутно-галлиево-мышьяковые золоторудные тела карлинского типа, сопровождающие кварц-гидрослюдистые метасоматиты (Vikentyev *et al.*, 2019).

В рудах Воронцовского месторождения выделяются четыре группы минеральных ассоциаций, в целом развивающиеся последовательно и часто накладывающиеся одна на другую в различных сочетаниях: (1) колчеданоподобная (слабо

золотоносная); (2) золото-пирит-арсенопиритовая (включая арсенопирит-сульфосолюно-полиметаллическую ассоциацию); (3) магнетитовые и эпидот-гранатовые скарны и скарноиды (слабо золотоносные); (4) золото-пирит-реальгаровая (включая мышьяк-леллингит-арсенопиритовую ассоциацию) (Vikentyev и др., 2016<sub>2</sub>), а общее количество минералов превышает 120 видов (Vikentyev *et al.*, 2019). Краткая характеристика минеральных ассоциаций, в которых встречается арсенопирит и из которых отобраны изученные образцы, приводится в табл. 1

**Таблица 1.** Условия образования минеральных ассоциаций Воронцовского месторождения, включающих изученные образцы с арсенопиритом (по данным Викентьев и др., 2016<sub>2</sub>)

| №  | Минеральный тип руд                        | Минеральная ассоциация                     | Метасоматические изменения                       |                             | Условия кристаллизации ассоциации |          |                     |
|----|--|--|--|-----------------------------|-----------------------------------|----------|---------------------|
|    |  |  | Исходный субстрат                                | Тип сорудных изменений      | T, °C                             | P, кбар  | lg f S <sub>2</sub> |
| I  | вкрапленный золото-полиметаллический       | арсенопирит-сульфосолюно-полиметаллическая | мраморы  | окремнение (джаспероиды)    | 400–270                           | 0.2–0.6  | -7...-9             |
| II | тонковкрапленный золото-пирит-реальгаровый | мышьяк-леллингит-арсенопиритовая           | брекчии по алевролитам, туфопесчаникам, мраморам | окварцевание, серицитизация | 370–250                           | 0.15–0.2 | -12...-17           |



## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

## Синтез кристаллов

Кристаллы арсенопирита, легированные золотом, были выращены с помощью перекристаллизации в эвтектических расплавах галоидных солей в стационарном температурном градиенте (Чарев и др., 2016). Синтез проводился в ампулах из кварцевого стекла. Порошкообразная шихта, находящаяся в горячей части ампулы, постепенно растворялась в солевом расплаве, мигрировала и образовывала кристаллы в холодной части ампулы. В качестве шихты использовалась смесь FeAs и кристаллической серы, взятых в отношении, близком к стехиометрическому. Было замечено, что при использовании в качестве шихты FeAsS перенос вещества был значительно меньше, а качество кристаллов хуже. В качестве источника золота использовалась золотая проволока, расположенная на половину или на всю длину ампулы.

В настоящей работе приводятся данные для двух образцов арсенопирита. Для получения кристаллов при температуре в диапазоне 400–500 °С использовалась солевая смесь AlCl<sub>3</sub>/KCl/KI с температурой плавления ~110 °С. Эта смесь использовалась при синтезе образца № 1280. Он был получен из шихты FeAs + S + Au (проволока) с добавлением небольшого количества Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Синтез проводился в расплаве AlCl<sub>3</sub>/KBr/KI в ампуле с температурой горячего конца 450 °С и температурой холодного конца ~400 °С.

Для синтеза кристаллов при температуре в диапазоне 500–550 °С (образец № 1417 и 1418) использовалась смесь CsCl/NaCl/KCl с температурой плавления 478 °С. В этом образце были получены кристаллы арсенопирита с максимальным содержанием серы. Простое увеличение содержания серы в шихте обычно приводило к образованию в расплаве эмульсии сульфида мышьяка и блокированию переноса вещества. Для устранения взаимодействия избытков серы и мышьяка была использована методика “ампула в ампуле”. Для этого использовалась ампула с большим внутренним диаметром, содержащая шихту FeAs + S + Au (обр. № 1417) и FeS<sub>2</sub> + Au (обр. № 1418). В эту ампулу помещалась открытая ампула меньшего диаметра, содержащая порошок FeS<sub>2</sub> (обр. № 1417) и FeAs + S (обр. № 1418). Таким образом, пирит и арсенопирит, растворенные в солевом расплаве,

мигрировали независимо и взаимодействовали только в месте кристаллизации. Температура горячего конца ампулы составляла 550 °С, температура холодного конца ~500 °С.

## Аналитические методы

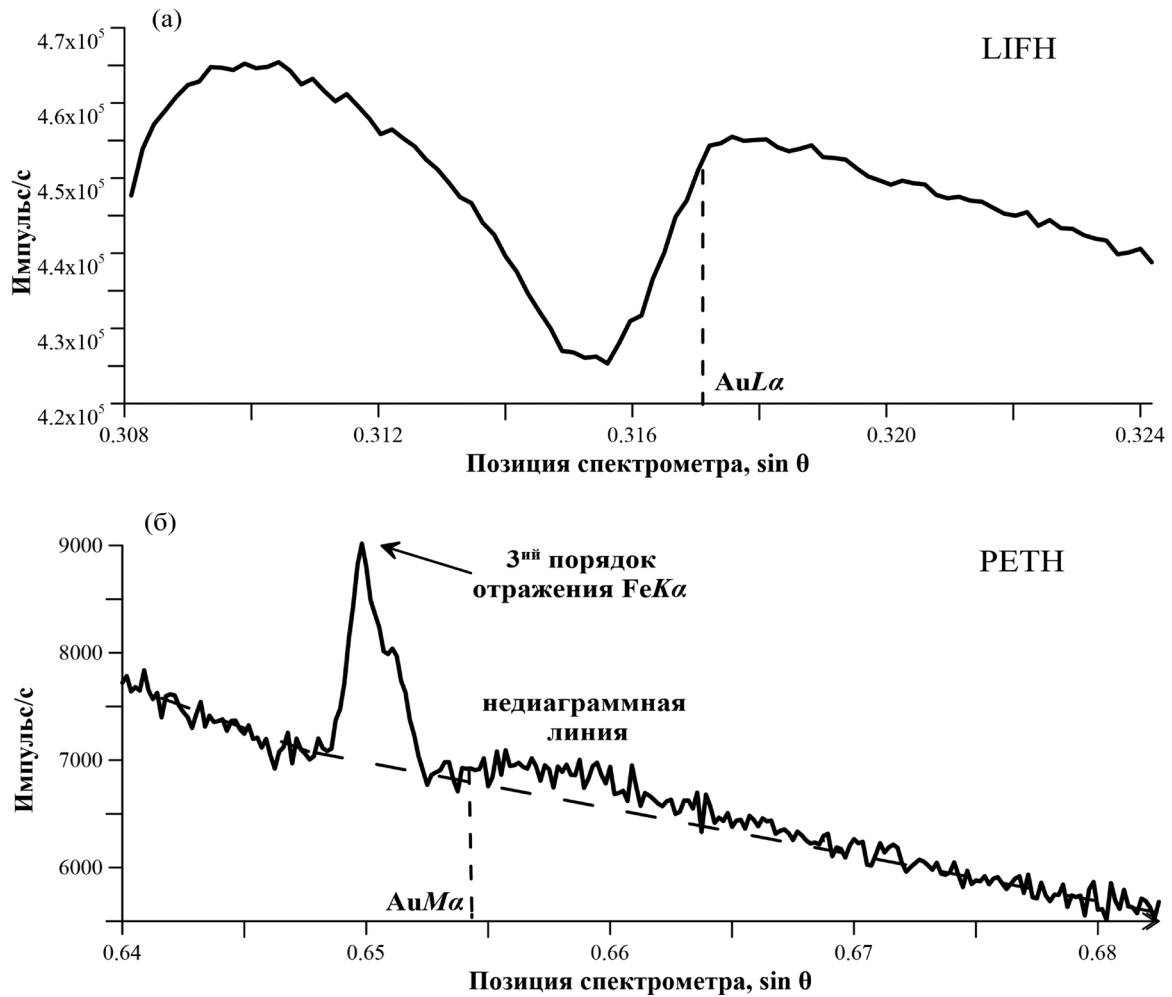
В настоящей работе химический состав арсенопирита изучался методом РСМА. Анализы выполнены на электронно-зондовом микроанализаторе JXA-8200 (JEOL, Япония), оснащенный пятью волновыми (WD) и одним энергодисперсионным (ED) спектрометрами. Основные компоненты арсенопирита (As, Fe, S) определялись при ускоряющем напряжении 20 кВ, токе на цилиндре Фарадея 20 нА, диаметре пучка 1 мкм. Время экспозиции для As (Lα, TAP), Fe (Kα, LIF) и S (Kα, PETH) составляло 10 с на пике и по 5 с на фоне с обеих сторон. В синтетическом арсенопирите из образца № 1280 измерялось содержание Bi (Mα, PET). В природных кристаллах арсенопирита помимо макрокомпонентов также измерялись концентрации основных элементов-примесей: Ni (Kα, LIF), Zn (Kα, LIF), Sb (Lα, PET), Co (Kα, LIF), Cu (Kα, LIF), Ag (Lα, PET). Предел обнаружения (3σ) составил (мас.%): Bi – 0.05; Ni – 0.04; Zn – 0.07; Sb – 0.04; Co – 0.04; Cu – 0.06; Ag – 0.03.

Известно, что измерение содержаний Au методом РСМА возможно с использованием кристалла LIFH по линии AuLα и на кристалле PET по линиям AuMα и AuMβ. Наши исследования спектров вблизи этих линий показали наличие с коротковолновой стороны у линии AuLα “провала”, описанного в работе (Self *et al.*, 1990), а в районе линии Mα наличие узкого пика от 3-го порядка отражения FeKα и широкого пика, природа которого неизвестна (фиг. 4). В связи с этим нами были подобраны точки фона таким образом, чтобы нивелировать влияние данных артефактов и наложений. Для исследования одного образца (№ 1280) и построения карт распределения Au по площади в качестве аналитической использовалась линия Lα. Поскольку было установлено, что отношение сигнал/фон линий M серии лучше, чем у L, для других образцов в качестве аналитической была выбрана линия Mα. Параметры съемки по линиям Lα и Mα приводятся в табл. 2. Эти параметры съемки и правильно подобранные точки фона позволили снизить минимальный предел обнаружения (3σ) для линии Lα до 78 ppm и для линии Mα до 45 ppm.

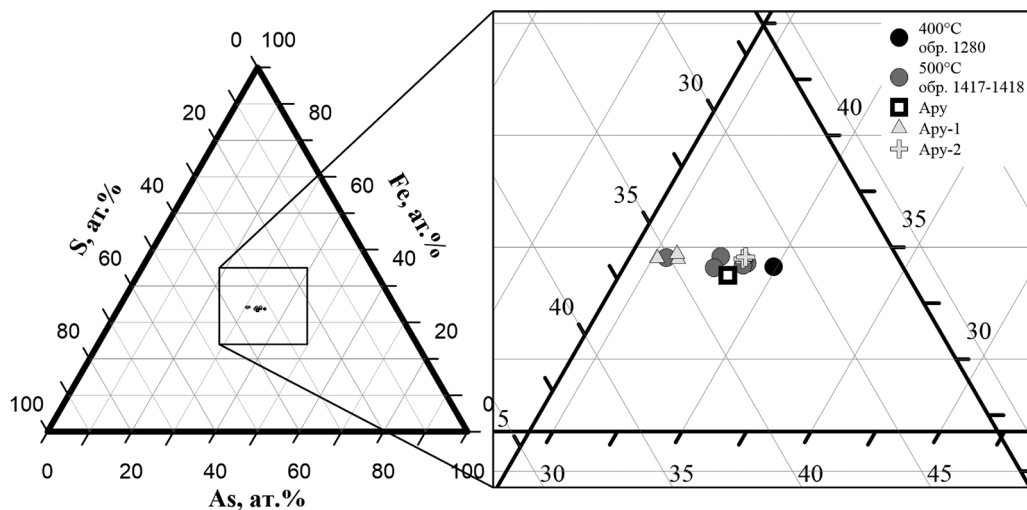
**Таблица 2.** Параметры съемки при определении следовых концентраций Au на приборе JXA-8200

| Аналитическая линия | Кристалл-анализатор | Ускоряющее напряжение, кВ | Ток на цилиндре Фарадея, нА | Время на пике, с | Время на фоне, с | Предел обнаружения, мас.% (3σ) | Диаметр пучка, мкм | Стандарт | Ток на стандарте, нА |
|---------------------|---------------------|---------------------------|-----------------------------|------------------|------------------|--------------------------------|--------------------|----------|----------------------|
| AuLα                | LIFH                | 20 кВ                     | 300 нА                      | 200              | 100              | 0.0078                         | 2–3                | Au       | 50                   |
| AuMα                | PETH                | 20 кВ                     | 300 нА                      | 200              | 100              | 0.0045                         | 2–3                | Au       | 50                   |





**Фиг. 4.** Спектры в районе линий золота La (а) и Ma (б) на “чистом” (с нулевым содержанием Au) арсенопирите. Линия Au La расположена на самом краю рабочего диапазона кристалла LIFH. Резкое снижение с левой стороны интенсивности фонового спектра объясняется выходом за рабочий диапазон кристалла. Запись спектра для кристалла PETH выполнялась в режиме дискриминации импульсов.



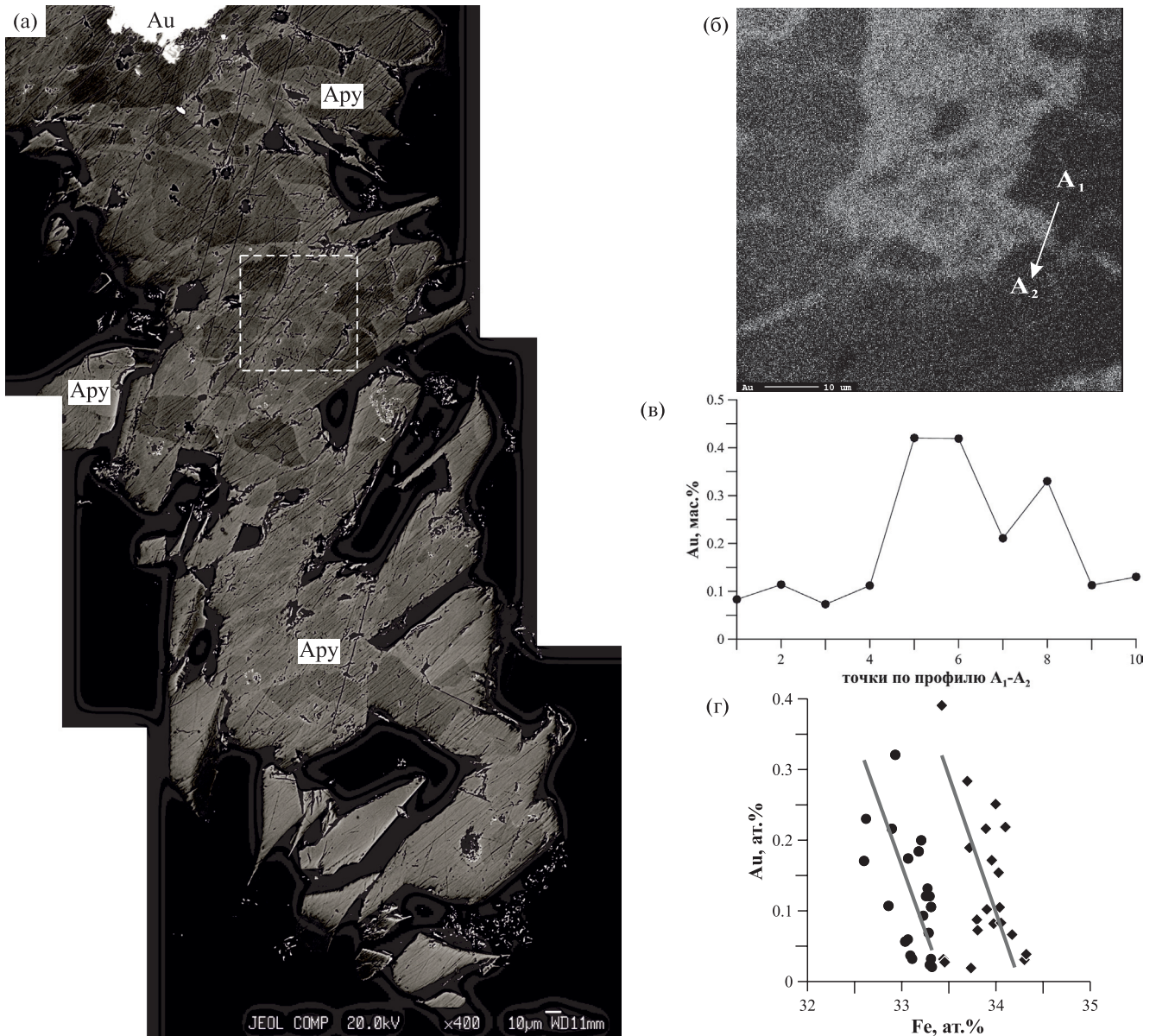
**Фиг. 5.** Усредненные составы арсенопиритов на треугольнике Гиббса. Квадрат (Asy – арсенопирит, отвечающий составу FeAsS, кружки (400 °C, 500 °C – температура на холодном конце ампулы при синтезе) – кристаллы и зерна синтетического арсенопирита, треугольники и крестики (Asy-1, Asy-2) – кристаллы природного арсенопирита.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ ПО СИНТЕЗУ

## Состав арсенопирита

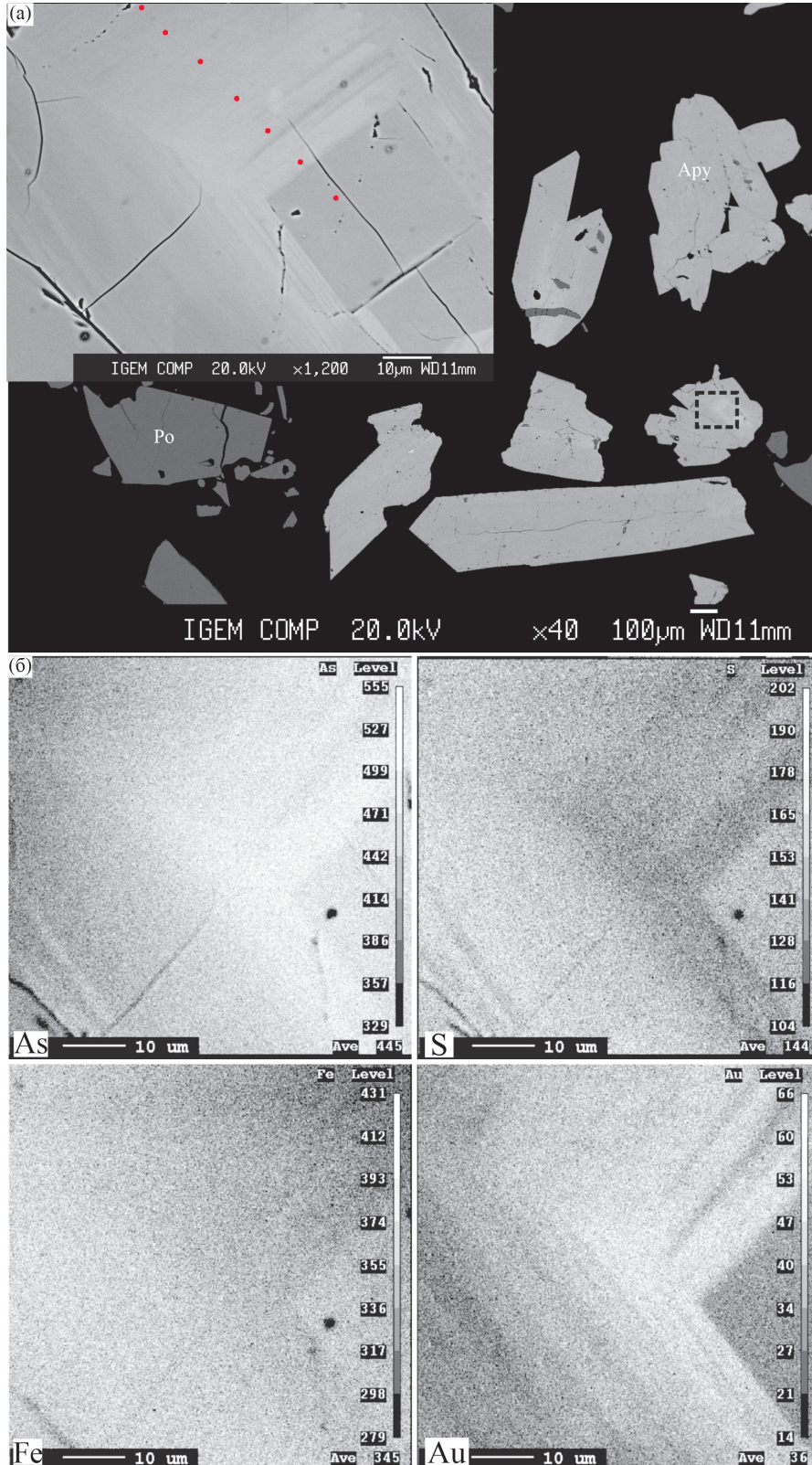
Усредненные составы зерен арсенопирита, изученных в настоящей работе, показаны на диаграмме фиг. 5. Известно, что состав арсенопирита редко соответствует стехиометрическому  $\text{FeAsS}$ , большинство природных кристаллов арсенопирита зональны: в центре более сернистые, а по краям мышьяковистые (Krestchmar, Scott, 1976). Все синтезированные образцы арсенопиритов также оказались зональными (фиг. 6а, б для обр. № 1280 и

фиг. 7а для обр. № 1417). Как следует из данных фиг. 5, состав синтезированных зерен варьирует от обогащенных мышьяком ( $\text{As/S}$  [ат.%)  $> 1$ ) до обогащенных серой. Состав зерен обр. № 1280 изменяется следующим образом: Fe от 32.6 до 34.4 ат.%, As от 33.2 до 36.5 ат.%, S от 29.4 до 33.4 ат.%. Состав кристаллов из обр. № 1417 варьирует по содержанию Fe от 33.5 до 34.4 ат.%, As от 30.0 до 34.9 ат.%, а по содержанию S от 34.3 до 36.0 ат.%; обр. № 1418 – Fe от 33.4 до 34.3 ат.%, As от 31.3 до 34.9 ат.% и S от 31.4 до 34.5 ат.%. В целом можно отметить, что отношение  $\text{As/S}$  в обр. № 1417



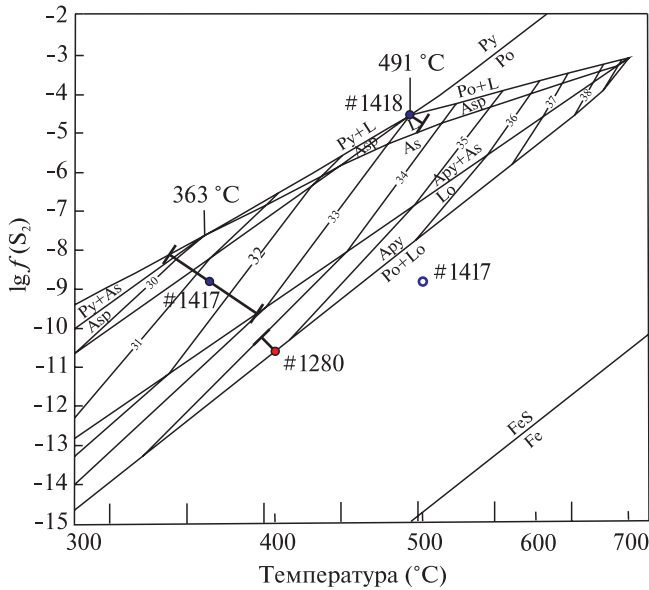
**Фиг. 6.** Результаты изучения агрегата зерен синтетического арсенопирита (обр. № 1280, синтез при 400 °С). а – изображение в режиме обратно-отраженных электронов (BSE); б – карта распределения Au на участке, выделенном пунктиром на фиг. 6а (более яркие участки отвечают повышенным содержаниям Au); в – содержание Au по профилю A<sub>1</sub>-A<sub>2</sub>; г – данные РСМА в координатах  $C(\text{Au}) - C(\text{Fe})$ , полученные для агрегата зерен, показанного на фиг. 6а. Результаты измерений разбиты на две серии: кружки – обедненные Fe составы ( $C(\text{Fe}) < 33.3$  ат.%), ромбы – обогащенные Fe составы. Линии – результат аппроксимации каждой серии методом ортогональной регрессии (Major Axis Regression).





**Фиг. 7.** Результаты анализа зерен синтетического арсенопирита (обр. № 1417-1418). а – изображение в режиме обратно-отраженных электронов (BSE), кристаллы арсенопирита (Asy) и пирротина (Po), увеличенное изображение участка зонального кристалла арсенопирита (область снимка показана пунктиром), для которого построены карты распределения элементов; б – карты распределения Fe, Au, As и S. Условия съемки карт: Fe (K $\alpha$ , LIF), As (L $\alpha$ , TAP), S (L $\alpha$ , TAP), Au (L $\alpha$ , LIFH); ток 20 нА, время в точке 90 мс. Видна прямая корреляция между содержаниями Au и As и обратная Au–Fe, Au–S.





**Фиг. 8.** Диаграмма температура – летучесть серы системы Fe–As–S (Kretschmar, Scott, 1976), на которую нанесены средние составы арсенопирита из синтезированных нами образцов.

изменяется достаточно широко: от существенно сернистых кристаллов арсенопирита, где  $As/S = 0.86$ , до мышьяковистых –  $As/S = 1.04$ .

Состав арсенопирита обр. № 1280 на диаграмме  $lg fS_2 - T(^{\circ}C)$  (Kretschmar, Scott, 1976) (фиг. 8) попадает на линию равновесия арсенопирит-пирротин-леллингит ( $Asu + Po + L\ddot{o}$ ). Это положение на диаграмме находится в хорошем согласии с составом арсенопирита и фазовым составом образца для температуры синтеза  $\sim 400^{\circ}C$  на холодном конце ампулы. Состав арсенопирита № 1418 при

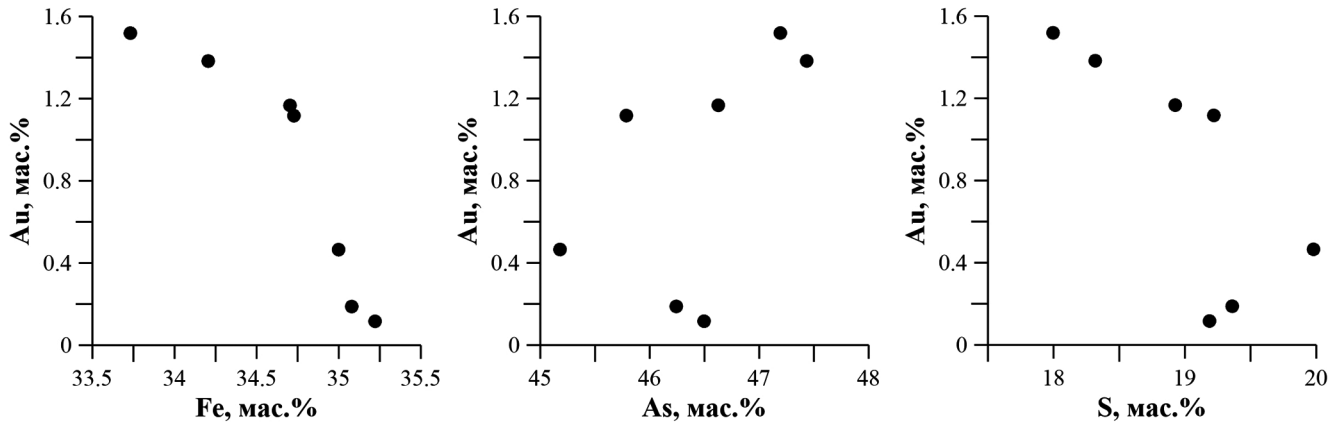
температуре на холодном конце около  $500^{\circ}C$  попадает в поле устойчивости ассоциации арсенопирит-пирит-расплав ( $Asu + Py + L$ ), что также отвечает данным работы (Kretschmar, Scott, 1976). Вместе с тем, состав арсенопирита из обр. № 1417 не согласуется с экспериментальными данными (Kretschmar, Scott, 1976). При температуре синтеза  $\sim 500^{\circ}C$  состав пирротина, сосуществующего с арсенопиритом в образце № 1417, в соответствии с результатами (Toulmin, Barton, 1964) дает значение  $lg fS_2 \sim -9$ . Это значение  $lg fS_2$  находится вне поля устойчивости арсенопирита в поле пирротин-леллингит ( $Po + L\ddot{o}$ , полый кружок на фиг. 8). Указанная летучесть серы для состава арсенопирита обр. № 1417 отвечает температуре около  $360^{\circ}C$ , что существенно ниже температуры синтеза (залитый кружок на фиг. 8). Подобные нарушения химического состава арсенопирита наблюдались и для природных образцов (Бортников, 1993). Вероятно, в нашем случае это несоответствие связано с неравновесностью системы, обусловленной сложной методикой синтеза – “ампула в ампуле”. Кроме того, диапазон концентрации Fe в синтезированных нами и природных кристаллах арсенопирита (Бортников, 1993) существенно шире, чем в работе (Kretschmar, Scott, 1976), что могло привести к смещению составов синтезированных кристаллов арсенопирита на диаграмме  $lg fS_2 - T(^{\circ}C)$  по сравнению с данными (Kretschmar, Scott, 1976).

#### Содержание Au в арсенопирите

В образце № 1280 содержание Au в арсенопирите варьирует от 0 до 1.42 мас.%. Наиболее “насыщенными” по золоту являются зерна, кото-

**Таблица 3.** Состав синтетического арсенопирита по данным РСМА, мас.% (обр. № 1417-1418)

| №  | As    | S     | Fe    | Au   | Сумма  | №  | As    | S     | Fe    | Au   | Сумма  | №  | As    | S     | Fe    | Au   | Сумма  |
|----|-------|-------|-------|------|--------|----|-------|-------|-------|------|--------|----|-------|-------|-------|------|--------|
| 1  | 44.71 | 20.05 | 34.60 | 0.32 | 99.68  | 17 | 46.14 | 19.10 | 34.95 | 0.04 | 100.22 | 33 | 46.47 | 18.80 | 34.50 | 0.06 | 99.82  |
| 2  | 45.04 | 19.80 | 34.49 | 0.42 | 99.75  | 18 | 45.69 | 19.35 | 34.65 | 0.09 | 99.78  | 34 | 46.64 | 18.77 | 34.27 | 0.16 | 99.84  |
| 3  | 45.45 | 19.36 | 33.96 | 0.70 | 99.48  | 19 | 46.10 | 19.31 | 35.05 | 0.03 | 100.49 | 35 | 47.20 | 18.73 | 34.58 | 0.14 | 100.65 |
| 4  | 45.43 | 19.14 | 34.30 | 0.83 | 99.70  | 20 | 45.58 | 19.30 | 34.37 | 0.04 | 99.28  | 36 | 45.74 | 18.94 | 34.13 | 0.18 | 98.99  |
| 5  | 45.87 | 19.15 | 34.21 | 0.80 | 100.03 | 21 | 46.40 | 18.88 | 34.39 | 0.08 | 99.75  | 37 | 46.82 | 18.42 | 33.95 | 0.21 | 99.39  |
| 6  | 45.69 | 19.28 | 34.19 | 0.73 | 99.89  | 22 | 46.76 | 18.88 | 34.79 | 0.07 | 100.49 | 38 | 46.55 | 18.66 | 34.20 | 0.20 | 99.60  |
| 7  | 45.83 | 19.17 | 34.11 | 0.69 | 99.79  | 23 | 46.40 | 18.95 | 34.58 | 0.04 | 99.97  | 39 | 46.98 | 18.11 | 33.45 | 0.73 | 99.27  |
| 8  | 44.46 | 19.88 | 34.80 | 0.18 | 99.32  | 24 | 46.41 | 19.24 | 34.48 | 0.10 | 100.22 | 40 | 46.95 | 18.33 | 34.27 | 0.56 | 100.11 |
| 9  | 45.50 | 19.69 | 34.99 | 0.08 | 100.27 | 25 | 46.70 | 18.79 | 34.64 | 0.08 | 100.20 | 41 | 47.00 | 18.70 | 34.34 | 0.30 | 100.33 |
| 10 | 45.04 | 19.69 | 34.91 | 0.07 | 99.71  | 26 | 46.36 | 19.17 | 34.46 | 0.17 | 100.16 | 42 | 46.67 | 18.52 | 34.28 | 0.26 | 99.72  |
| 11 | 45.00 | 19.44 | 34.94 | 0.03 | 99.41  | 27 | 45.89 | 19.23 | 34.70 | 0.04 | 99.85  | 43 | 46.72 | 18.76 | 34.19 | 0.30 | 99.97  |
| 12 | 45.03 | 19.56 | 34.84 | 0.05 | 99.49  | 28 | 46.31 | 18.73 | 34.19 | 0.11 | 99.34  | 44 | 46.57 | 19.18 | 34.64 | 0.23 | 100.61 |
| 13 | 45.41 | 19.52 | 34.91 | 0.08 | 99.91  | 29 | 47.26 | 18.47 | 34.60 | 0.14 | 100.47 | 45 | 46.93 | 19.02 | 34.98 | 0.17 | 101.10 |
| 14 | 45.41 | 19.51 | 34.98 | 0.12 | 100.02 | 30 | 47.39 | 18.68 | 34.29 | 0.13 | 100.49 | 46 | 46.95 | 19.24 | 34.90 | 0.23 | 101.32 |
| 15 | 45.20 | 19.43 | 34.72 | 0.03 | 99.39  | 31 | 47.06 | 18.57 | 34.35 | 0.08 | 100.05 | 47 | 46.46 | 18.96 | 34.69 | 0.10 | 100.21 |
| 16 | 45.91 | 19.06 | 34.80 | 0.05 | 99.82  | 32 | 47.13 | 18.78 | 34.54 | 0.02 | 100.47 |    |       |       |       |      |        |



Фиг. 9. Зависимость концентрации Au от концентрации основных компонентов арсенопирита (Fe, As, S) по профилю, показанному точками на фиг. 7а.

рые непосредственно примыкают (на расстоянии >50 мкм) к золотой проволоке (содержания Au от 0.78 до 1.42 мас.%), в то время как в центральной части сростка содержание Au меняется от 0.1 до 0.8 мас.%, а к внешней части не превышает 0.3–0.4 мас.% или оказывается ниже предела обнаружения. Вместе с тем, как следует из данных фиг. 6а, б, в, наблюдается тенденция роста содержания Au в зонах, обогащенных As: светлые зоны на фиг. 6а, отвечающие повышенным содержаниям As, совпадают с зонами, обогащенными Au (фиг. 6б), что подтверждает профиль концентраций Au, показанный на фиг. 6в. Как следует из фиг. 6г, в целом по обр. № 1280 наблюдается сильная отрицательная корреляция между содержаниями Au и Fe. Однако эта корреляция проявлена в пределах отдельных зон, отвечающих определенному диапазону концентраций Fe. В данном случае для выявления корреляции Au–Fe оказалось целесообразным рассмотреть две области составов, обогащенных и обедненных Fe относительно стехиометрического арсенопирита FeAsS. В каждой из областей составов корреляция Au–Fe проявляется гораздо более отчетливо, чем в целом по образцу.

Содержание Au в арсенопиритах из объединенного по температуре и методу синтеза образца № 1417-1418 меняется от минимального предела обнаружения до 3 мас.%. Результаты анализа обр. № 1417-1418 позволяют проследить связь между содержанием Au и концентрацией всех основных компонентов арсенопирита. Карты распределения элементов представлены на фиг. 7б. Рассеянное Au концентрируется в зонах, обогащенных As и обедненных Fe и S. Вместе с тем, наиболее сильная корреляционная связь наблюдается между содержаниями Au и Fe; корреляции Au–As и Au–S являются более слабыми, часть точек выпадает из корреляционной зависимости (фиг. 9). В табл. 3 представлены данные по составу зонального арсенопирита (обр. № 1417-1418), которые использованы ниже при обсуждении формы нахождения Au.

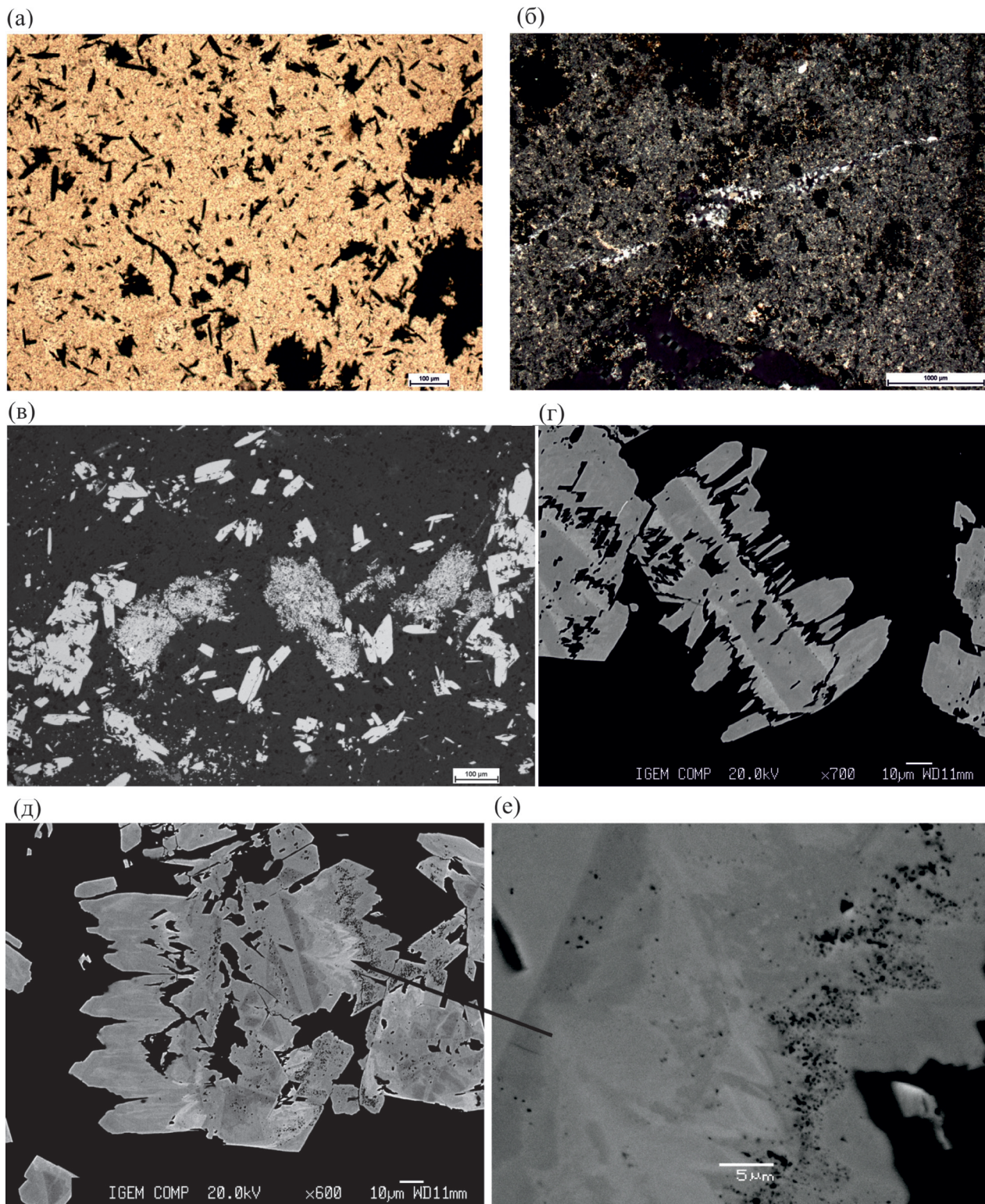
#### АРСЕНОПИРИТ ВОРОНЦОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

В настоящей работе исследовано два образца арсенопирита Воронцовского месторождения, относящихся к основным продуктивным стадиям: ранний Ару-1 из арсенопирит-сульфосолюно-по-

Таблица 4. Описание изученных образцов руд Воронцовского месторождения с арсенопиритом

| №  | Обр.  | Минеральная ассоциация                     | Описание образца  |
|----|-------|--|---|
| I  | Ару-1 | арсенопирит-сульфосолюно-полиметаллическая | мраморизованные известняки с гнездовым развитием полисульфидно-сульфосолюнных агрегатов, представленных скоплениями игольчатого арсенопирита (с буланжеритом и блеклой рудой по микропрожилкам) до 5 мм и рассеянной вкрапленностью сульфидов (арсенопирит, пирит)  |
| II | Ару-2 | мышьяк-леллингит-арсенопиритовая           | аргиллизированная и сульфидизированная брекчия по алевролитам, туфопесчаникам с карбонатно-кварцевыми золото-содержащими просечками; основная масса породы насыщена пылью игольчатого арсенопирита и леллингита и ажурными агрегатами арсенопирита с включениями самородного золота; в ассоциации установлены самородный мышьяк, блеклая руда, сфалерит и реальгар; поздний тонкозональный мышьяковистый арсенопирит (Ару-2) обрастает реликты сернистого арсенопирита с неконтрастной пятнистой зональностью (Ару-1) |



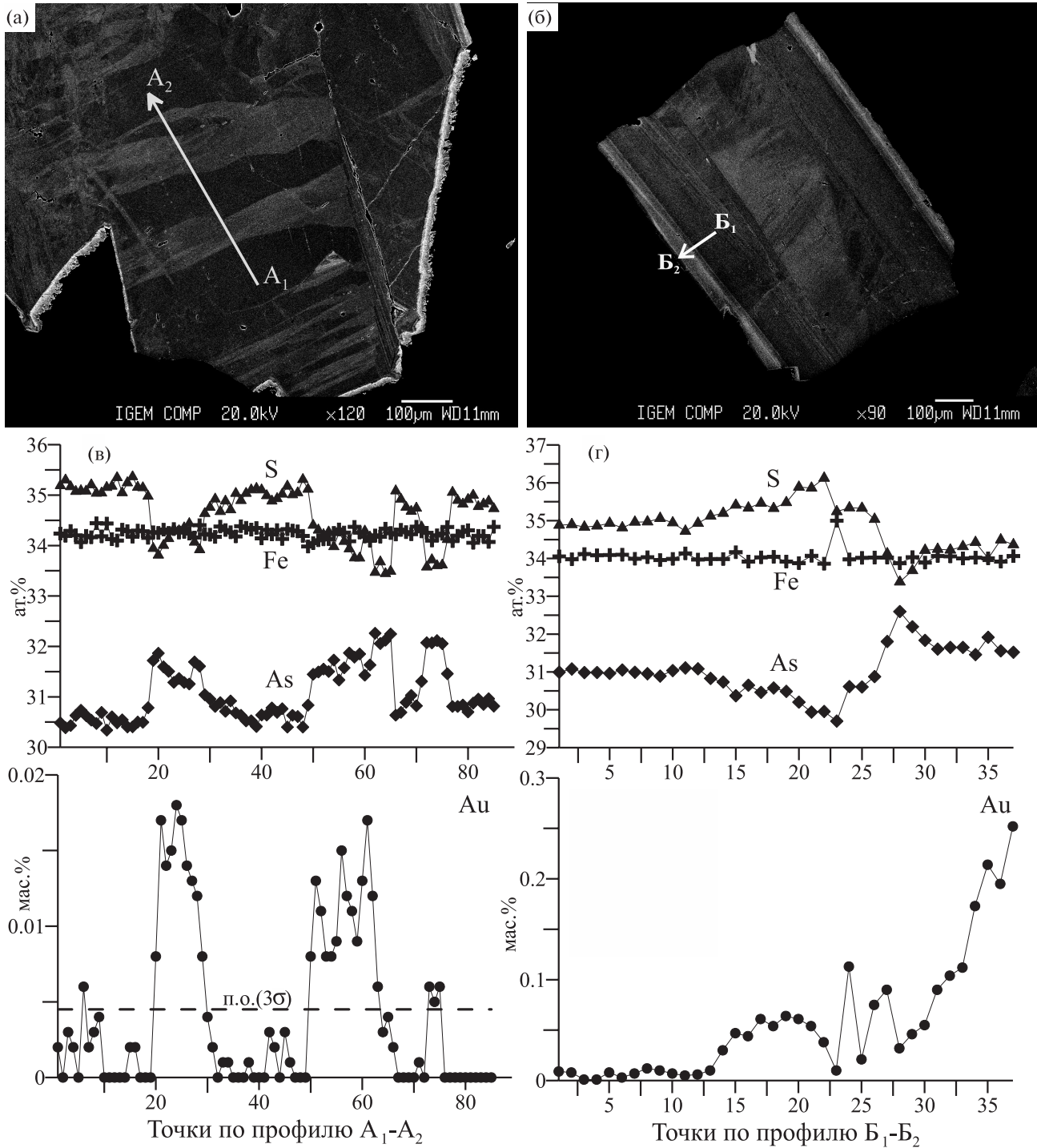


**Фиг. 10.** Арсенопирит мышьяк-леллингит-арсенопиритовой ассоциации (Ару-2). а, б – сульфидизированный аргиллизит с карбонатно-кварцевыми золото-содержащими просечками, фото в проходящем свете (а – N||, б – N×); в – основная масса породы насыщена пылью игольчатого арсенопирита и леллингита и ажурными агрегатами арсенопирита с включениями самородного золота; г – сечение агрегата, в котором на прямоугольный центральный реликт сернистого арсенопирита (Ару-1) перпендикулярно нарастают зональные кристаллы позднего мышьяковистого арсенопирита (Ару-2); д, е – зональное строение веероподобных агрегатов мышьяковистого арсенопирита (Ару-2) с реликтами раннего сернистого арсенопирита (Ару-1) и зоной с включениями силикатных минералов.

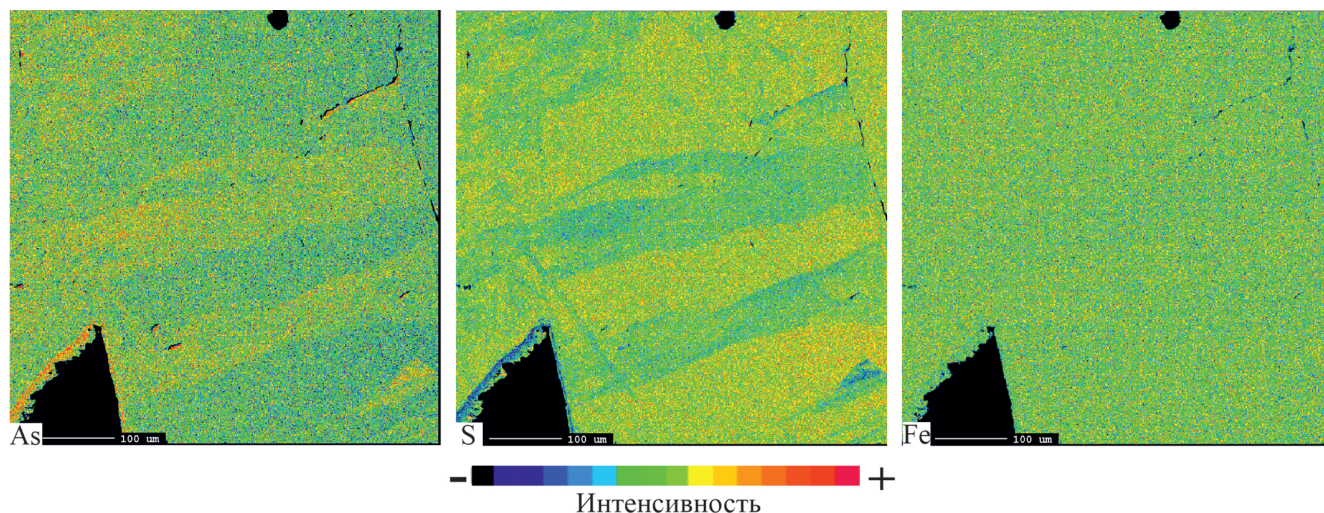


лиметаллической ассоциации из вкрапленных золото-полиметаллических руд, и более поздний Ару-2 из мышьяк-леллингит-арсенопиритовой ассоциации золото-пирит-реальгаровых руд (фиг. 10). Описание изученных образцов приведено в табл. 4.

Ранний Ару-1 является зональным (фиг. 11а, б), однако зональность четко выражена только для анионов, в то время как характер распределения Fe более равномерный (фиг. 12). Состав арсенопирита находится в области  $As/S < 1$  и характеризуется средним соотношением  $As/S = 0.89 \pm 0.04$ .



**Фиг. 11.** Результаты изучения зерен природного арсенопирита Ару-1 (Воронцовское месторождение). а, б – снимки в режиме обратно-отраженных электронов (BSE) с указанием профилей, по которым проводились измерения состава; в, г – данные по составу для зерен (а) и (б) соответственно. Горизонтальная пунктирная линия на фиг. 11в с данными для Au показывает предел обнаружения (3σ).



**Фиг. 12.** Карта распределения As, Fe и S на участке зонального арсенопирита, изображенного на фиг. 10а. Условия съемки карт: Fe (K $\alpha$ , LIF), As (L $\alpha$ , TAP), S (L $\alpha$ , TAP); ток 20 нА, время в точке 60 мс.

Содержание Au варьирует от минимального предела обнаружения до 0.25 мас.% (фиг. 11в, г). Более мышьяковистый поздний Ару-2 также характеризуется зональным строением (фиг. 13а), средним соотношением  $As/S = 1.04 \pm 0.03$ , а содержание Au в нем варьирует от минимального предела обнаружения до 1.23 мас.% (фиг. 13б, в).

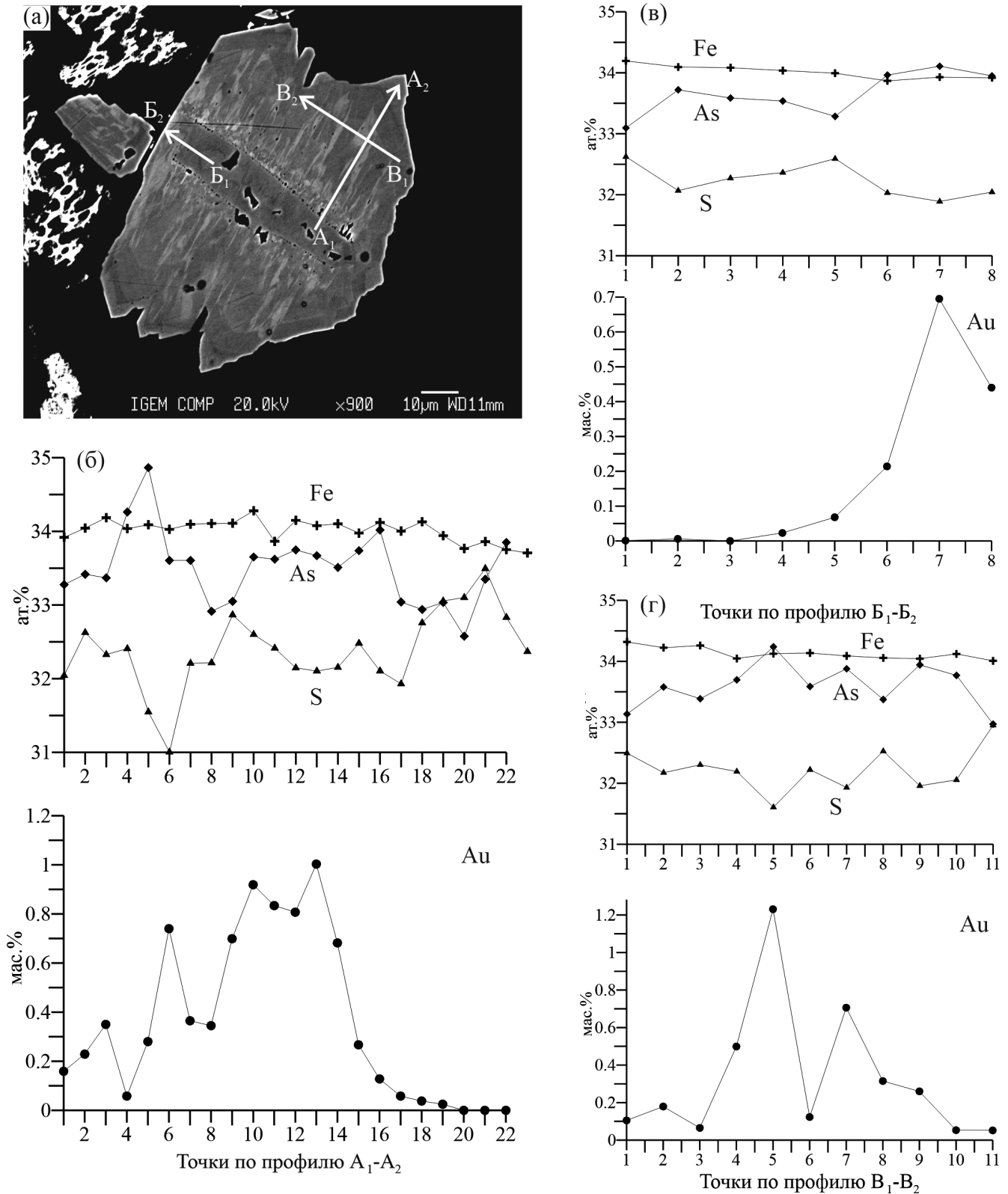
#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

##### *Форма нахождения Au в синтетическом арсенопирите*

Установить форму нахождения элемента-примеси можно путем анализа зависимости его содержания в минерале-хозяине от концентрации основного компонента. Поскольку результаты РСМА показали наличие сильной обратной корреляционной связи между содержаниями Au и Fe в составе арсенопирита, ниже мы приводим анализ данных, полученных для этих элементов. Предварительный анализ показал, что сравнивать надо не абсолютные значения концентраций, а наклон линий тренда  $S$  в координатах мас.% Au – мас.% Fe. Это связано с тем, что арсенопирит является нестехиометрическим соединением, состав которого меняется в зависимости от условий синтеза и состава среды (с этим связана зональность кристаллов). Поэтому построение линии тренда по всем точкам приводит к наклону, который существенно ниже наклона всех теоретических линий (пунктир на фиг. 14). Для выполнения анализа на количественном уровне необходимо рассматривать отдельные зоны, рост которых проходил в условиях, наиболее близких к равновесию. Кроме того, необходимо учитывать разное количество точек – результатов измерения – в разных диапазонах концентраций Au. С учетом вышесказанно-

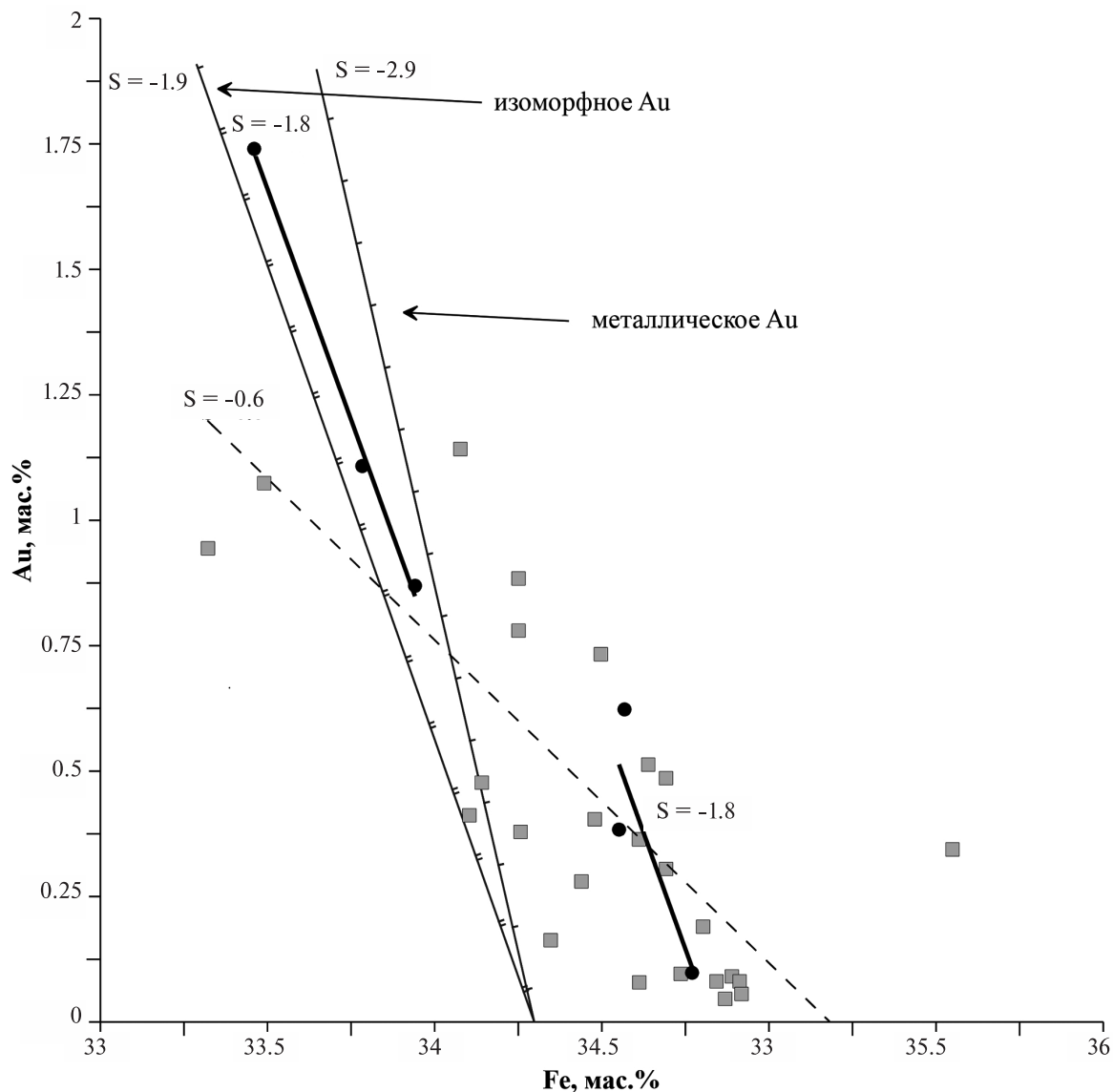
го все данные по химическому составу арсенопирита из образца № 1417-1418 были разделены на группы по содержанию Au с шагом в 0.25 мас.%, т. е. 0–0.25 мас.%, 0.25–0.50 мас.% и т. д. Точки с содержанием Au ниже предела обнаружения были исключены из выборки. В каждом диапазоне для содержаний Au и Fe было рассчитано среднее арифметическое. Всем полученным средним значениям был предписан одинаковый статистический вес вне зависимости от количества точек в диапазоне. Полученные данные сравнивались с теоретическими линиями, показывающими изменение состава арсенопирита при разных формах нахождения Au (тонкие сплошные линии на фиг. 14). Оказалось, что в имеющемся массиве данных выделяются две области концентраций Au (ниже и выше 0.75 мас.% Au), для которых наклон линий тренда, построенных по результатам усредненных определений составов арсенопирита, весьма близок к теоретической линии изоморфного замещения Fe на Au (жирные сплошные линии на фиг. 14). Тангенс угла наклона ( $S$ ) линий в координатах мас.% Au – мас.% Fe равен  $-1.8$ , при теоретическом наклоне, отвечающем образованию изоморфного твердого раствора  $S = -1.9$ . Эти значения тангенса угла наклона линий тренда существенно отличаются от  $S = -2.9$ , отвечающего субмикронным включениям металлического Au. Это позволяет предполагать, что при параметрах опытов образовывался твердый раствор, в котором Au находилось в позиции Fe.

Полученные данные согласуются с результатами нашей работы по изучению формы нахождения “невидимого” Au в арсенопирите методами рентгеновской спектроскопии поглощения (XAS) и квантово-химического моделирования (Trigub *et al.*, 2017). Согласно результатам этой работы,



Фиг. 13. Результаты изучения РСМА зерен природного арсенипирита Ару-2 (Воронцовское месторождение). а – снимок в режиме обратно-отраженных электронов (BSE) с указанием профилей, по которым проводились измерения состава; б, в, г – данные по составу.



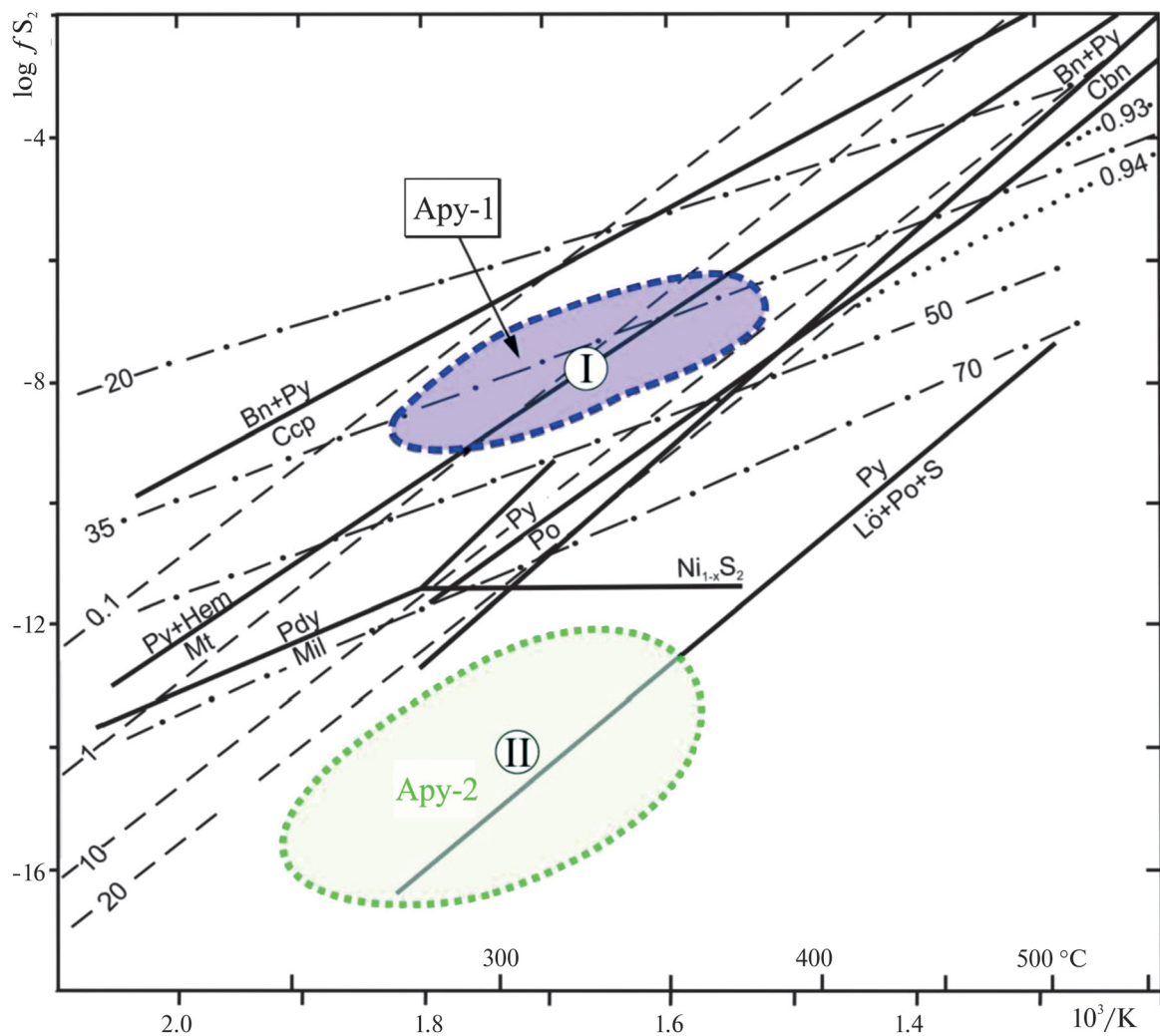


**Фиг. 14.** Зависимость концентрации Au от концентрации Fe (мас.%) для обр. № 1417-1418. Серые квадраты – результаты измерений, черные кружки – результат усреднения измерений в диапазонах концентрации Au 0–0.25, 0.25–0.5 мас.% и т. д. Пунктир – результат линейной аппроксимации всего массива исходных данных (серые квадраты). Жирные сплошные линии – результат аппроксимации усредненных данных (черные кружки) в двух диапазонах концентраций Au (больше и меньше 0.75 мас.%). Тонкие сплошные линии рассчитаны теоретически для двух моделей: Au в виде твердого раствора в позиции Fe, и Au, рассеянного в виде металла. Тангенс угла наклона ( $S$ ) указан возле каждой линии.

при замещении Fe на Au происходит изменение межатомных расстояний при сохранении геометрии координационных полиэдров. В первой координационной сфере Au межатомные расстояния увеличиваются на 0.23 Å для As и 0.13 Å для S по сравнению с чистым арсенопиритом. Меняется и зарядовое состояние атомов: заряд Au, рассчитанный с использованием квантовой теории атомов в молекулах Бейдера (QTAIM), близок к нулю, в то время как в чистом арсенопирите заряд Fe равен +0.4 e.

Интерпретация результатов опытов по синтезу показала, что содержание Au строго коррелирует

с концентрацией Fe только в пределах отдельных зон, в которых условия роста были близки к стационарным. При этом как содержание Au, так и концентрации основных компонентов в разных зонах могут существенно отличаться при сохранении формы нахождения примеси. Этот вывод отвечает результатам работы (Fougeouse *et al.*, 2016), где было высказано предположение, что форма нахождения Au (наноразмерные частицы или твердый раствор) определяется скоростью роста кристалла и не зависит от содержания Au, которое может изменяться от 0.02 до 0.2 мас.% при образовании изоморфного твердого раствора.



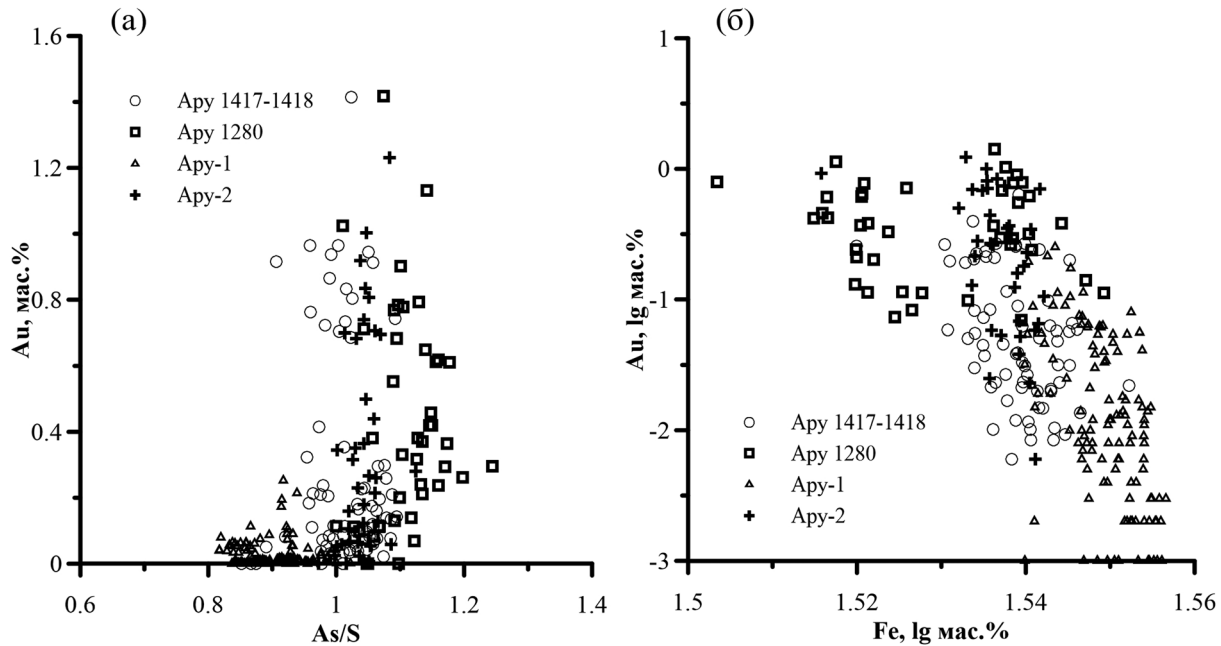
**Фиг. 15.** Положение полей кристаллизации сульфидных минеральных ассоциаций с арсенопиритом для Воронцовского месторождения на диаграмме “температура – активность серы”. Номера полей на диаграмме соответствуют номерам ассоциаций в табл. 1 и 4. Линиями показаны: сплошными – равновесные линии реакций сульфидизации, штриховыми – линии железистости сфалерита (мольные доли), штрих-пунктирными – линии содержания серебра в золоте (атомные доли), пунктирными – линии железистости пирротина (атомные доли). Модифицировано по (Vikentyev *et al.*, 2019).

Условные обозначения минералов: Py – пирит FeS<sub>2</sub>, Ccp – халькопирит CuFeS<sub>2</sub>, Po – пирротин, Sp – сфалерит ZnS, Apy – арсенопирит FeAsS, Lö – леллингит FeAs<sub>2</sub>, Bn – борнит Cu<sub>5</sub>FeS<sub>4</sub>, Cbn – кубанит CuFe<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Mt – магнетит Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Hem – гематит Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mil – миллерит NiS, Pdy – полидимит Ni<sub>3</sub>S<sub>4</sub>, As – самородный мышьяк.

Мы полагаем, что в отличие от обратной корреляционной связи Au–Fe, корреляция Au–As с точки зрения кристаллохимии неочевидна и может быть обусловлена внешними по отношению к арсенопириту факторами. К этим факторам можно отнести разницу в составах рудообразующих гидротермальных флюидов и летучести серы. С этой точки зрения можно объяснить прямую корреляцию Au–As в арсенопиритах месторождений типа Карлин и обратную для ряда других систем, включая месторождение Obuasi (Гана) и мезотермальные золоторудные объекты северо-востока России. Видимо, для объектов первого типа золотоносный арсенопирит образовался при

невысокой летучести S и/или при участии флюидов с повышенным содержанием As, в то время как на других месторождениях при образовании золотоносного арсенопирита летучесть S в системе была выше, а содержание растворенного As было пониженным.

Вместе с тем, полученные нами данные не позволяют однозначно установить, распался ли твердый раствор при закалке опыта, или структурно-химическое состояние Au при охлаждении не изменилось. Кроме того, следует еще раз подчеркнуть локальный характер корреляционной зависимости между Au и Fe. Концентрации этих элементов связаны сильной корреляционной за-



**Фиг. 16.** Составы синтетических и природных арсенопиритов (мас.%): а – взаимосвязь между мышьяковистостью арсенопирита и содержанием Au; б – соотношение содержаний Au и Fe.

висимостью только в пределах отдельных зон, отвечающих определенным условиям роста кристалла арсенопирита. В целом же по зерну корреляционная связь слабее.

#### *Золото в арсенопирите Воронцовского месторождения*

Данные, полученные для природных кристаллов, также указывают на наличие обратной корреляционной связи между содержаниями Au и S и прямой – для пары Au–As (фиг. 10в, г – Ару-1; фиг. 11б, в, г – Ару-2). Связь между содержаниями Au и Fe в пределах отдельных зон кристаллов проявляется слабее. Вероятно, это связано с более узким диапазоном содержаний Fe, что хорошо видно на карте составов основных компонентов образца Ару-1 (фиг. 12).

Следует отметить, что физико-химические условия (температура, летучесть серы) образования арсенопирита Ару-1 и Ару-2 существенно различаются: Ару-1 кристаллизовался при более высоких температуре и летучести серы, в то время как для более позднего по времени образования Ару-2 эти параметры существенно ниже (табл. 1, фиг. 15). Соответственно, Ару-1 обогащен серой ( $As/S < 1$ ), а Ару-2 – более богат мышьяком ( $As/S > 1$ ). Поскольку Ару-2 обогащен Au по сравнению с Ару-1, можно утверждать, что прямая корреляция Au–As и обратная Au–S проявляются не только на локальном уровне в пределах отдельных зон и зерен арсенопирита из обеих минеральных ассоциаций, но и, несмотря на разницу в значениях концентраций Au и условиях образования, характерны

для месторождения в целом. Это наблюдение подтверждает сделанное выше предположение о разной природе корреляционных связей Au–As и Au–Fe. Обратная корреляция Au–Fe обусловлена механизмом изоморфного замещения: Au замещает Fe в структуре арсенопирита. Прямая связь Au–As, вероятно, вызвана различием в режиме летучести серы при отложении зерен арсенопирита на разных стадиях образования месторождения: более поздний и более золотоносный Ару-2 образовался при пониженном относительно раннего Ару-1 значении летучести серы. Соответственно Ару-2 обогащен мышьяком (фиг. 15).

На фиг. 16а, б собраны все полученные в настоящей работе данные по составу синтетического и природного арсенопирита. Зависимость содержания Au от содержания As в арсенопирите показана на фиг. 16а. При содержании вплоть до  $C(Au) \sim 0.6$  мас.% наблюдается сильная прямая корреляционная связь Au–As: концентрация Au растет в арсенопирите, обогащенном мышьяком. При  $C(Au) > 0.6$  мас.% эта зависимость ослабевает. Вместе с тем, сильная обратная корреляционная связь Au–Fe проявлена во всей исследованной области составов золотоносного арсенопирита (фиг. 16б), что еще раз свидетельствует в пользу образования твердого раствора, в котором Au замещает Fe в структуре арсенопирита. Поскольку близкие зависимости содержания Au от состава арсенопирита были установлены для других месторождений типа Карлин (напр., Fleet, Mumin, 1997), можно полагать, что они соблюдаются в целом для месторождений этого типа.



## ВЫВОДЫ

В настоящей работе методом РСМА изучены кристаллы арсенопирита, синтезированные в эвтектических расплавах хлоридов щелочных металлов и алюминия при 400–500 °С и отобранные на золоторудном месторождении Воронцовское (тип Карлин, Северный Урал). В целом все данные, полученные нами для образцов синтетического и природного арсенопирита, показывают слабую положительную корреляцию содержаний Au с содержанием As, и сильную отрицательную – с содержанием Fe. Эти корреляционные связи наблюдаются как на локальном уровне в пределах одного кристалла, так и на уровне месторождения в целом. Например, мышьяковистый арсенопирит из ранней золотопирит-арсенопиритовой ассоциации содержит до 0.25 мас.% Au, в то время как содержание Au в мышьяковистом арсенопирите из поздней золотопирит-реальгаровой ассоциации существенно выше – до 1.23 мас.% Au (отметим, что среднее геометрическое содержание Au по всем изученным образцам золотоносного мышьяковистого арсенопирита существенно ниже и составляет 24 ppm (Викентьев и др., 2016<sub>1</sub>)). Анализ корреляционной зависимости между содержаниями Au и Fe позволил установить форму нахождения Au во всем изученном диапазоне содержаний (до 1.7 мас.% Au). Это твердый раствор, в котором Au замещает Fe в структуре арсенопирита. Напротив, прямая корреляция Au–As с точки зрения кристаллохимии неочевидна и может быть обусловлена внешними по отношению к арсенопириту факторами, например, разным режимом летучести серы на разных стадиях рудообразования. Это позволяет предположить, что на месторождениях типа Карлин наиболее золотоносные арсенопириты образуются при пониженных значениях летучести серы, в то время как на других типах месторождений образование арсенопирита с рассеянным золотом может отвечать области высоких значений летучести серы. Полученные нами данные по форме нахождения Au в арсенопирите относятся к параметрам минералообразования; при охлаждении природных кристаллов и закалке синтетических форма нахождения Au могла измениться (например, с распадом твердого раствора и выделением субмикронного/наноразмерного Au). Для достоверного определения формы нахождения Au необходимо исследование кристаллов арсенопирита с высоким содержанием Au (десятичные доли мас.% и выше) методом рентгеновской спектроскопии поглощения XAS.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарны Е.Е. Амплиевой за ценные замечания, рекомендации по структуре и оформлению рукописи. Мы благодарим В.Ю. Прокофьева за организацию обсуждения статьи в лаборатории.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 17-17-01220 (изучение синтетических фаз) и базовой темы ИГЕМ РАН АААА-А18-118021590167-1 (изучение природных минералов). Химические анализы выполнены в ЦКП “ИГЕМ-Аналитика”.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бобров В.Н.* Воронцовский клад. Поиски и открытия. Карпинск: Печатный дом “Перспектива”, 2013. 32 с.
- Бортников Н.С.* О достоверности арсенопиритового и арсенопирит-сфалеритового геотермометров // Геология руд. месторождений. 1993. № 2. С. 177–191.
- Викентьев И.В.* Невидимое золото в пирите: методы исследования и новые данные для колчеданных руд Урала // Геология руд. месторождений. 2015. Т. 57. № 4. С. 267–298.
- Викентьев И.В., Абрамова В.Д., Иванова Ю.Н., Тюкова Е.Э., Ковальчук Е.В., Бортников Н.С.* Микропримеси в пирите золото-порфирирового месторождения Петропавловское (Полярный Урал) по данным LA-ICP-MS // ДАН. 2016<sub>1</sub>. Т. 470. № 3. С. 326–330.
- Викентьев И.В., Тюкова Е.Э., Мурзин В.В., Викентьева О.В., Павлов Л.Г.* Воронцовское золоторудное месторождение. Геология, формы золота, генезис. Екатеринбург: Форт Диалог-Исеть, 2016<sub>2</sub>. 204 с.
- Ковалев К.Р., Калинин Ю.А., Наумов Е.А., Колесникова М.К., Королюк В.Н.* Золотоносность арсенопирита золото-сульфидных месторождений Восточного Казахстана // Геология и геофизика. 2011. № 2. Т. 52. С. 225–242.
- Минина О.В.* Ауэрбаховская комплексная рудно-магматическая система на Среднем Урале // Отечественная геология. 1994. № 7. С. 17–23.
- Мурзин В.В., Сазонов В.Н.* Золотоносные минеральные ассоциации медно-железоскарновых месторождений Турьинско-Ауэрбаховского рудного поля и условия их формирования (Урал, Россия) // Геология руд. месторождений. 1999. Т. 41. № 4. С. 342–355.
- Подлесский К.В.* Скарны и околорудные метасоматиты железорудных месторождений Урала и Кавказа. М.: Наука, 1979. 204 с.
- Сазонов В.Н., Мурзин В.В., Григорьев Н.А., Гладковский Б.А.* Эндогенное оруденение девонского андезитовидного вулканоплутонического комплекса (Урал). Свердловск: УрО АН СССР, 1991. 184 с.
- Сазонов В.Н., Мурзин В.В., Григорьев Н.А.* Воронцовское золоторудное месторождение – пример минерализации карлинского типа на Урале // Геология руд. месторождений. 1998. Т. 40. № 2. С. 157–170.
- Тагиров Б.Р., Диков Ю.П., Булев М.И., Ковальчук Е.В., Чареев Д.А., Кох М.А., Борисовский С.Е., Абрамова В.Д., Баранова Н.Н., Гарасько М.И., Коваленкер В.А., Бортников Н.С.* “Невидимое” золото в ковеллине (CuS): синтез и изучение методами РСМА, LA-ICP-MS, РФЭС // ДАН. 2014. Т. 459. № 1. С. 90–95.
- Чареев Д.А., Волкова О.С., Герингер Н.В., Кошелев А.В., Некрасов А.Н., Осадчий В.О., Осадчий Е.Г.,*

- Филимонова О.Н.* Синтез кристаллов халькогенидов и пниктидов в солевых расплавах при стационарном температурном градиенте // Кристаллография. 2016. Т. 61. № 4. С. 652–662.
- Черемисин А.А., Злотник-Хоткевич А.Г.* Воронцовское золоторудное месторождение // Руды и металлы. 1997. № 1. С. 59–70.
- Язева Р.Г., Пучков В.Н., Бочкарев В.В.* Реликты активной континентальной окраины в структуре Урала // Геотектоника. 1989. № 3. С. 76–89.
- Benzaazoua, M., Marion, P., Robaut, F. and Pinto A.* Gold-bearing arsenopyrite and pyrite in refractory ores: analytical refinements and new understanding of gold mineralogy // Mineralogical Magazine. 2007. Vol. 71. P. 123–142.
- Boiron, M.-C., Cathelineau, M. and Trescases, J.-J.* Conditions of gold-bearing arsenopyrite crystallization in the Villeranges basin, Marche-Combrailles shear zone, France: a mineralogical and fluid inclusion study // Econ. Geol. 1989. Vol. 84. P. 1340–1362.
- Bortnikov, N.S., Genkin A.D., Chryssoulis S.* Deposition environment of gold-bearing arsenopyrite in mesothermal deposits // Current research in geology applied to ore deposits. Univ. Granada, Granada, Spain. 1993. P. 45–48.
- Cabri, L.J., Chryssoulis, S.L., de Villiers, J.P.R., Laflamme, J.H.G. and Buseck P.R.* The nature of “invisible” gold in arsenopyrite // Canad. Miner. 1989. Vol. 27. P. 353–362.
- Cabri, L.J., Newville, M., Gordon, R.A., Daryl Crozier, E., Sutton, S.R., McMahon, G. and Jiang, D.T.* Chemical speciation of gold in arsenopyrite // Canad. Miner. 2000. Vol. 38. P. 1265–1281.
- Cathelineau, M., Boiron, M.-C., Holliger, P., Marion, P. and Denis, M.* Gold in arsenopyrites: crystal chemistry, location and state, physical and chemical conditions of deposition. In: the Geology of Gold Deposits: The perspective in 1988 // Econ. Geol. Monograph series, eds.: Keays, R.R., Ramsay, W.R.H., Groves, D.I. 1989. P. 328–341.
- Cepedal A., Fuertes-Fuente M., Martin-Lizard A., Gonzalez-Nistal S., Barrero M.* Gold-bearing As-rich pyrite and arsenopyrite from the El Valle gold deposit, Asturias, north-western Spain // Canad. Miner. 2008. Vol. 46. P. 233–247.
- Cook N.J., Chryssoulis S.L.* Concentrations of “invisible gold” in the common sulfides // Canad. Miner. 1990. Vol. 28. P. 1–16.
- Cook, N.J., Ciobanu, C.L., and Mao, J.* Textural control on gold distribution in As-free pyrite from the Dongping, Huangtuliang and Hougou gold deposits, North China Craton (Hebei Province, China) // Chemical Geology. 2009. Vol. 264. P. 101–121.
- Filimonova O.N., Trigub A.L., Tonkacheev D.E., Nickolsky M.S., Kvashnina K.O., Chareev D.A., Chaplygin I.V., Kovalchuk E.V., Lafuerza S., Tagirov B.R.* Substitution mechanisms in In, Au, and Cu-bearing sphalerites studied by X-ray absorption spectroscopy of synthetic and natural minerals // Mineralogical Magazine. 2019. <https://doi.org/10.1180/mgm.2019.10>
- Fleet, M.E. and Mumin A.H.* Gold-bearing arsenian pyrite and marcasite and arsenopyrite from Carlin Trend gold deposits and laboratory synthesis // Amer. Miner. 1997. Vol. 82. P. 182–193.
- Fougerouse D., Reddy S.M., Saxey D.W., Rickard W.D.A., Riessen A., Micklethwaite S.* Nanoscale gold clusters in arsenopyrite controlled by growth rate not concentration: Evidence from atom probe microscopy // Amer. Miner. 2016. Vol. 101. P. 1916–1919.
- Genkin, A.D., Bortnikov, N.S., Cabri, L.J., Wagner, F.E., Stanley, C.J., Safonov, O.G., McMahon, G., Friedl, J., Kerzin, A.L. and Gamyarin, G.N.* A multidisciplinary study of invisible gold in arsenopyrite from four mesothermal gold deposits in Siberia, Russian federation // Econ. Geol. 1998. Vol. 93. P. 463–487.
- Goldfarb, R.J., Baker, T., Dube, B., Groves, D.I., Hart, C.J., and Gosselin, P.* Distribution, character, and genesis of gold deposits in metamorphic terranes // Econ. Geol. 100th Anniversary Volume. 2005. P. 407–450.
- Johan Z., Marcoux, É. and Bonnemaïson, M.* Arsenopyrite aurifère: mode de substitution de Au dans la structure de Fe-AsS // Comptes rendus de l'Académie des sciences. 1989. 308. Série II. P. 185–191.
- Kojonen, K and Johanson, B.* Determination of refractory gold distribution by microanalysis, diagnostic leaching and image analysis // Mineral. Petrol. 1999. Vol. 67. P. 1–19.
- Kretschmer U., Scott S.D.* Phase relations involving arsenopyrite in the system Fe-As-S and their application // Canad. Miner. 1976. Vol. 14. P. 364–386.
- Large, R.R., Maslennikov, V.V., Robert, F., Danyush-evsky, L.V., and Chang, Z.* Multistage sedimentary and metamorphic origin of pyrite and gold in the giant Sukhoi Log deposit, Lena Gold Province, Russia // Econ. Geol. 2007. Vol. 102. P. 1233–1267.
- Marcoux, É., Bonnemaïson, M., Braux, C. and Johan Z.* Distribution de Au, Sb, As et Fe dans l'arsénopyrite aurifère du Châtelet et de Villeranges (Greuse, Massif Central français) // Comptes rendus de l'Académie des sciences. 1989. 308. Série II. P. 293–300.
- Marion, P., Regnard, J.-R. and Wagner, F.E.* Étude de l'état chimique de l'or dans des sulfures aurifères par spectroscopie Mössbauer de <sup>197</sup>Au : premiers résultats // Comptes rendus de l'Académie des sciences. 1986. 302. Série II. P. 571–574.
- McClenaghan S.H., Lentz D.R., Martin J., Diegor W.G.* 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 // Miner. Deposita. 2009. Vol. 44. P. 523–557.
- Murzina, V.V., Naumov E.A., Azovskova O.B., Varlamov D.A., Rovnushkin M.Yu., Pirajno F.* The Vorontsovskoe Au-Hg-As ore deposit (Northern Urals, Russia): Geological setting, ore mineralogy, geochemistry, geochronology and genetic model // Ore Geol. Rev. 2017. Vol. 85. P. 271–298.
- Palenik, C.S., Utsunomiya, S., Reich, M., Kesler, S.E., Wang, L., and Ewing, R.C.* “Invisible” gold revealed: Direct imaging of gold nanoparticles in a Carlin-type deposit // Amer. Mineral. 2004. Vol. 89. P. 1359–1366.
- Self, P.G., Norrish, K., Milnes, A.R., Graham, J., and Robinson, B.W.* Holes in the background in XRS // X-ray Spectrometry. 1990. Vol. 19. P. 59–61.
- Sung Y.H., Brugger J., Ciobanu C.L., Pring A., Skinner W., Nugus M.* Invisible gold in arsenian pyrite and arsenopyrite from a multistage Archaean gold deposit: Sunrise Dam, Eastern Goldfields Province, Western Australia // Miner. Deposita. 2009. Vol. 44. P. 765–791.

Tagirov B.R., Trigub A.L., Kvashnina K.O., Shiryaev A.A., Chareev D.A., Nickolsky M.S., Abramova V.D., Kovalchuk E.V. Covellite CuS as a matrix for “invisible” gold: X-ray spectroscopic study of the chemical state of Cu and Au in synthetic minerals // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2016. Vol. 191. P. 58–69.

Tarnocai, C.A., Hattori, K. and Cabri, L.J. “Invisible” gold in sulfides from the Campbell mine, Red lake greenstone belt, Ontario: Evidence for mineralization during the peak of metamorphism. *Canad. Mineral.* 1997. Vol. 35. P. 805–815.

Toulmin P., Barton P.B. A thermodynamic study of pyrite and pyrrhotite // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1964. Vol. 28. P. 641–671.

Trigub A.L., Tagirov B.R., Kvashnina K.O., Chareev D.A., Nickolsky M.S., Shiryaev A.A., Baranova N.N., Kovalchuk E.V., Mokhov A.V. X-ray spectroscopy study of the chemical state of “invisible” Au in synthetic minerals in the Fe-As-S system // *Amer. Miner.* 2017. Vol. 102. P. 1057–1065.

Vikentyev I.V., Tyukova E.E., Vikent'eva O.V., Chugayev A.V., Dubinina E.O., Prokofiev V.Yu., Murzin V.V. Vorontsovka Carlin-style gold deposit in the North Urals: Mineralogy, fluid inclusion and isotope data for genetic model // *Chem. Geol.* 2019. Vol. 508. P. 144–166.

Wagner, T., Klemm, R., Wenzel, T., and Mattson, B. Gold upgrading in metamorphosed massive sulfide ore deposits: Direct evidence from laser-ablation-inductively-coupled plasma mass spectrometry of invisible gold // *Geology*. 2007. Vol. 35. P. 775–778.

Wu, X. and Delbove, F. Hydrothermal synthesis of gold-bearing arsenopyrite // *Econ. Geol.* 1989. Vol. 84. P. 2029–2032.

Wu, X., Delbove, F. and Touray, J.C. (1990) Conditions of formation of gold-bearing arsenopyrite: a comparison of synthetic crystals with samples from Le Chatelet gold deposit, Creuse, France // *Miner. Deposita*. 1990. Vol. 25. P. 8–12.

## “Invisible” Gold in Synthetic and Natural Arsenopyrite Crystals (Vorontsovka Deposit, Northern Urals)

E. V. Kovalchuk<sup>1,\*</sup>, B. R. Tagirov<sup>1</sup>, I. V. Vikentyev<sup>1</sup>, D. A. Chareev<sup>2</sup>, E. E. Tyukova<sup>1,3</sup>,  
M. S. Nickolsky<sup>1</sup>, S. E. Borisovsky<sup>1</sup>, N. S. Bortnikov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry RAS (IGEM RAS), Moscow, 119017, Russia*

<sup>2</sup>*Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka, Moscow district, 142432, Russia*

<sup>3</sup>*GIS Research Center RAS, Moscow, 119019, Russia*

\*E-mail: elena7kovalchuk@gmail.com

In many types of hydrothermal ore deposits Au occurs in “invisible” state in most common minerals of the Fe-As-S system. It is supposed that the state of the “invisible” Au may be either non-structural (nano-sized inclusions of metal and its compounds) or chemically bound (isomorphous solid solution). Here we report results of investigation of the state and the concentration range of “invisible” Au in synthetic and natural arsenopyrites FeAsS (Vorontsovka deposit, North Urals, type Carlin). Conditions that favor the formation of Au-bearing arsenopyrite were identified. The synthesis experiments were carried out in Au-saturated system by means of salt flux method with a stationary temperature gradient. The temperature at the cold end of the ampoule was 400–500 °C. The chemical composition of arsenopyrite was determined by electron probe microanalysis. The composition of the synthesized arsenopyrite varied within [at.%]: Fe from 32.6 to 34.4, As from 30.0 to 36.5, S from 29.4 to 36.0. The Au content in arsenopyrite varied from the detection limit (<45 ppm) to 3 wt.%. A strong negative correlation between the concentrations of Au and Fe was observed in the synthesized arsenopyrite grains. The slope of the correlation lines corresponds to the formation of the Au-bearing solid solution where Au isomorphically substitutes for Fe at the parameters of the synthesis experiments. In addition, there is a weaker positive correlation between Au and As: higher Au concentrations are characteristic of arsenic-rich compositions (As/S [at.%] > 1) and those close to stoichiometric arsenopyrite, whereas in sulfur-rich arsenopyrite the concentration of Au is lower and does not exceed 0.25 wt.%. The positive Au-As correlation appears not only on a local level within a single crystal of synthetic and natural arsenopyrite, but is valid on the Vorontsovka deposit scale: As-rich arsenopyrite formed at lower temperature and sulfur fugacity ( $t = 250\text{--}370\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\log f\text{S}_2 = -12 \div -17$ ) contains more Au than the As-poor early arsenopyrite ( $t = 270\text{--}400\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\log f\text{S}_2 = -7 \div -9$ ). Comparison of these results with the literature data shows that the positive correlation between the concentrations of Au and As in arsenopyrite and the negative correlation between the concentrations of Au and Fe are the common features of ores of the Carlin-type deposits. We suggest that, in contrast to negative correlation Au-Fe, the positive correlation Au-As cannot be explained in terms of crystal chemistry, but can result from the effect of external factors among which are the difference in composition of ore-forming hydrothermal fluids and the sulfur fugacity.

**Keywords:** arsenopyrite, gold, X-ray microprobe, occurrence mode, synthetic crystals, Vorontsovka deposit, type Carlin

**DOI:** <https://doi.org/10.31857/S0016-777061562-83>