

УДК 549.283, 549.324.62, 549.324.31, 553.41 (571.65)

ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ И ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ ТОНКОДИСПЕРСНОГО И “НЕВИДИМОГО” ЗОЛОТА В АРСЕНОПИРИТАХ И ПИРИТАХ МЕСТОРОЖДЕНИЯ НАТАЛКИНСКОЕ (СЕВЕРО-ВОСТОК РОССИИ)

© 2025 г. Р. Г. Кравцова^{а, *}, А. С. Макшаков^{а, **}, В. Л. Таусон^а, О. Ю. Белозерова^а

^аИнститут геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН,

ул. Фаворского, 1а, Иркутск, 664033 Россия

*E-mail: krg@igc.irk.ru

**E-mail: artem_m@mail.ru

Поступила в редакцию 2.04.2024 г.

После доработки 28.10.2024 г.

Принята к публикации 30.10.2024 г.

С помощью фазового химического анализа на основе атомно-абсорбционной спектроскопии (ФХА-ААС), методов оптической микроскопии (ОМ) и рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа (РСМА), а также метода статистической выборки аналитических данных для монокристаллов с применением ААС (СВАДМ-ААС) детально изучены особенности распределения и формы нахождения тонкодисперсного и “невидимого” золота в арсенопиритах и пиритах золоторудного месторождения Наталкинское (Северо-Восток России). По данным ОМ и РСМА, на долю тонкодисперсного и “невидимого” золота, большая часть которого заключена в сульфидных минералах, в основном в арсенопирите и пирите, может приходиться до 20% от всего золота в рудах. Основной состав тонкодисперсных включений отличается от состава крупного золота (550–850‰) более высокой пробой (750–990‰). По данным ФХА-ААС, самые высокие концентрации Au отмечены в монофракциях арсенопирита – до 1383 г/т, менее высокие – в монофракциях пирита – до 158.2 г/т. Методом СВАДМ-ААС выявлены две формы нахождения “невидимого” Au – равномерно распределенные структурная и поверхностная, соответствующие химически связанному элементу в структуре минерала и в структуре, находящейся на поверхности кристалла наноразмерной неавтономной фазы. Последняя преобладает и существует в очень тонком его поверхностном слое (~100–500 нм). Появление микроминеральных форм самородного золота в кристаллах и в составе их поверхности говорит в пользу предположения о частичной трансформации и направленной агрегации высвобождающегося Au с образованием его частиц от наноразмерных до субмикронных. Это делает возможным извлечение такого Au при обогащении руд, что значительно повышает качество и ценность добываемого сырья.

Ключевые слова: Наталкинское месторождение, арсенопирит, пирит, тонкодисперсное золото, “невидимое” золото, уровни концентрирования, формы нахождения

DOI: 10.31857/S0016777025020037, EDN: TVVAPF

ВВЕДЕНИЕ

Территория Северо-Востока России известна как крупнейшая золотоносная провинция. По концентрации месторождений золота, многие из которых не имеют аналогов ни в России, ни за рубежом, она уникальна. Наталкинское золото-кварцевое месторождение-гигант является одним из самых ярких примеров. При изучении вещественного состава руд этого месторождения основное внимание уделялось собственно самородному золоту, до 86% которого

может находиться в свободном состоянии в виде включений и микровключений в жильном кварце и в сростках с сульфидными минералами (Гончаров и др., 2002). Исследовались размеры таких золотин, их морфология, пробность, минеральные ассоциации. Меньше внимания уделялось проблеме изучения тонкодисперсного (< 0.01 мм) и так называемого “невидимого” золота. В рудах орогенных золото-кварцевых месторождений такое золото может составлять до 20–25% и большей частью быть связано с сульфидами, в основном с арсенопиритом

и пиритом. Наталкинское месторождение в этом отношении не является исключением. Сведений по особенностям распределения и уровням концентрирования тонкодисперсного и “invisible” золота в арсенопиритах и пиритах Наталкинского месторождения в опубликованной литературе не много. Еще меньше данных по изучению состава тонкодисперсного золота, его микронных и субмикронных (1–2 мкм и меньше) включений, а также информации по уровню концентрирования, характеру распределения и формам нахождения (ФН) “invisible” золота в этих сульфидах (Горячкин и др., 1999; Гончаров и др., 2002; Волков и др., 2006; Кравцова и др., 2015, 2020, 2022).

Как показали многочисленные исследования, изучение такого золота крайне востребовано при выявлении вещественного состава руд, стадий минерализации, условий минералообразования и генезиса золоторудных месторождений. Часто тонкодисперсное и “невидимое” золото в больших количествах присутствует в сульфидных минералах разных по генезису месторождений (золоторудных, золотосодержащих), проявляя устойчивость к традиционным методам извлечения, таким как амальгамирование и цианирование (Cabri, 1987; Harris, 1990; Горячкин и др., 1999; Лодейщиков, 1999; Чантурия и др., 2000; Секисов, 2004; Михайлов и др., 2014; Токтар и др., 2022 и др.). Такое золото еще называют “упорным”. Потери его при извлечении из сульфидных концентратов неизбежны и зачастую значительны. Например, в хвостах таких концентратов на многих канадских золотых рудниках только в одном 1984 г. они составили почти 14 тонн (Cabri, 1987). На Урале, который является крупнейшей в мире провинцией по запасам попутного золота в колчеданных рудах, где существенная его часть находится в рассеянном виде в сульфидах, ежегодные потери в хвостах и пиритном концентрате достигали при обогащении 80%, превышая 12 т в год (Викентьев, 2015; Волков, Сидоров, 2017). По данным Г. Токтар с соавторами (2022), несмотря на использование в последнее время таких эффективных методов, как флотационное извлечение тонкодисперсного золота, ассоциированного с сульфидами, его обогащение часто не превышало 30–40%.

По данным Н.И. Горячкина с соавторами (1999), на Наталкинском месторождении при обогащении золоторудного сырья потери этого металла в хвостах сульфидных концентратов, состоящих в основном из арсенопирита и пирита, составляют до 20–30% от всего Au (8.03 г/т) в этом концентрате. Даже для

такого относительно простого по технологическим свойствам руд месторождения, как Наталкинское, где золото большей частью свободное, такие потери являются весьма чувствительными. Выяснение природы потерь “упорного” золота из сульфидных концентратов с целью использования полученных результатов на практике на сегодняшний день крайне востребовано. Для Наталкинского месторождения возможность извлечения “упорного” золота из сульфидных концентратов — это еще один потенциальный источник увеличения его добычи.

Необходимо отметить, что интерес к тонкодисперсному, особенно микронному, субмикронному и “невидимому” золоту в сульфидных минералах золоторудных месторождений возник не сейчас. Первые исследования по изучению такого золота в сульфидах, в основном в пиритах, были опубликованы еще в первой половине прошлого века (Bürg, 1935; Масленицкий, 1944, 1948; Schwartz, 1944; Stillwell, Edwards, 1946). По мере появления новых методов, количество работ по изучению тонкодисперсного и “невидимого” золота в сульфидных минералах разных по генезису золоторудных месторождений значительно увеличилось. При интерпретации полученных результатов широко стали использоваться экспериментальные и расчетные данные.

Основное внимание было сосредоточено на изучении самого распространенного в природе золотоносного сульфида — пирита (например, Коробушкин, 1970; Palenik et al., 2004; Barker et al., 2009; Кравцова, 2010; Викентьев, 2015; Gao et al., 2019; Сидорова и др., 2020, 2022; Large, Maslennikov, 2020; Liu et al., 2020; Аристов и др., 2021; Wu et al., 2021; Ishida et al., 2022; Wei et al., 2022; Москвитин и др., 2023; Фридовский и др., 2023; Cardenas-Vera et al., 2023; Ding et al., 2023; Ehrig et al., 2023; Kovalchuk et al., 2024).

Значительное количество работ посвящено также одному из главных по уровню концентрирования Au сульфиду — арсенопириту, часто находящемуся в ассоциации с пиритом (например, Войцеховский и др., 1975; Boiron et al., 1989; Cabri et al., 1989; Cook, Chrysosoulis, 1990; Генкин, 1998; Genkin et al., 1998; Генкин и др., 2002; Волков и др., 2006; Ковалев и др., 2011; Шевчук и др., 2011; Кравцова и др., 2015; Сазонов и др., 2016; Fougereuse et al., 2016; Волков, Сидоров, 2017; Ковальчук и др., 2019; Сидорова и др., 2020, 2022; Vikentyev et al., 2021; Silyanov et al., 2022; Москвитин и др., 2023; Фридовский и др., 2023; Cardenas-Vera et al., 2023).

Все больше стало появляться данных по изучению форм нахождения “невидимого” золота в этих минералах, и природных, и полученных экспериментальным путем (например, Коробушкин, 1970; Войцеховский и др., 1975; Zhang et al., 1987; Graham et al., 1989; Tauson, 1999; Таусон и др., 2002, 2014; Palenik et al., 2004; Волков и др., 2006; Таусон, Лустенберг, 2008; Tauson et al., 2018, 2019; Tauson, Lipko, 2013; Викентьев, 2015; Кравцова и др., 2015, 2022; Волков, Сидоров, 2017; Сидорова и др., 2020, 2022; Аристов и др., 2021; Vikentyev et al., 2021; Meng et al., 2022; Фридовский и др., 2023; Liang et al., 2023; Kovalchuk et al., 2024).

Значительно возрос интерес, особенно в последнее время, к исследованию состава их поверхности, также имеющему важное теоретическое и практическое значение (Jean, Bancroft, 1985; Kersten, Möller, 1989; Widler, Seward, 2002; Таусон и др., 2009, 2014, 2018; Кравцова и др., 2020; Ishida et al., 2022; Liu et al., 2022 и др.).

Несмотря на имеющийся объем информации, многие вопросы, касающиеся золотоносности природных сульфидов, в нашем случае пирита и арсенопирита, в значительной степени остаются дискуссионными и часто мало изученными. Наталкинское золоторудное месторождение, где были проведены наши исследования, тому пример. Поэтому изучение особенностей распределения и уровней концентрирования Au в арсенопиритах и пиритах, состава тонкодисперсных золотин, включая микронные и субмикронные их частицы, форм нахождения и процессов образования так называемого “invisible” золота, а в практическом отношении выяснение природы его потерь при извлечении, стало целью настоящего исследования.

ХАРАКТЕРИСТИКА МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Геологическое строение

Наталкинское золоторудное месторождение находится на территории Северо-Востока России (Магаданская область) (фиг. 1, врезка) и по запасам золота является одним из крупнейших в мире. В структурном отношении месторождение приурочено к краевой части предполагаемого гранитного плутона в зоне Тенькинского глубинного разлома и связано с коллизионным этапом развития Яно-Колымского золотоносного пояса. По количеству сульфидов и минеральному составу руд оно относится к орогенной малосульфидной золото-кварцевой формации.

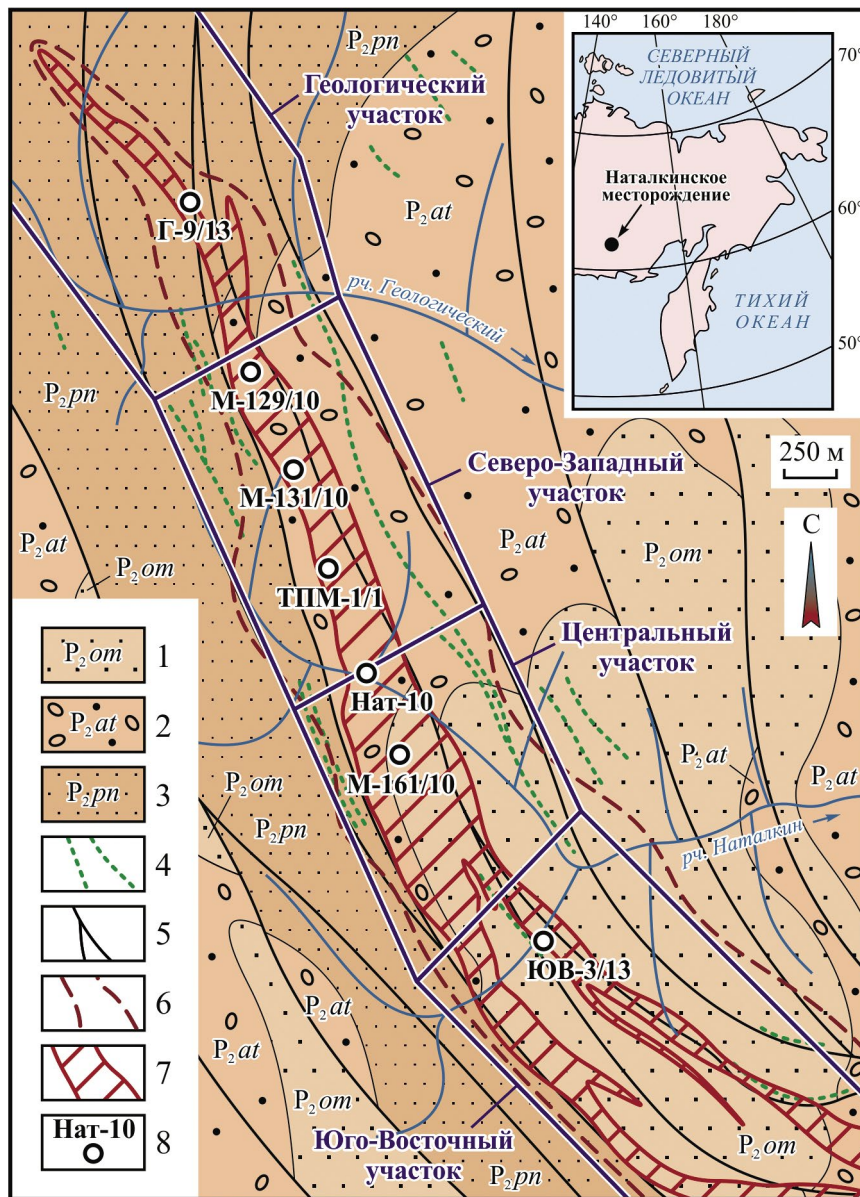
Месторождение отличается сложным и длительным характером развития и, по мнению большинства исследователей, метаморфогенно-магматогенным генезисом при активном участии магматического источника (Ворошин и др., 2000; Гончаров и др., 2002; Григоров, 2006; Горячев и др., 2008; Волков и др., 2016; Михалицына, Соцкая, 2020).

Вмещающими оруденение на месторождении являются углеродизированные терригенные породы позднепермского возраста (см. фиг. 1). Основная часть руд локализуется в отложениях атканской и омчакской свит. Атканская свита сложена диамиктитами, которые представляют собой глинистые и алевроглинистые сланцы с примесью вулканомиктового обломочного материала. Отложения омчакской свиты состоят из алевроглинистых сланцев, глинистых алевролитов и песчаников. Сравнительно небольшая часть оруденения установлена в породах пионерской свиты — углисто-глинистых и алевроглинистых сланцах, глинистых алевролитах, песчаниках и гравелитах. Отложения всех трех свит прорваны дайками позднеюрских спессартитов и раннемеловых риолитов. Возраст оруденения, предположительно, мезозойский (от поздней юры до позднего мела) (Ворошин и др., 2000; Гончаров и др., 2002).

Рудная минерализация

Руды уникального по масштабам месторождения, оконтуренные по бортовому содержанию Au 0.4–0.6 г/т, формируют однотипную по внутреннему строению рудную залежь (см. фиг. 1), которая прослежена по простиранию на расстояние до 4.5 км. Ширина залежи на разных участках месторождения изменяется от 100 до 400 м, расширяясь к югу до 600 м. Состоит она в основном из зон кварцевых и кварц-сульфидных жил, кварцевых и кварц-карбонатных прожилков в окварцованных и сульфидизированных породах (фиг. 2). (Eremin et al., 1994; Ворошин и др., 2000; Григоров, 2006).

Рудная залежь представлена разными по составу минеральными ассоциациями. Единой точки зрения на их состав нет. Первая обобщенная схема последовательности минералообразования была приведена в монографии (Гончаров и др., 2002). Выделены три их группы. Наиболее ранняя допродуктивная отнесена к метаморфогенному типу. Она представлена монокварцевой, хлорит-полевошпат-кварцевой и пиротин-пирит-кварцевой ассоциациями. Более поздняя продуктивная пирит-арсенопиритовая



Фиг. 1. Схематическая геологическая карта золоторудного месторождения Наталкинское. Карта составлена авторами с использованием данных (Egemin et al., 1994; Ворошин и др., 2000; Гончаров и др., 2002; Григоров, 2006), с дополнениями и изменениями по материалам геологических фондов ОАО “Рудник имени Матросова” (г. Магадан). 1–3 – позднепермские терригенные породы: 1 – алевроглинистые сланцы, глинистые алевролиты и песчаники омчакской свиты, 2 – диамиктиты атканской свиты, 3 – углисто-глинистые и алевроглинистые сланцы, глинистые алевролиты, песчаники и гравелиты пионерской свиты; 4 – позднеюрско-раннемеловые дайки основного и кислого состава; 5 – разрывные нарушения; 6 – условные границы минерализованной зоны; 7 – рудная залежь; 8 – точки отбора и номера рудных проб (их краткую характеристику и привязку к горным выработкам и скважинам см. в табл. 1).

и заключительная послепродуктивная шее-лит-карбонат-сульфатная отнесены к гидротермальному типу. Еще раньше С.В. Ворошиным с соавторами (2000) среди рудных образований были выделены последовательно формирующиеся продуктивные пирит-арсенопирит-пиротиновая, сфалерит-халькопирит-галенитовая и сульфосольная ассоциации. Большинство

исследователей продуктивные руды относят к пирит-арсенопиритовой (с галенитом и самородным золотом) группе образований, связанной с гидротермальным этапом формирования месторождения. Отмеченные в этих рудах концентрации Au могут достигать сотен г/т и более.

Учитывая всю сложность изучения рудной минерализации Наталкинского месторождения,

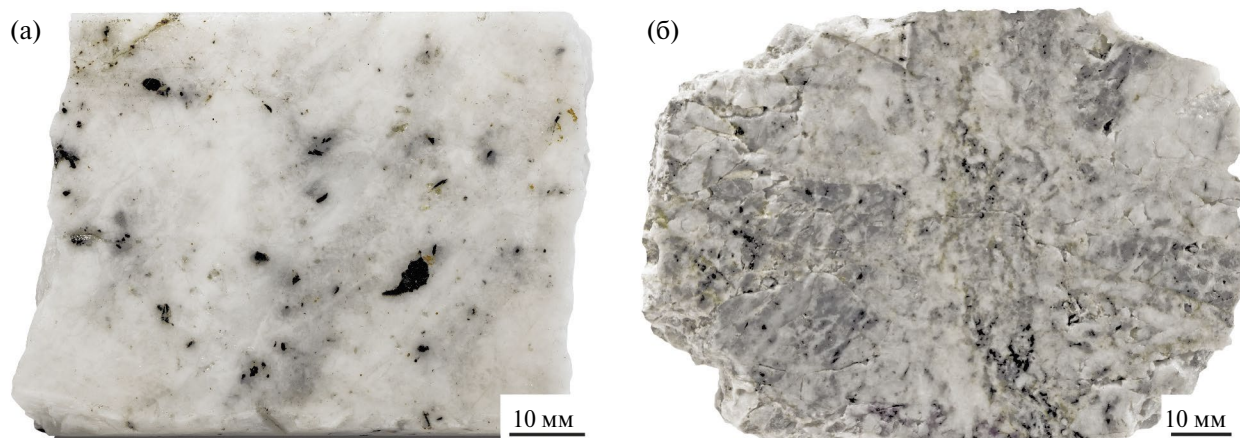


Фиг. 2. Наталкинское золоторудное месторождение. Центральный участок, опытно-промышленный карьер. Жилы и прожилки кварцевого состава в окварцованных и сульфидизированных диамиктитах.

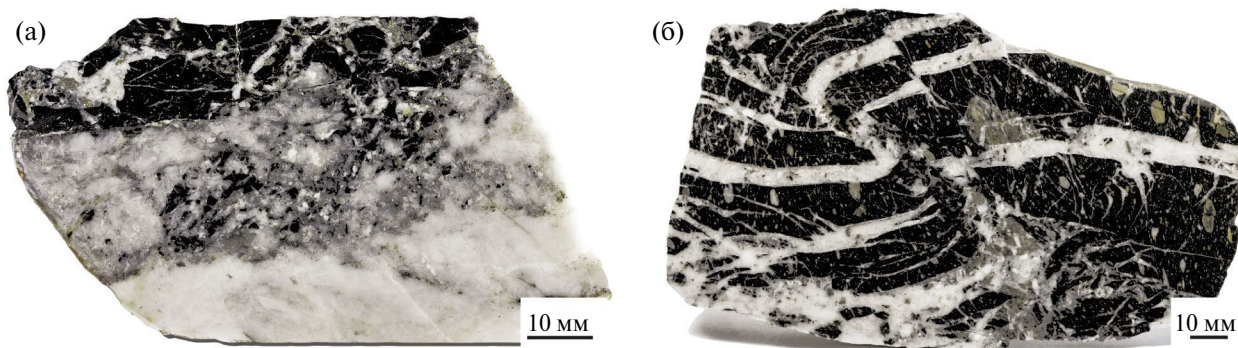
нами по морфологическому признаку были выделены три типа руд. По упрощенной схеме к наиболее богатым можно отнести поздние по времени образования продуктивные жильные, прожилково-жильные (фиг. 3, 4) и менее богатые — прожилково-вкрапленные руды гидротермальных стадий магматогенного этапа рудообразования (фиг. 5). Преобладают прожилково-жильные и прожилково-вкрапленные руды. Жильный тип широкого распространения не имеет.

В жильных и прожилково-жильных рудах из нерудных минералов главным является кварц, реже встречаются карбонаты. Калиевый полевой шпат, альбит и серицит имеют подчиненное

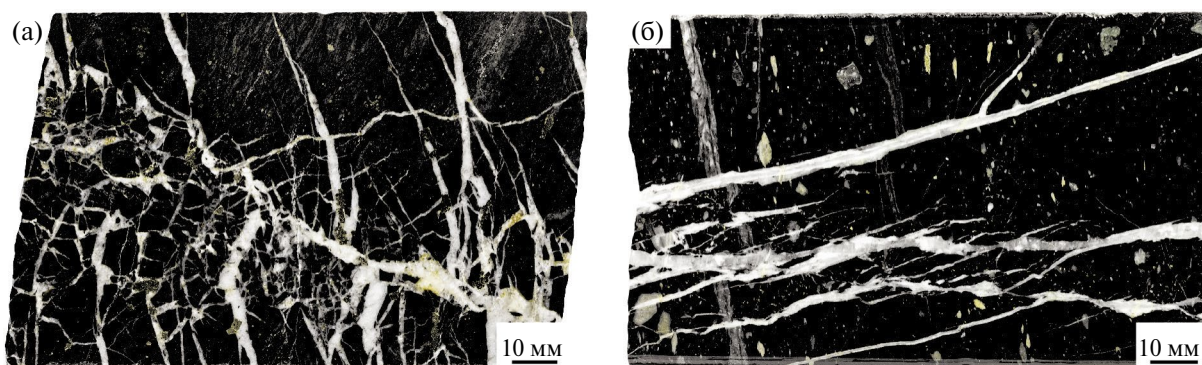
значение. Массивные кварцевые жилы часто содержат обломки полностью измененных вмещающих пород (см. фиг. 3). Доля рудных минералов не превышает 2–3%. Прожилково-жильные руды представлены густой сетью кварцевых и кварц-карбонатных прожилков в окварцованных и сульфидизированных диамиктитах, реже алевролитах и песчаниках (см. фиг. 4). Количество рудных минералов редко превышает 3–4%. В жильных и прожилково-жильных рудах на 95–99% рудные минералы представлены арсенопиритом и пиритом, преобладает арсенопирит. Реже встречаются галенит, халькопирит, сфалерит, фрейбергит, тетраэдрит и самородное золото, еще реже — пирротин, ильменит, рутил



Фиг. 3. Жильный тип руд Наталкинского месторождения: а — массивная кварцевая жила с небольшим количеством обломков вмещающих алевролитов, гнездами и вкраплениями арсенопирита (Северо-Западный участок, скважина ДН-20/11п, глубина 566–569 м); б — катаклазированная кварцевая жила с небольшим количеством обломков окварцованных диамиктитов, с гнездами и вкраплениями арсенопирита, реже пирита (Центральный участок, опытно-промышленный карьер, горизонт 805 м).



Фиг. 4. Прожилково-жильный тип руд Наталкинского месторождения: а – углеродистые алевролиты с гнездами и кристаллами арсенопирита и пирита, рассеченные сетью кварцевых и карбонат-кварцевых прожилков, на границе с массивной кварцевой жиллой (Центральный участок, шахта, горизонт 600 м); б – субпараллельные кварцевые, карбонат-кварцевые жилы и прожилки с редкой вкрапленностью в основном арсенопирита в углеродизированных диамиктитах (Северо-Западный участок, рудная зона 33, канава –60/1–2).



Фиг. 5. Прожилково-вкрапленный тип руд Наталкинского месторождения: а – сульфидизированные углеродсодержащие глинистые алевролиты, рассеченные густой сетью прожилков карбонат-кварцевого и карбонатного состава, сульфиды представлены пиритом, реже арсенопиритом (Юго-Восточный участок, скважина ДН50/12п, глубина 185.1–188.1 м); б – диамиктиты, рассеченные прожилками кварцевого и карбонат-кварцевого состава, с обломками аргиллитов, с включениями кристаллов и сростков пирита и арсенопирита (Юго-Восточный участок, скважина ДН50/12п, гл. 528.4–531.4 м).

и шеелит. Видимое самородное золото в основном встречается в ассоциации с кварцем.

Прожилково-вкрапленные руды состоят из кварцевых, карбонат-кварцевых, реже сульфидно-кварцевых прожилков в окварцованных и сульфидизированных диамиктитах, реже алевролитах и алевроглинистых сланцах (см. фиг. 5). Преобладает кварц. Карбонаты представлены в основном кальцитом, сидеритом и анкеритом. Увеличивается количество калиевого полевого шпата, альбита и серицита. Доля рудных минералов становится выше, до 4–5%, а на отдельных участках достигает 7%. Из рудных минералов главными являются арсенопирит и пирит. Реже встречаются пирротин, галенит, сфалерит и халькопирит, еще реже – фрейбергит, тетраэдрит, ильменит, рутил, шеелит и самородное

золото. В незначительных количествах присутствуют сульфоарсениды Co и Ni. Видимое самородное золото встречается крайне редко.

Самородное золото в рудах месторождения находится в основном в свободном самородном состоянии – до 72% в жильном кварце, до 14% в сростках с сульфидными минералами и только 14–15% приходится на долю тонкодисперсного и “невидимого” золота, большая часть которого заключена в арсенопирите и пирите (Гончаров и др., 2002). Размер золотинок изменяется, по данным (Eremin et al., 1994), от 0.1 до 2.0 мм при пробности 550–850‰, по данным (Гончаров и др., 2002) – от 0.00 *n*–2.5 мм при пробности 730–790‰, по данным (Savva et al., 2022) – в интервале 0.01–2.0 мм при пробности 600–850‰. По общему мнению, на Наталкинском месторождении

преобладает крупное золото с вариациями состава от электрума (550‰) до самородного золота (850‰). Последнее преобладает.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объекты исследования — золотоносные арсенопириты и пириты из жильных, прожилково-жильных и прожилково-вкрапленных руд Наталкинского месторождения. С целью их изучения было отобрано 35 большеобъемных минералого-геохимических рудных проб весом 8–10 кг каждая. Пробы отбирались по горным выработкам (канавы, опытно-промышленный карьер, шахта) и скважинам с разных горизонтов месторождения (участки Геологический, Северо-Западный, Центральный, Юго-Восточный) из руд, наиболее богатых по количеству сульфидных минералов и содержаниям Au.

Из 35 рудных проб для изучения тонкодисперсного и “невидимого” золота в арсенопиритах и пиритах были выбраны 7, с содержанием Au от 2.4 до 32.5 г/т, с достаточным количеством разных по размеру кристаллов, имеющих хорошо выраженные морфологические формы и не содержащие видимых включений. В остальных пробах, несмотря на высокую золотоносность, причиной непригодности материала стали наличие сростков, мелкий размер кристаллов (~0.1 мм) и поликристаллических агрегатов. Краткая характеристика проб, их привязка к горным выработкам и скважинам даны в табл. 1, точки отбора и номера проб показаны на схематической геологической карте (см. фиг. 1).

Из этих 7 проб были отобраны 25 мономинеральных фракций арсенопирита и 14 — пирита (см. табл. 2), которые стали основными объектами исследований. В разноразмерные (0.14–0.2 мм, 0.2–0.25 мм, 0.25–0.5 мм, 0.5–1.0 мм, 1.0–2.0 мм) монофракции отбирались, в основном, кристаллы. Кристаллы арсенопирита имели форму псевдоромбических и моноклинных призм, а пирита — кубические и пентагон-додекаэдрические формы (фиг. 6). Преобладали псевдоромбический (игольчатый) арсенопирит и кубический пирит (фиг. 7).

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

При исследовании вещественного состава руд были использованы методы фазового химического анализа на основе атомно-абсорбционной спектроскопии (ФХА-ААС), оптической микроскопии (ОМ), рентгеноспектрального

электронно-зондового микроанализа (РСМА) и метод статистических выборок аналитических данных для монокристаллов с применением ААС (СВАДМ-ААС). Эти методы хорошо характеризуют особенности исследуемых минералов — характер распределения и уровни концентрирования Au, его микро- и тонкодисперсные включения, так называемые “невидимые” примеси, формы нахождения и их количественную оценку. Последнее особенно важно, так как в настоящее время крайне востребованными стали исследования, проводимые на количественной основе.

Метод ФХА-ААС

Для изучения содержания Au в мономинеральных фракциях арсенопирита и пирита был применен фазовый химический анализ. ФХА-ААС — это анализ отдельных разноразмерных фракций с целью установить, в какой из них присутствуют собственные фазы элементов-примесей, в нашем случае золота. Определение содержаний Au проводилось параллельно из двух навесок по 10–20 мг каждая. Истертый материал разлагали царской водкой при нагревании. Затем он обрабатывался концентрированной HCl с упариванием досуха для удаления остатков азотной кислоты и перевода солей в хлоридную форму. После охлаждения пробы доводили до определенного объема фоновым раствором 2М HCl для съемки содержаний Au методом ААС, основанным на экстракционном концентрировании Au из растворов органическими сульфидами (Определение золота ..., 2016). Замеры проводились на приборе Perkin-Elmer M503 (США) с графитовой печью-атомизатором HGA-72. Предел обнаружения содержаний Au данным методом — 0.0003 г/т.

Метод ОМ

С целью проведения дальнейших исследований из материала образцов, характеризующих 7 отобранных нами проб, было изготовлено и детально просмотрено 18 аншлифов, наиболее полно отражающих особенности вещественного состава всех трех типов рудной минерализации — жильного, прожилково-жильного и прожилково-вкрапленного. Основное внимание при просмотре аншлифов с помощью ОМ уделялось изучению морфологии кристаллов арсенопирита и пирита, их размерам и поискам тонкодисперсных (1–10 мкм), микронных (1 мкм) и субмикронных (< 1 мкм) включений золота. Для проведения этой работы был использован оптический микроскоп Микромед Полар 3 (Россия), оборудованный цифровым видеоокуляр DCM-510.

Таблица 1. Краткая характеристика большеобъемных минералого-геохимических рудных проб. Месторождение Наталкинское

№№ п/п	№№ проб	Места отбора и краткая характеристика	Au, г/т
<i>Жильный тип руд</i>			
1	М-129/10	Уч. Северо-Западный, канава —85. Кварцевая жила с небольшим количеством обломков диамиктитов. Сульфиды представлены в основном арсенопиритом. Реже встречается пирит, еще реже — галенит, сфалерит и видимое золото	32.5
2	М-161/10	Уч. Центральный, шахта (гор. 600 м, квершлаг 11). Массивная сульфидно-кварцевая жила, с гнездами и вкраплениями арсенопирита и пирита. Реже встречаются галенит, сфалерит, халькопирит и видимое золото	25.2
<i>Прожилково-жильный тип руд</i>			
3	Г-9/13	Уч. Геологический, скв. ДН329п, интервал 151.6—154.6 м. Жилы и прожилки кварцевого и карбонат-кварцевого состава в диамиктитах с включениями кристаллов арсенопирита, реже пирита, еще реже галенита, халькопирита, сфалерита, ильменита, рутила и видимого золота	15.3
4	ТПМ-1/1	Уч. Северо-Западный, опытно-промышленный карьер (гор. 860 м). Жилы и прожилки кварцевого и карбонат-кварцевого состава в диамиктитах с включениями кристаллов и сростков арсенопирита и пирита. Реже встречаются галенит, халькопирит, сфалерит, еще реже — пирротин, ильменит, рутил и видимое золото	4.2
5	М-131/10	Уч. Северо-Западный, канава —60/1—2. Субпараллельные кварцевые и карбонат-кварцевые жилы и прожилки в диамиктитах. Сульфиды представлены в основном арсенопиритом. Реже встречаются пирит, галенит, халькопирит, сфалерит, еще реже — пирит, пирротин, рутил	3.8
<i>Прожилково-вкрапленный тип руд</i>			
6	Нат-10	Уч. Центральный, опытно-промышленный карьер (гор. 790 м). Диамиктиты, рассеченные густой сетью кварцевых, кварц-карбонатных и кварц-полевошпатовых прожилков. Из рудных минералов часто встречаются арсенопирит и пирит, реже — фрейбергит, халькопирит, пирротин, ильменит, рутил	2.4
7	ЮВ-3/13	Уч. Юго-Восточный, скв. ДН70/5п, интервал 160.1—163.1 м. Диамиктиты с вкрапленностью арсенопирита и пирита, рассеченные густой сетью кварцевых, кварц-карбонатных и кварц-серицит-полевошпатовых прожилков. Из рудных минералов часто встречаются арсенопирит и пирит, реже — фрейбергит, халькопирит, пирротин, ильменит, рутил, шеелит	2.6

Примечание. Уч. — участок, скв. — скважина, гор. — горизонт.

Метод РСМА

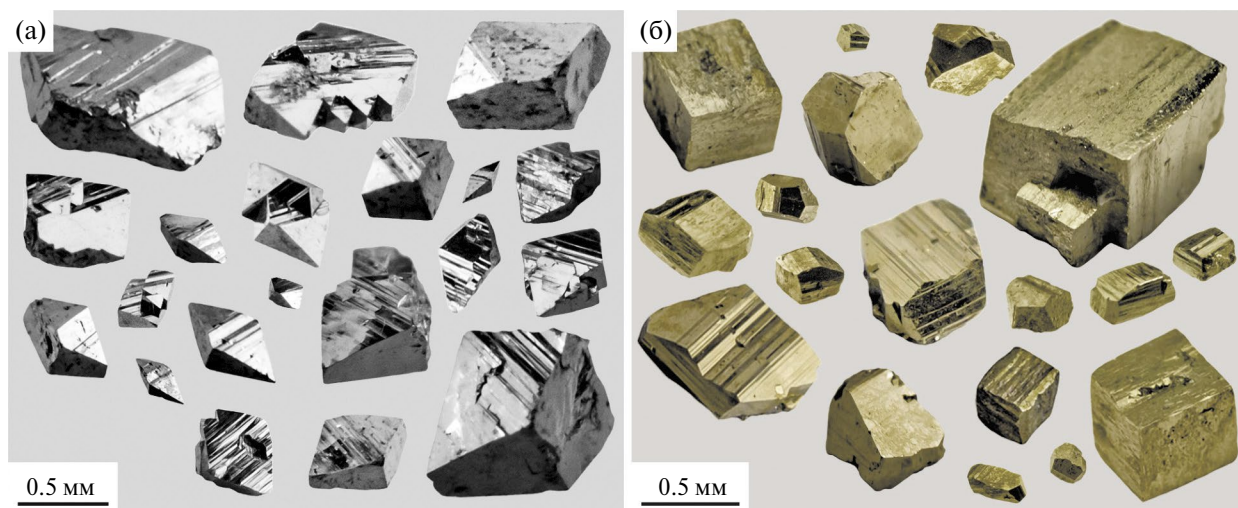
Для изучения тонкодисперсных включений Au размером 3—10 мкм, выявления концентраций так называемого примесного “невидимого” Au в кристаллах арсенопирита и пирита, а также состава этих сульфидов, был использован метод РСМА (Павлова и др., 2000). Для определения основного состава (AuAg), т.е. пробы тонкодисперсных (2—3 мкм), микронных и субмикронных (1 мкм и меньше) включений

самородного золота в матрице сульфидного минерала, был применен специально разработанный для этого способ РСМА, исключаящий влияние сульфидной матрицы на определение концентраций Au и Ag (Finkelshtein et al., 2018).

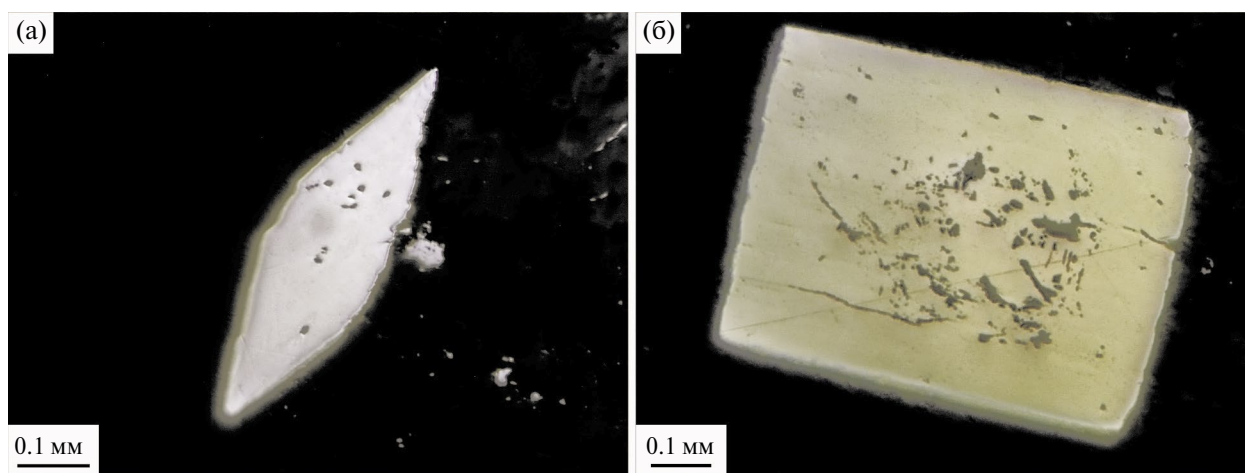
При проведении исследования использовались препараты, изготовленные в виде полированных брикетных аншлифов-шайб с вмонтированными в них кристаллами арсенопирита и пирита, которые выбирались с учетом данных,

Таблица 2. Содержание тонкодисперсного и “невидимого” золота в мономинеральных фракциях арсенопирита и пирита из жильных, прожилково-жильных и прожилково-вкрапленных руд по данным ФХА-ААС. Месторождение Наталкинское

№№ п/п	№№ проб	Тип руд	Монофракции, мм	Au, г/т
Арсенопирит				
1	М-129/10	Жильный	0.25–0.5	46.5
2			0.2–0.25	141.0
3			0.14–0.2	310.1
4	М-161/10	Жильный	1.0–2.0	19.1
5			0.5–1.0	49.4
6			0.25–0.5	318.4
7			0.2–0.25	1074
8			0.14–0.2	1383
9	Г-9/13	Прожилково-жильный	0.5–1.0	24.0
10			0.25–0.5	11.3
11			0.14–0.25	40.3
12	ТПМ-1/1	Прожилково-жильный	0.5–1.0	53.3
13			0.25–0.5	15.9
14			0.2–0.25	9.7
15			0.14–0.2	17.4
16	М-131/10	Прожилково-жильный	0.5–1.0	6.2
17			0.25–0.5	71
18			0.2–0.25	119.1
19			0.14–0.2	84.9
20	Нат-10	Прожилково-вкрапленный	1.0–2.0	1.4
21			0.5–1.0	31.2
22			0.25–0.5	7.4
23	ЮВ-3/13	Прожилково-вкрапленный	0.5–1.0	24.7
24			0.25–0.5	8.1
25			0.2–0.25	37.0
Пирит				
1	М-161/10	Жильный	0.5–1.0	15.3
2			0.25–0.5	30.9
3			0.2–0.25	57.1
4			0.14–0.2	158.2
5	ТПМ-1/1	Прожилково-жильный	0.5–1.0	1.9
6			0.25–0.5	5.8
7			0.2–0.25	17.9
8	Нат-10	Прожилково-вкрапленный	1.0–2.0	0.9
9			0.5–1.0	1.2
10			0.25–0.5	1.9
11			0.2–0.25	4.6
12	ЮВ-3/13	Прожилково-вкрапленный	0.5–1.0	0.8
13			0.25–0.5	6.6
14			0.2–0.25	6.3



Фиг. 6. Разноразмерные кристаллы арсенопирита (а) и пирита (б).



Фиг. 7. Наталкинское месторождение. Северо-Западный участок, опытно-промышленный карьер (горизонт 860 м). Жильные и прожилково-жильные руды. Кристаллы игольчатого арсенопирита (а) и кубического пирита (б) с микровключениями нерудных минералов, в основном кварца (черное). Изображения оптического микроскопа.

полученных с помощью ОМ и ФХА-ААС. Изучение проводилось на рентгеноспектральном электронно-зондовом микроанализаторе Superprobe JXA-8200 (JEOL Ltd., Япония). Матричный элементный состав арсенопирита и пирита, а также основной состав золотин в них идентифицировали и определяли с помощью энергодисперсионного и волновых спектрометров. Примесное золото и другие элементы-примеси на локальных участках кристаллов дополнительно были изучены по картам распределения характеристического рентгеновского излучения определяемых элементов по поверхности исследуемых объектов с последующими замерами содержаний на волновых спектрометрах. Для проведения

картирования были выбраны "чистые" участки кристаллов без видимых включений. Предел обнаружения локального анализа для всех примесных элементов составил 0.1 мас. %.

Метод СВАДМ-ААС

По технологии этого метода было проведено изучение "невидимой" равномерно распределенной примесной составляющей Au в арсенопиритах и пиритах. Метод был разработан В.Л. Таусоном с соавторами для изучения структурной и поверхностно-связанной форм Au в рудных минералах (Таусон и др., 2002, 2014; Таусон, Лустенберг, 2008; Tauson et al., 2018). Из выделенных разноразмерных мономинеральных

фракций, от 0.2 до 2 мм, отбирались кристаллы с хорошо выраженной морфологической формой, так называемые “идеальные” кристаллы, не содержащие видимых включений, в первую очередь Au. Кристаллы арсенопирита имели форму псевдоромбических и моноклинных призм, пирита — форму куба или параллелепипеда. Образцы, имеющие формы, усложненные гранями пятиугольного додекаэдра и октаэдра, по возможности исключались. Требование это было связано с тем, что при переходе от размера к удельной поверхности среднего кристалла в образце необходимо использовать коэффициент формы для истинного многогранника. В нашем случае коэффициент равнялся 6 для куба и параллелепипеда. Было отобрано и изучено 424 кристалла арсенопирита и 264 кристалла пирита.

Определение содержаний Au в растворах, полученных путем разложения каждого отдельного кристалла, проводилось после его предварительного экстракционного концентрирования и отделения от матрицы. В качестве экстрагента использовался тристирилфосфин — $(C_6H_5CH_2CH_2)_3P$. Экстракцию проводили из сернокислых растворов (0.5 М HCl). Концентрация экстрагента составила 0.05 М (в толуоле), а время контакта фаз 30 минут. Соотношение объемов водной и органической фаз 2 : 1. Экстракцию проводили в статическом режиме при комнатной температуре и без лабирующих добавок. Для измерения содержаний Au использовалась органическая фаза. Измерения проводились методом ААС, описание которого приведено выше. Полученные данные были статистически обработаны в соответствии с закономерностями распределения различных форм связывания элемента (Таусон, Лустенберг, 2008; Tauson et al., 2018). В этих работах показано, что методика позволяет определить содержание структурной и поверхностно-связанной примеси элемента в отдельных кристаллах сульфидов с погрешностью на уровне ± 20 –30 отн. %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Большинство приведенных в этом разделе данных были получены нами методами локального (ОМ, РСМА) и, так сказать, “полулокального” анализа (ФХА-ААС, СВАДМ-ААС), методами не валовыми, а теми, которые позволяют идентифицировать и изучать разные размерные фракции и отдельные кристаллы.

Содержание тонкодисперсного и “невидимого” золота в монофракциях арсенопирита и пирита по данным ФХА-ААС

Установлено, что все изученные методом ФХА-ААС не только арсенопириты, но и пириты Наталкинского месторождения являются концентраторами Au. Как видно из сравнения данных (см. табл. 1 и табл. 2), уровень концентраций Au в них, как правило, значительно превышает его содержания в валовых рудных пробах. Подтверждается, что богатые золотом руды имеют, в основном, сульфидно-кварцевый состав. Максимальные концентрации Au (г/т) установлены в монофракциях арсенопирита жильного типа руд (19.1–1383, среднее 417.7), высокие — прожилково-жильного (6.2–119.1, среднее 41.2), относительно высокие — прожилково-вкрапленного (1.4–37.0, среднее 18.3). Пирит по сравнению с арсенопиритом является менее золотоносным. Максимальные концентрации Au (г/т) отмечены в монофракциях пирита из руд жильного типа (15.3–158.2, среднее 65.4), относительно высокие — прожилково-жильного (1.9–17.9, среднее 8.5), минимальные — прожилково-вкрапленного (0.8–6.6, среднее 3.2) (см. табл. 2).

По данным В.И. Гончарова с соавторами (2002), максимальные валовые концентрации Au в монофракциях арсенопирита Наталкинского месторождения, определенные методом ААС, составили 418.2 г/т, по данным А.В. Волкова с соавторами (2006) — 470 г/т (метод ААС) и 460 г/т (метод ИСП-МС) и практически сопоставимы с нашими (417.7 г/т), полученными методом ФХА-ААС. Содержания Au в пирите (Гончаров и др., 2002) 20 г/т и 16 г/т, установленные пробирным и спектральным анализами соответственно, значительно ниже наших — 65.4 г/т (метод ФХА-ААС). Тем не менее общая закономерность в распределении и уровнях концентрирования Au в главных сульфидных минералах Наталкинского месторождения проявлена отчетливо.

Высокая золотоносность арсенопиритов по сравнению с пиритами характерна для многих орогенных месторождений золота Северо-Востока России. Например, во вкрапленных рудах месторождения Майское (Чукотка) методом ААС установлены следующие максимальные концентрации Au (г/т) в монофракциях арсенопирита и пирита соответственно: 500 и 156 (Шилов и др., 1992), 620 и 40 (Новожилов, Гаврилов, 1999), 1030 и 42.7 (Бортников и др., 2004). В зонах вкрапленной сульфидной минерализации золоторудных месторождений Яно-Колымского региона

(Якутия) диапазон концентраций Au (г/т), установленный методом ААС в монофракциях арсенопирита и пирита, изменяется в интервале 34.8–123.6 и 13.7–62.4 (Бадран), 5.0–28.1 и 0.4–10.1 (Мало-Тарынское) соответственно (Фридовский и др., 2023). По данным того же метода, в арсенопиритах месторождения Кючус, в зависимости от морфологии кристаллов, содержания Au (г/т) варьируют в арсенопирите от 65.1 до 440, а в пиритах — от 23.0 до 73.0 (Москвитин и др., 2023). На золоторудных месторождениях Северного Верхоянья (Якутия), по данным РСМА, максимальные содержания Au (г/т) в кристаллах арсенопирита достигают величин 1400 (Нежданинское), 2600 (Сентачан) и 2000 (Кючус), а пирита только 300 (Кючус) (Genkin et al., 1998; Сидорова и др., 2022).

Не являются исключением орогенные месторождения золота других регионов России и мира, где, по сравнению с пиритом, основным носителем золота является арсенопирит. В арсенопирите золоторудных месторождений Сибири (Енисейский край) концентрации Au (г/т), установленные методом нейтронно-активационного анализа, колеблются от <0.2 до 762 (Олимпиада) и от 6.5 до 393 (Ведуга), по данным РСМА, изменяются в диапазоне значений <300–4700 (Олимпиада) и <300–3700 (Ведуга), по данным вторично-ионной масс-спектрометрии (SIMS), варьируют от 0.07 до 2298 (Олимпиада) и от 63.98 до 1142 (Ведуга). Для сравнения — пирит из руд месторождения Олимпиада содержит всего лишь <0.03–0.53 г/т золота (Genkin et al., 1998; Генкин и др., 2002). Во вкрапленных рудах Воронцовского месторождения (Северный Урал), по данным локального микрозондового анализа, содержания Au в зернах арсенопирита достигают величины 1.23 мас. % (Ковальчук и др., 2019). На золото-сульфидных месторождениях Суздальское, Жерек и Большевик (Восточный Казахстан), по данным того же анализа, в зонах развития пирит-арсенопиритовой вкрапленной минерализации с “невидимым” золотом игольчато-призматический арсенопирит также характеризуется высокой золотоносностью (1400–5360 г/т) (Ковалев и др., 2011). Еще на одном золоторудном месторождении Казахстана, Бакырчик, средние содержания Au в арсенопирите (пробирный анализ) в зонах вкрапленной сульфидной минерализации составили 177 г/т, что в два раза превышает его содержание в пирите (Войцеховский и др., 1975).

В жильных и прожилково-жильных рудах месторождения золота Конгресс (Канада) уровень содержаний Au (РСМА) в арсенопирите достигает

1.3 мас. % (Cook, Chrysosoulis, 1990), в прожилковых и вкрапленных рудах месторождения Шателе (Франция) — 1.5 мас. % (Boiron et al., 1989), месторождения Элмтри (Нью-Брансуик, Канада) — 912 г/т (SIMS) и 500 г/т (РСМА), рудника Шеба (Трансвааль, ЮАР) — 1900 г/т (SIMS) и 4400 г/т (РСМА) (Cabri et al., 1989). Во вкрапленных, прожилково-вкрапленных и жильных рудах орогенного месторождения золота Голден-Ридж (Канада) максимальные содержания Au (ЛА-ИСП-МС) в игольчатом арсенопирите составляют 334.0 г/т, а в ассоциирующем с ним пирите — 210.8 г/т (Cardenas-Vera et al., 2023). На крупном орогенном месторождении золота Бангбу (Тибет, Китай) средние содержания Au в пиритах из жильных руд (ЛА-ИСП-МС) не превышают 49.80 г/т, из вкрапленных — 5.28 г/т (Ding et al., 2023), а в золото-кварцевых жилах месторождения Линлун (провинция Цзяодун, Китай), по данным того же метода, еще ниже — не больше 25.80 г/т (Liang et al., 2023).

Можно утверждать, что на Наталкинском месторождении, так же как на большинстве орогенных золоторудных месторождений, где значительная часть тонкодисперсного и “невидимого” золота связана с сульфидами, независимо от метода и анализируемого материала (кристаллы, зерна, мономинеральные пробы), высокзолотосным является арсенопирит, менее золотоносным — пирит. При этом в жильных и прожилково-жильных рудах изученного месторождения количество этих сульфидов не превышает 3–4% (преобладает арсенопирит), а в прожилково-вкрапленных может достигать 7% (преобладает пирит), что делает последние более упорными и трудными для извлечения золота.

Необходимо отметить еще одну проявленную в большинстве случаев на макроуровне тенденцию в особенностях распределения концентраций Au в разноразмерных монофракциях кристаллов арсенопирита и пирита — закономерное увеличение его содержаний от крупных фракций к мелким (см. табл. 2). Иными словами, даже на уровне валовых содержаний прослеживается зависимость процессов концентрирования Au от величины суммарной удельной поверхности кристаллов этих сульфидов.

Изучение тонкодисперсного и “невидимого” золота в арсенопиритах и пиритах методами ОМ и РСМА

Всего с использованием методов ОМ и РСМА нами было выявлено и просмотрено более 300 кристаллов арсенопирита и пирита.

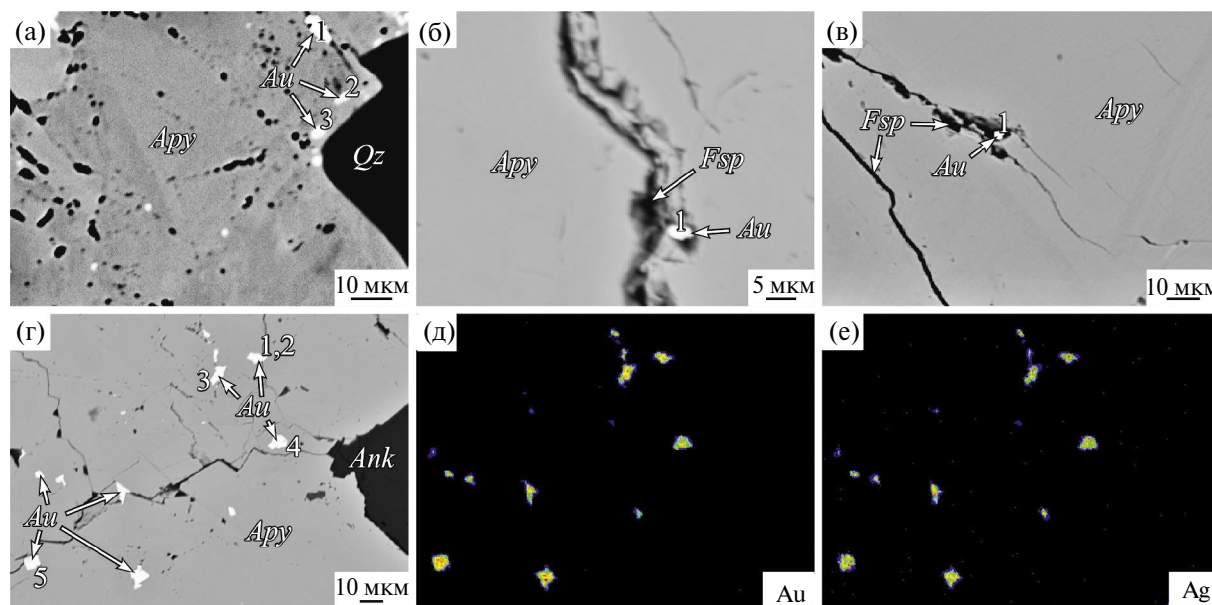
В 57 кристаллах было найдено и проанализировано методом РСМА 75 тонкодисперсных зерен золота. Выполнено 95 замеров состава (пробности) этих золотин и более 100 определений основного состава соответствующей им сульфидной матрицы, в 47 точках которой было установлено примесное “невидимое” золото. Необходимо уточнить, что в данной работе по примесному золоту приводятся данные только количественного анализа, полученные с помощью метода РСМА на волновых спектрометрах.

Тонкодисперсное золото в арсенопиритах и пиритах

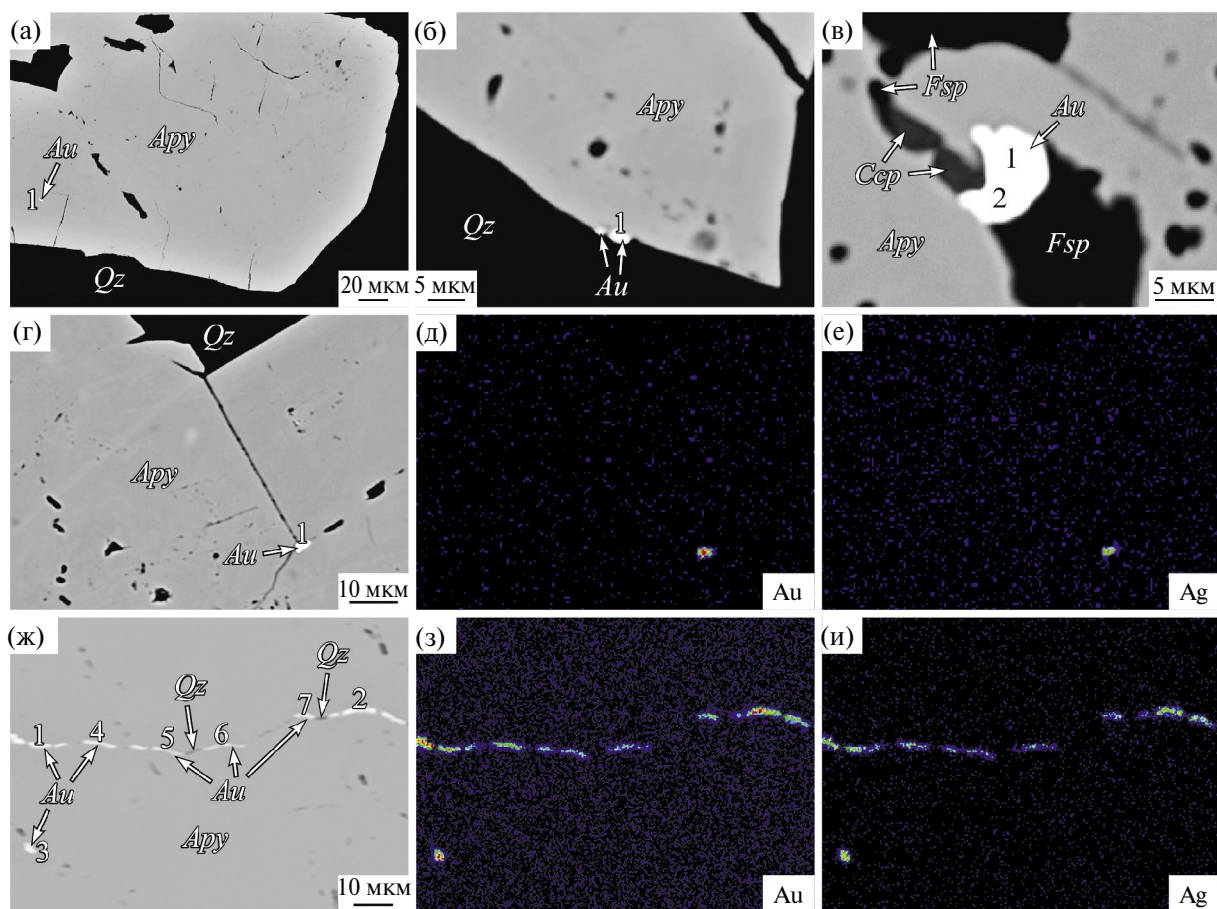
По данным ОМ и РСМА, тонкодисперсное золото в арсенопиритах и пиритах Наталкинского месторождения, включая микронные и субмикронные включения, как правило, не образует в изученных нами сульфидах видимых кристаллических форм. Большей частью оно представлено включениями изометричной, овальной или вытянутой формы, шаровидными или дисковидными частицами и чешуйками. В арсенопиритах (фиг. 8–10, табл. 3) и пиритах (фиг. 11–13, табл. 4) такое золото чаще всего находится в виде микровключений в матрице этих сульфидов, заполняет микротрещинки, каверны и кристаллические дефекты, часто приурочено к поверхности и зонам роста кристаллов.

По данным предыдущих исследователей Наталкинского месторождения, на долю тонкодисперсного (<10 мкм) самородного золота, большая часть которого заключена в сульфидных минералах, в основном в арсенопирите и пирите, приходится до 15%. По нашим данным, количество тонкодисперсного золота в этих минералах составляет 20% от всего золота в рудах, а на отдельных участках может достигать 25%. Появление такого золота связывают с ранними сульфидами (арсенопиритом, пиритом), завершающими “образование кварц-пирит-арсенопиритовой ассоциации начальной стадии рудного процесса” (Гончаров и др., 2002, стр. 73). В изученной нами выборке арсенопирита и пирита тонкодисперсное золото присутствует во всей пирит-арсенопиритовой (с галенитом и самородным золотом) группе образований, во всех трех изученных нами гидротермальных типах руд — жильном, прожилково-жильном и прожилково-вкрапленном.

Установлено, что основной состав (пробность) тонкодисперсного золота в арсенопирите и пирите Наталкинского месторождения изменяется в диапазоне от 750 до 990‰ (см. табл. 3, 4). Отклонение от выявленной закономерности наблюдалось только в двух случаях. Пробность золотин в первом случае изменяется в интервале от 590 до 665‰, во втором — от 654 до 765‰



Фиг. 8. Жильный тип руд. Включения тонкодисперсного золота в кристаллах арсенопирита и микропрожилках, заполненных кварцем и полевым шпатом. Изображения даны: а–г — в обратно рассеянных электронах; д, е — в рентгеновских лучах характеристического излучения Au и Ag. Здесь и на фиг. 9, 10 цифрами обозначены точки определения основного состава в золотинах (см. табл. 3). Здесь и далее: Au — золото, Apy — арсенопирит, Qz — кварц, Fsp — полевошпат, Ank — анкерит.



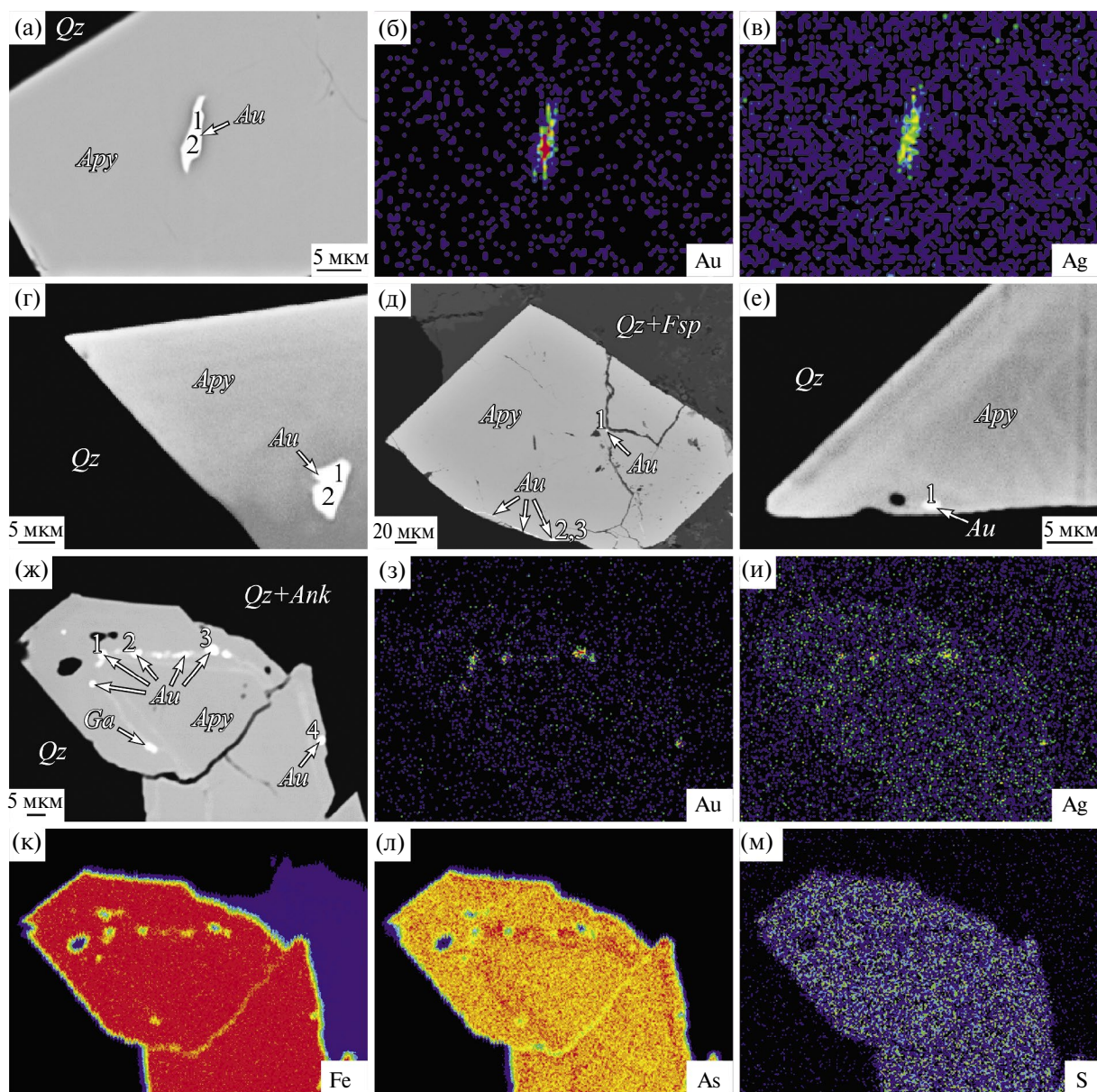
Фиг. 9. Прожилково-жильный тип руд. Включения тонкодисперсного и микронного золота в матрице кристаллов арсенопирита (а), на гранях (б), кавернах, дефектах (в–е) и микропрожилках (ж–и) в этих кристаллах, заполненных кварцем и полевым шпатом. Изображения даны: а–г, ж – в обратно рассеянных электронах; д, е, з, и – в рентгеновских лучах характеристического излучения Au и Ag. Здесь и далее: *Csp* – халькопирит.

и отличается крайней неоднородностью (см. табл. 3, фиг. 9 ж). Такое золото, как правило, образует включения в микропрожилках изученных сульфидов и, по всей вероятности, является более поздним. Все остальное тонкодисперсное золото, включая микронные и субмикронные частицы, в арсенопирите и пирите Наталкинского месторождения характеризуется повышенной пробностью (750–990‰). Оно заметно отличается от более крупного и, в основном, более позднего свободного золота (550–850‰), находящегося, как правило, в сростании с нерудными минералами (Гончаров и др., 2002; Savva et al., 2022). Наряду с высокой пробой, изученное нами тонкодисперсное золото характеризуется крайне бедным примесным составом. Постоянно присутствует только Ag, другие элементы-примеси практически отсутствуют (см. табл. 5, 6).

В распределении тонкодисперсного золота установлена следующая закономерность. В наиболее ранних по времени образования

прожилково-вкрапленных рудах такое золото включено, в основном, в матрицу кристаллов арсенопирита и пирита (см. фиг. 10, 13). Значительную его часть составляют частицы микронного и субмикронного размера. В более поздних прожилково-жильных и жильных рудах количество и размер тонкодисперсных включений золота в кристаллах арсенопирита и пирита увеличивается. Включения тонкодисперсного золота находятся не только в матрице сульфидов, но и на гранях их кристаллов, заполняют каверны, дефекты и микропрожилки (см. фиг. 8, 9, 11, 12).

То, что тонкодисперсное золото в сульфидах по составу отличается от свободного крупного золота более высокой пробой, характерно не только для Наталкинского месторождения. Та же закономерность установлена для многих других золоторудных месторождений. Имеются данные, подтверждающие связь значительной части высокопробного тонкодисперсного золота, а также “невидимого” золота с арсенопиритом



Фиг. 10. Прожилково-вкрапленный тип руд. Включения тонкодисперсного, микронного и субмикронного золота в матрице кристаллов арсенопирита (а–е), часто приуроченных к зонам роста этих кристаллов (ж–м). Изображения даны: а, г–ж — в обратно рассеянных электронах; б, в, з–м — в рентгеновских лучах характеристического излучения Au, Ag, Fe, As и S. Здесь и далее: Ga — галенит.

и пиритом ранних стадий рудообразования. Так, в золото-сульфидных рудах Нияюского месторождения (Полярный Урал) более раннее вкрапленное тонкодисперсное золото в арсенопирите и пирите по основному составу (811–937‰) сильно отличается от более позднего крупного золота (< 600–800‰), наложенного по трещинам на арсенопирит-пиритовые агрегаты. Наряду с высокой пробностью такое золото здесь, так же как на Наталкинском месторождении, характеризуется низким содержанием элементов-примесей (Шевчук и др., 2011). На орогенном

месторождении золота Олимпиада (Енисейский край) промышленные концентрации Au сформировались на ранней сульфидной стадии в структурной и наноразмерной форме в игольчатом арсенопирите (Silyanov et al., 2022).

Можно утверждать, что отложение тонкодисперсного золота, включая его микронные и субмикронные выделения, в изученных арсенопиритах и пиритах Наталкинского месторождения также происходит в основном одновременно с образованием этих сульфидов независимо от

Таблица 3. Основной состав (в мас. %) тонкодисперсного самородного золота и соответствующей матрицы кристалла арсенопирита по данным РСМА. Месторождение Наталкинское

N ₁	r, мкм	n	Золотины			N ₂	Арсенопириты			
			Au	Ag	Сумма		Fe	As	S	Сумма
Жильный тип руд										
Монопроба М-129/10, фракция 0.25–0.5 мм										
Кристалл 8 (см. фиг. 8а)										
*1	3×8.5	1	77.02	22.98	100	*1 (3)	30.79 30.80 30.58	49.94 50.05 50.26	19.27 19.15 19.16	100 100 100
*2	2×5	2	77.98	22.02	100					
*3	3×4	3	77.50	22.50	100					
Кристалл 14 (см. фиг. 8г–е)										
*1	4×8	1	82.90	17.10	100	*2 (5)	30.64 29.94 30.79 30.78 29.76	50.12 50.31 50.07 49.86 50.72	19.24 19.75 19.14 19.36 19.52	100 100 100 100 100
		2	81.45	18.55	100					
*2	4×10	3	81.19	18.17	100					
*3	5×8	4	77.87	22.14	100					
*4	5×6	5	77.98	22.03	100					
Кристалл 16										
1	5×7	1	77.18	22.80	99.98	1 (2)	29.64	50.24	20.11	99.99
		2	76.03	23.91	99.94		29.12	50.21	20.61	99.64
Монопроба М-161/10, фракция 0.25–0.5 мм										
Кристалл 5										
1	4×6	1	86.61	13.19	99.80	1 (2)	30.15 30.20	50.08 50.25	19.70 19.61	99.93
2	5×6	2	85.55	14.40	99.95					100.06
Кристалл 7 (см. фиг. 8б)										
1	2×4	1	98.80	1.15	99.95	2 (2)	28.59 29.31	49.89 50.28	21.34 20.25	99.82 99.84
Кристалл 15 (см. фиг. 8в)										
1	2.5×3	1	95.60	4.34	99.94	3 (2)	29.65 29.81	51.21 50.61	19.10 19.52	99.96 99.94
Прожилково-жильный тип руд										
Монопроба Г-9/13, фракция 0.5–1.0 мм										
Кристалл 4 (см. фиг. 9в)										
1	5×8	1	77.19	22.34	99.53	1 (2)	29.59	50.96	19.12	99.67
		2	77.36	22.25	99.61		28.20	51.96	19.30	99.46

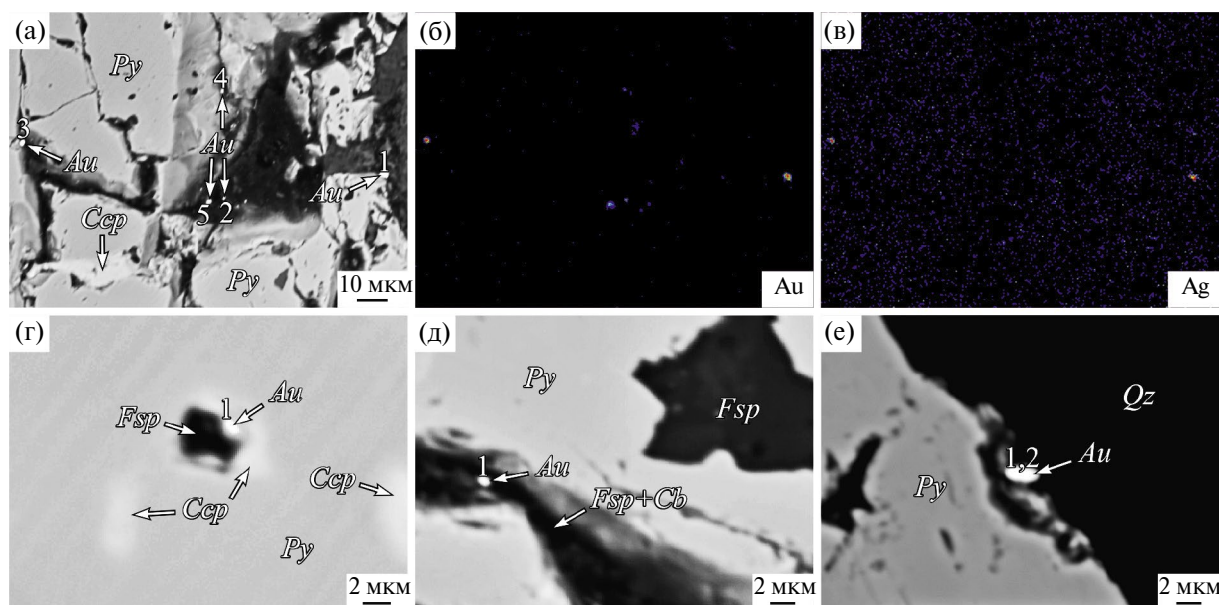
Таблица 3. Продолжение

N ₁	r, мкм	n	Золотины			N ₂	Арсенопириты			
			Au	Ag	Сумма		Fe	As	S	Сумма
Кристалл 11 (см. фиг. 9ж)										
1	2×5	1	75.04	24.94	99.98	2 (5)	30.80 30.21 30.15 30.27 30.30	49.22 50.10 50.20 50.25 50.22	19.82 19.61 19.45 19.35 19.45	99.84 99.92 99.80 99.87 99.97
2	2×8	2	76.34	23.60	99.94					
3	2×3	3	76.64	23.06	99.70					
4	1×8	4	59.02	40.43	99.45					
5	1×7	5	65.88	34.02	99.90					
6	1×9	6	63.78	36.06	99.84					
7	1.5×5	7	66.51	33.40	99.91					
Монопроба ТПМ-1/1, фракция 0.5–1.0 мм										
Кристалл 1										
*1	5×8	1	74.52	25.48	100	*1 (2)	30.38	50.34	19.28	100
*2	2×6	2	75.47	24.53	100		30.36	50.86	18.78	100
Кристалл 15										
1	5×7	1	77.50	22.40	99.90	2 (2)	29.75	49.82	20.38	99.95
		2	78.81	21.11	99.92		29.70	49.80	20.33	99.83
Кристалл 18										
1	8×10	1	79.52	20.46	99.98	3 (3)	29.85	50.69	19.40	99.94
		2	79.21	20.69	99.90		28.88	51.04	20.04	99.96
		3	79.63	20.32	99.95		30.32	50.20	19.41	99.93
Кристалл 21(см. фиг. 9б)										
1	2×3	1	77.04	22.90	99.94	4 (1)	29.80	50.65	19.31	99.76
Кристалл 22										
1	2×5	1	76.90	23.06	99.96	5 (4)	29.85 30.20 30.74 30.14	50.60 50.55 49.48 50.09	19.46 19.20 19.70 19.71	99.91 99.95 99.92 99.94
2	2×7	2	75.60	24.35	99.95					
3	1×30	3	65.91	34.02	99.93					
		4	65.44	34.52	99.96					
		5	76.50	23.48	99.98					
Кристалл 28										
1	2×5.5	1	77.52	22.41	99.93	6 (3)	30.75	48.89	20.24	99.88
2	2×6	2	78.87	21.10	99.97		29.63	49.86	20.45	99.94
3	1×1.5	3	74.78	25.12	99.90		30.28	49.86	19.82	99.96
Кристалл 30 (см. фиг. 9а)										
1	1×1	1	85.52	14. 42	99.94	7 (1)	30.27	48.09	20.43	98.79

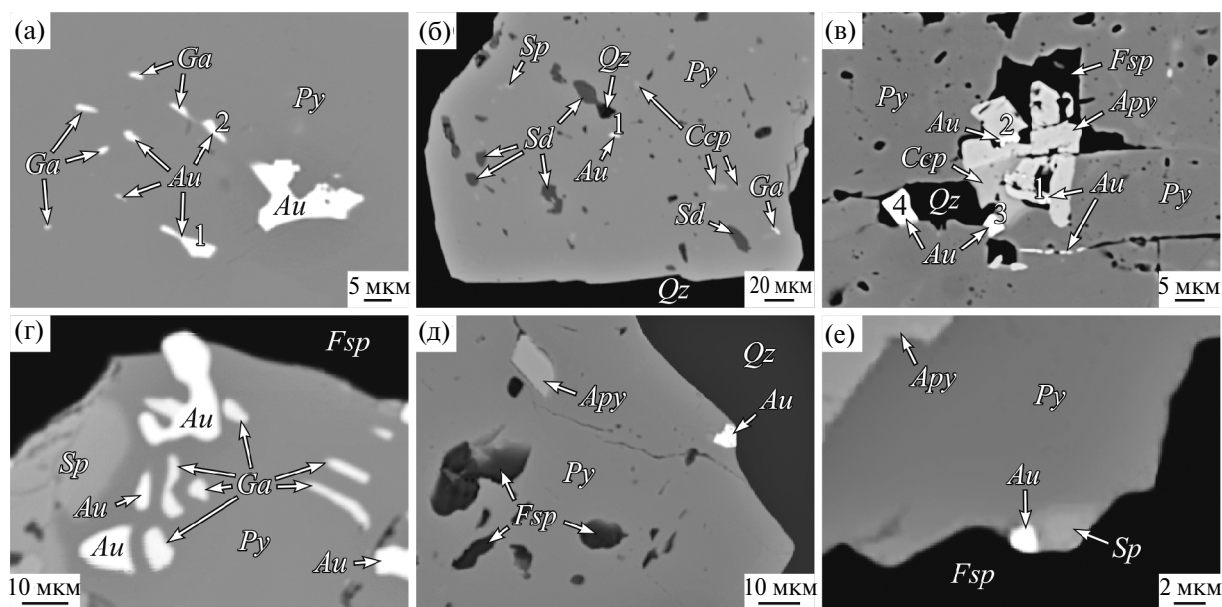
Таблица 3. Окончание

N ₁	r, мкм	n	Золотины			N ₂	Арсенопириты			
			Au	Ag	Сумма		Fe	As	S	Сумма
Монопроба М-131/10, фракция 0.25–0.5 мм										
Кристалл 6										
1	5×9	1	78.51	21.42	99.93	1 (1)	30.71	49.96	19.25	99.92
Кристалл 25 (см. фиг. 9г)										
1	2×3	1	77.59	22.45	100.04	2 (1)	30.31	50.11	18.66	99.08
Прожилково-вкрапленный тип руд										
Монопроба Нат-10, фракция 0.25–0.5 мм										
Кристалл 16										
*1	6×8	1	77.94	22.06	100	*2 (2)	31.03	50.16	18.81	100
		2	77.85	22.15	100		31.46	50.19	18.35	100
Кристалл 20										
1	2×3	1	76.44	23.54	99.98	3 (2)	31.03	49.16	19.74	99.93
2	0.8×1	2	75.79	24.20	99.99		32.01	48.91	19.06	99.98
Монопроба ЮВ-3/13, фракция 0.5–1.0 мм										
Кристалл 2 (см. фиг. 10ж)										
1	2×2.5	1	75.56	24.40	99.96	1 (4)	31.25 30.89 30.80 31.25	51.53 52.04 52.03 51.51	17.21 17.01 17.04 17.20	99.99 99.94 99.87 99.96
2	2×3	2	75.61	24.33	99.94					
3	3×3.5	3	79.00	20.55	99.55					
4	1.5×2	4	79.62	20.35	99.97					
Кристалл 3 (см. фиг. 10е)										
1	1.5×2.5	1	84.94	15.01	99.95	2 (2)	31.21 31.01	49.43 50.01	19.31 18.90	99.95 99.92
Кристалл 4 (см. фиг. 10а)										
*1	2×9	1	75.00	25.00	100	*3 (1)	30.61	50.14	19.25	100
		2	74.95	25.05	100					
Кристалл 6 (см. фиг. 10д)										
1	1×1	1	80.36	18.60	98.96	4 (3)	30.38	50.65	18.96	99.99
2	3×8	2	78.84	20.11	98.95		29.75	51.10	19.02	99.87
		3	78.60	21.02	99.62		29.30	51.11	19.54	99.95
Кристалл 8 (см. фиг. 10г)										
1	5×8.5	1	76.79	23.11	99.90	5 (2)	30.49	49.62	19.81	99.92
		2	77.46	22.40	99.86		29.20	51.19	19.58	99.97

Примечание. Здесь и в табл. 4: N₁ – порядковый номер золотин в кристалле; r – размер золотин; n – точки определения основного состава золотин; N₂ – порядковый номер кристалла, отобранного из монопробы (в скобках – количество замеров); замеры выполнены на волновых спектрометрах и *энергодисперсионном спектрометре. Расположение точек определения основного состава золотин в арсенопирите см. на фиг. 8–10. Для замеров основного состава арсенопирита выбирались так называемые “чистые” участки, элементов-примесей не установлено. Здесь и в табл. 4: аналитические линии – AuM_α, AgL_α, FeK_α, AsL_α, SK_α.



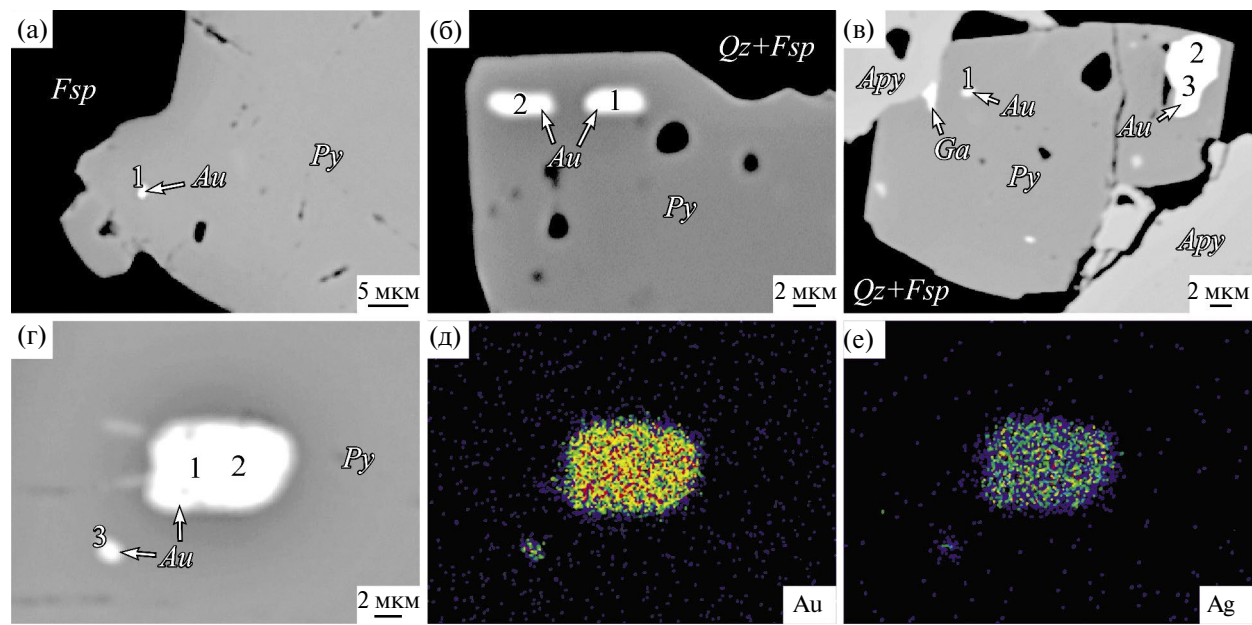
Фиг. 11. Жильный тип руд. Включения тонкодисперсного, микронного и субмикронного золота по трещинам и кавернам (а–д), заполненным полевым шпатом и карбонатом, а также на гранях (е) кристаллов пирита. Изображения даны: а, г–е – в обратно рассеянных электронах; б, в – в рентгеновских лучах характеристического излучения Au и Ag. Здесь и на фиг. 12, 13 цифрами обозначены точки определения основного состава в золотилах (см. табл. 4). Здесь и далее: Py – пирит, Cb – карбонат.



Фиг. 12. Прожилково-жильный тип руд. Включения тонкодисперсного и микронного золота в матрице (а, б, г), кавернах (в) и на гранях (д, е) кристаллов пирита. Изображения даны в обратно рассеянных электронах. Sp – сфалерит, Sd – сидерит.

стадий минерализации и по времени формирования является более ранним по отношению к свободному золоту. Полученные нами результаты, особенности состава тонкодисперсного золота и установленные закономерности в его

распределении на разных стадиях гидротермального рудообразования, не противоречат данным, имеющимся в опубликованной литературе, и могут быть использованы как один из показателей условий формирования руд.



Фиг. 13. Прожилково-вкрапленный тип руд. Включения тонкодисперсного, микронного и субмикронного золота (а–е) в матрице кристаллов пирита. Изображения даны: а–г — в обратно рассеянных электронах, д, е — в рентгеновских лучах характеристического излучения Au и Ag.

Таблица 4. Основной состав (в мас. %) тонкодисперсного самородного золота и соответствующей матрицы кристаллов пирита по данным РСМА. Месторождение Наталкинское

N ₁	r, мкм	n	Золотины			N ₂	Пириты			
			Au	Ag	Сумма		Fe	As	S	Сумма
Жильный тип руд										
Монопроба М-129/10, фракция 0.25—0.5 мм										
Кристалл 1 (см. фиг. 11е)										
1	1×2	1 2	74.97	24.62	99.61	1 (2)	44.93	0.58	53.97	99.48
			75.30	24.43	99.73		44.35	0.68	54.59	99.62
Монопроба М-161/10, фракция 0.25—0.5 мм										
Кристалл 4 (см. фиг. 11г)										
1	0.6×1	1	88.86	10.21	99.02	1 (1)	45.57	0.24	53.88	99.69
Кристалл 10 (см. фиг. 11д)										
1	0.8×1	1	78.95	19.90	98.85	2 (1)	46.44	<0.10	53.52	99.96
Кристалл 11										
*1	5×10	1	94.70	5.30	100	3 (1)	44.55	0.12	55.40	100.07
Кристалл 17 (см. фиг. 11а)										
1	2×3	1	75.91	24.02	99.93	4 (5)	45.63 45.77 45.49 45.65 45.43	0.14 0.21 0.40 0.16 0.15	54.22 53.98 53.10 53.60 54.45	99.99 99.96 98.99 99.41 100.03
2	1×1.5	2	84.95	15.02	99.97					
3	1.5×2	3	83.55	16.40	99.95					
4	1×1	4	90.74	9.20	99.94					
5	1.5×2	5	94.50	5.41	99.91					

Таблица 4. Продолжение

N ₁	r, мкм	n	Золотины			N ₂	Пириты				
			Au	Ag	Сумма		Fe	As	S	Сумма	
Прожилково-жильный тип руд											
Монопроба ТПМ-1/1, фракция 0.5–1.0 мм											
Кристалл 2 (см. фиг. 12а)											
1	3.5×10	1	75.58	24.36	99.94	1 (2)	44.57	0.42	54.98	99.97	
2	1.5×5	2	75.04	24.18	99.22		44.52	0.51	54.96	99.99	
Кристалл 9 (см. фиг. 12б)											
1	3.5×8	1	75.56	24.40	99.96	2 (2)	46.10	<0.10	53.85	99.95	
		2	75.91	24.01	99.92		45.10	0.16	54.59	99.85	
Кристалл 15 (см. фиг. 12в)											
1	1×2	1	75.83	24.10	99.93	3 (4)	45.02 45.16 45.04 45.92	0.87 0.54 0.32 0.39	53.90 53.81 53.51 53.13	99.79 99.51 98.87 99.44	
2	1×4	2	75.07	24.91	99.98						
3	2.5×3	3	76.22	23.72	99.94						
4	4.5×5	4	79.25	20.40	99.65						
Прожилково-вкрапленный тип руд											
Монопроба Нат-10, фракция 0.25–0.5 мм											
Кристалл 3 (см. фиг. 13а)											
1	1×2	1	77.18	22.80	99.98	1 (4)	44.05	0.35	55.59	99.99	
							45.42	0.85	53.70	99.97	
							44.78	1.03	53.98	99.79	
							44.93	0.37	54.01	99.31	
Кристалл 6											
1	5×5	1	78.14	21.78	99.92	2 (4)	45.66	0.25	53.86	99.77	
		2	78.60	21.28	99.88		45.87	0.23	53.56	99.66	
							45.89	0.55	53.41	99.85	
Кристалл 9 (см. фиг. 13г)											
1	6×10	1	75.66	24.23	99.89	3 (3)	45.52	0.87	53.56	99.95	
		2	75.18	24.79	99.97		45.38	0.40	53.77	99.55	
2	1×1.5	1	75.37	24.61	99.98		45.78	0.67	53.50	99.95	
Кристалл 11											
1	4×5	1	76.53	23.40	99.93	4 (3)	45.29	0.62	53.76	99.67	
		2	77.02	22.56	99.58		45.95	0.67	53.06	99.68	
							45.61	0.53	53.75	99.89	
Кристалл 16											
1	5×6	1	76.10	23.54	99.64	5 (3)	45.90	<0.10	53.58	99.48	
		2	75.64	23.28	98.92		45.69	0.10	53.66	99.45	
2	2.5×3	3	80.14	19.58	99.94		45.88	0.17	53.64	99.69	

Таблица 4. Окончание

N ₁	r, мкм	n	Золотины			N ₂	Пириты			
			Au	Ag	Сумма		Fe	As	S	Сумма
Монопроба ЮВ-3/13, фракция 0.5—1.0 мм										
Кристалл 5										
*1	3×5	1	75.65	24.35	100	*1 (3)	45.66	1.05	53.29	100
							45.48	0.83	53.69	100
							45.74	1.06	53.20	100
Кристалл 6 (см. фиг. 13б)										
1	2×5	1	77.62	22.32	99.94	2 (2)	45.97	0.26	53.69	99.92
2	2×5.5	2	76.45	23.50	99.95		45.93	0.15	53.77	99.85
Кристалл 7										
*1	9×10	1 2	71.86	28.14	100	3 (3)	45.80	0.21	53.64	99.65
			71.89	28.11	100		45.88	0.15	53.74	99.77
							45.98	0.15	53.61	99.74
Кристалл 8 (см. фиг. 13в)										
1	0.5×1	1	77.46	22.51	99.97	4 (3)	45.48	0.42	53.90	99.80
*2	5×8	2	75.19	24.81	100		45.80	0.21	53.54	99.55
		3	76.79	23.21	100		45.47	1.03	53.44	99.94

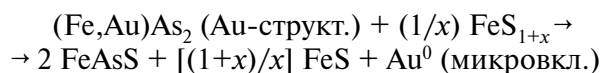
Примечание. Расположение точек определения основного состава золотин см. на фиг. 11–13. Из элементов-примесей в пирите приводятся данные только по мышьяку.

“Невидимое” золото в арсенопиритах и пиритах

При изучении “невидимого” золота в матрице арсенопирита и пирита методом РСМА, несмотря на большое количество выполненных замеров (более 300), только в части из них было обнаружено “невидимое” золото, что, по-видимому, обусловлено недостаточной чувствительностью (0.1 мас. %) использованной нами методики микроанализа. Установленный уровень концентраций (мас. %) “невидимого” золота в арсенопирите изменяется в интервале от 0.15 до 1.10, в пирите – от 0.14 до 1.01. Из остальных примесных элементов в тех же точках локального анализа совместно с Au часто присутствует Ag, в единичных случаях – Cu, Zn и Pb (табл. 5, 6). Практически постоянной примесью в пирите является As (см. табл. 4, 6).

В табл. 3 и 5 можно видеть необычно высокие содержания As в арсенопирите. Данных по аномально высоким содержаниям As в арсенопирите Наталкинского месторождения немного. Так, по данным Е.Э. Тюковой и С.В. Ворошина (2007), методом РСМА в двух кристаллах арсенопирита

по 5 замерам содержания As составили 44.5–49.3 мас. %. Позднее (наши данные, тот же метод) по 12 замерам в 9 кристаллах арсенопирита содержания As составили 43.80–51.09 мас. % (Кравцова и др., 2015). Возможно несколько объяснений такой ситуации. Наиболее простое заключается в метастабильной кристаллизации арсенопирита с высоким As. Однако следует обратить внимание на то обстоятельство, что содержания As в арсенопирите, установленные рентгенометрически по величине межплоскостного расстояния 131 (Kretschmar, Scott, 1976), всегда оказываются значительно ниже по сравнению с данными РСМА. В частности, для кристаллов из образцов ТПМ-1/1 и М-129/10, сосуществующих с Fe-сфалеритом, это 33.1 и 36.5 ат. % As соответственно. Это позволяет предполагать, что часть As не входит в структуру арсенопирита. Наиболее высокие содержания As (50–52 мас. %) отмечаются для кристаллов с микровключениями Au-Ag фаз. Это наблюдение можно сопоставить с данными работы (Deol et al., 2012), где показана возможность высвобождения структурно связанного в FeAs₂ золота в результате метаморфической реакции Au-содержащего леллингита:



с образованием более S-дефицитного пирротина. Содержания As в арсенопирите при этом также очень высоки — до 36.6 ат. % (~50 мас. %) (Deol et al., 2012).

Не отвергая в принципе такой возможности для более высоких T и низких fS_2 (на линии моновариантного равновесия арсенопирит-пирротин-леллингит), заметим, что в нашем случае, поскольку в образцах в ассоциации с арсенопиритом находится пирит и крайне редко обнаруживается пирротин, а леллингит отсутствует, более

вероятным представляется другой механизм. Подобно тому, как в As-пирите обнаруживаются наноразмерные “жидкие” (расплавные) включения As-Fe-S (Deditius et al., 2009), в арсенопирите могут присутствовать аналогичные следы нанорасплава L, образовавшие зоны повышенных содержаний As, т.е. As-S жидкости, превратившиеся при затвердевании в нанопазы, подобные аурипигменту и реальгару (Скотт, 1984). Они и обеспечивают дополнительные содержания As, не входящего в состав арсенопирита, но имитирующего структурную примесь. Они же вызывают неоднородность состава арсенопирита с вариациями в одном кристалле до 3–4 мас. % As (фиг. 14).

Таблица 5. Примесное золото (в мас. %) в кристаллах и зернах арсенопирита и сопутствующие ему в точках локального анализа рудные элементы (по данным РСМА). Месторождение Наталкинское

№ п.п.	Au	Ag	Cu	Zn	Pb	Fe	As	S	Сумма
Жильный тип руд									
<i>Монопроба М-129/10, фракция 0.25–0.5 мм</i>									
Зерно 1									
1	0.60	0.27	—	—	—	30.21	48.07	19.86	99.01
<i>Монопроба М-161/10, фракция 0.25–0.5 мм</i>									
Кристалл 7									
2	1.10	0.37	—	—	—	29.21	48.27	19.96	98.91
Зерно 10									
3	0.54	0.49	0.67	—	—	30.24	48.44	19.70	100.08
4	0.35	0.20	0.37	—	—	30.05	48.58	19.52	99.07
Прожилково-жильный тип руд									
<i>Монопроба Г-9/13, фракция 0.5–1.0 мм</i>									
Зерно 1									
5	1.02	0.58	—	—	—	30.76	48.63	18.98	99.97
6	0.72	0.55	—	—	—	30.09	49.13	19.26	99.75
Кристалл 4									
7	0.16	—	—	—	—	30.81	49.09	19.13	99.19
8	0.18	—	—	—	—	30.07	49.02	19.08	98.35
Зерно 11									
9	0.15	—	—	—	—	30.80	49.27	19.80	100.02
Кристалл 15									
10	0.17	—	—	—	—	30.78	48.22	19.68	98.85

Таблица 5. Продолжение

№ п.п.	Au	Ag	Cu	Zn	Pb	Fe	As	S	Сумма
<i>Монопроба ТПМ-1/1, фракция 0.5–1.0 мм</i>									
Кристалл 5									
11	0.53	0.22	—	—	—	29.86	48.75	19.61	98.97
Кристалл 13									
12	0.50	0.11	0.41	—	—	30.33	48.61	19.08	99.04
13	0.62	0.17	—	—	—	30.36	49.32	19.09	99.56
Кристалл 18									
14	0.12	—	0.15	—	—	30.51	49.56	19.71	100.05
15	0.62	0.12	—	—	—	29.93	50.36	18.94	99.97
<i>Монопроба М-131/10, фракция 0.25–0.5 мм</i>									
Кристалл 6									
16	0.20	0.10	—	—	—	30.20	48.97	19.59	99.06
Кристалл 25									
17	0.25	0.12	—	—	—	30.03	49.21	18.93	98.54
Кристалл 31									
18	0.39	0.14	—	—	—	31.31	48.73	19.38	99.95
19	0.15	0.11	—	—	—	30.81	48.20	19.71	98.98
Прожилково-вкрапленный тип руд									
<i>Монопроба Нат-10, фракция 0.25–0.5 мм</i>									
Кристалл 1									
20	0.81	0.70	—	—	0.20	30.66	49.65	18.02	100.04
Зерно 7									
21	1.01	0.12	—	—	—	30.32	49.34	19.05	99.84
Кристалл 14									
22	0.98	0.45	—	—	—	30.25	50.30	17.99	99.97
Кристалл 16									
23	0.73	0.15	—	0.26	—	30.29	49.92	18.68	100.03
Зерно 18									
24	0.49	0.12	0.28	0.56	—	30.18	49.02	18.54	99.19
<i>Монопроба ЮВ-3/13, фракция 0.5–1.0 мм</i>									
Кристалл 3									
25	0.36	0.17	—	—	—	30.75	49.62	18.92	99.82
26	0.65	0.29	—	—	—	31.86	48.37	18.61	99.78

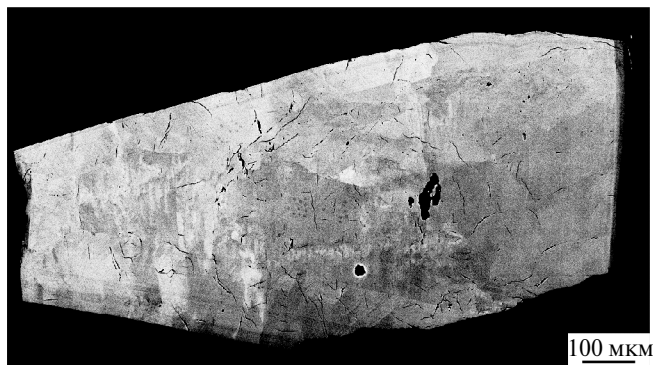
Таблица 5. Окончание

№ п.п.	Au	Ag	Cu	Zn	Pb	Fe	As	S	Сумма
Кристалл 6									
27	0.45	0.12	—	—	—	30.81	49.87	18.61	99.86
28	0.49	0.11	—	0.12	0.14	31.06	49.55	18.24	99.71
Кристалл 22									
29	0.16	—	—	—	—	31.89	49.18	18.54	99.77

Примечание. Здесь и в табл. 6: замеры выполнены на “чистых” участках кристаллов и зерен, не имеющих видимых включений; прочерк — ниже предела обнаружения (0.1 мас. %). Здесь и в табл. 6: аналитические линии — AuM_{α} , AgL_{α} , FeK_{α} , AsL_{α} , SK_{α} , CuK_{α} , ZnK_{α} , PbM_{α} .

Таблица 6. Примесное золото (в мас. %) в кристаллах и зернах As-пирита и сопутствующие ему в точках локального анализа рудные элементы (по данным РСМА). Месторождение Наталкинское

№ п.п.	Au	Ag	Cu	Zn	Pb	Fe	As	S	Сумма
Жильный тип руд									
Монопроба М-161/10, фракция 0.25–0.5 мм									
Кристалл 17									
1	0.14	0.11	0.12	—	—	44.30	0.28	54.82	99.77
2	0.24	0.12	—	—	—	43.23	0.26	54.89	98.74
3	0.14	—	—	—	—	43.01	0.12	55.25	98.52
4	0.20	—	—	—	—	43.05	0.12	54.99	98.36
Прожилково-жильный тип руд									
Монопроба ТПМ-1/1, фракция 0.5–1.0 мм									
Кристалл 15									
5	0.49	0.24	—	—	—	43.43	0.58	53.59	98.33
6	0.48	0.26	—	—	—	43.43	0.58	53.59	98.34
7	0.26	0.10	—	—	—	45.76	0.10	53.51	99.73
8	0.25	0.10	—	—	—	45.23	0.10	53.56	99.24
9	0.28	0.11	—	—	—	45.92	0.39	53.13	99.83
Зерно 17									
10	0.22	0.10	—	—	—	43.65	0.82	54.48	99.27
11	0.14	—	—	—	—	43.65	0.96	53.70	98.45
12	0.21	0.11	—	—	—	44.17	0.74	53.52	98.75
Прожилково-вкрапленный тип руд									
Монопроба Нат-10, фракция 0.25–0.5 мм									
Кристалл 1									
13	0.16	0.10	—	—	—	44.97	0.46	53.29	98.98
14	0.16	—	—	—	—	45.93	0.41	53.17	99.67
Монопроба ЮВ-3/13, фракция 0.5–1.0 мм									
Кристалл 6									
15	0.31	0.12	0.27	0.15	—	45.03	1.02	52.77	99.67
16	0.39	0.11	—	—	—	45.15	0.55	53.66	99.86
17	1.01	0.13	—	—	—	44.91	0.85	53.04	99.94
18	0.69	0.12	—	—	0.18	45.12	0.61	53.17	99.89



Фиг. 14. Кристалл арсенопирита с неравномерным распределением мышьяка. Более темные участки отвечают содержанию As 47.6–48.8 мас. %, более светлые – 49.6–51.5 мас. % (количественные данные метода РСМА). Изображение дано в обратно рассеянных электронах. Месторождение Наталкинское, проба ЮВ-3/13.

Данные сведения представляют значительный интерес, в том числе практический, поскольку золотоносные арсенопириты с включениями видимых золотин, как правило, являются и высокомышьяковистыми (табл. 3), и возможно, что с этими As-S расплавами как раз и связаны высокие содержания в арсенопиритах и пиритах как “невидимого”, так и тонкодисперсного золота.

Очевидно, что примесное “невидимое” золото в сульфидах Наталкинского месторождения имеет более широкое распространение, только большей частью недоступно для использованного нами метода РСМА. Выявленное с помощью локального анализа неравномерно распределенное примесное золото на отдельных участках кристаллов и зерен арсенопирита и пирита как минимум указывает на собственно самородную его форму, в виде наноразмерных металлических частиц (Au^0) или электрума (AuAg), как преобладающую. Ранее к такому же выводу в отношении примесного золота в арсенопиритах Наталкинское и Майское месторождений при изучении его методом РСМА пришел А.В. Волков с соавторами (2006).

Существование наноразмерного золота в арсенопиритах и пиритах разных по генезису месторождений подтверждается многими исследователями, но единой точки зрения о формах и механизмах его вхождения в эти минералы нет (Коробушкин, 1970; Palenik et al., 2004; Кравцова, 2010; Hough et al., 2011; Таусон и др., 2014; Fougerouse et al., 2016; Ishida et al., 2022; Ehrig et al., 2023; Liang et al., 2023 и др.). Так, на примере

пиритов золоторудных месторождений разных генетических типов России и Узбекистана показано, что значительная часть “невидимого” золота входит в структуры находящихся на поверхности этих кристаллов неавтономных фаз, а также может присутствовать в виде микро- и наночастиц элементарного золота, образовавшихся в результате син- и постростовых преобразований этих фаз (Таусон и др., 2014, 2018; Кравцова и др., 2015; Tauson et al., 2018). Изучение кристаллов пирита мезотермальных золото-кварц-сульфидных и эпитеpmальных золото-серебряных месторождений подтвердило установленный ранее в гидротермальных экспериментах факт присутствия на поверхности наноразмерных по z -оси неавтономных фаз переменного состава, обогащенных некогерентными элементами, включая Au и Ag (Таусон и др., 2009).

При изучении месторождений карлинского типа, говоря о возможных механизмах образования наночастиц золота, К.С. Паленик с соавторами (Palenik et al., 2004) предлагают два варианта. Золото либо превысило пределы растворимости в As-пирите, что повлекло за собой его отложение в виде наночастиц, либо распад твердого раствора этого металла в метастабильном As-пирите был вызван последующими процессами. Исследование арсенопирита из гигантского орогенного месторождения золота Обуаси (Гана) с помощью рентгеновской флуоресцентной микроскопии и атомно-зондовой томографии показали трехмерное распределение золота в этом сульфиде на наноуровне, которое контролируется скоростью роста кристаллов: медленный темп роста способствует формированию кластеров золота; быстрый темп роста приводит к равномерному распределению золота (Fougerouse et al., 2016).

Изучение “невидимого” золота в пиритах месторождений Акеши и Касуга (Южный Кюсю, Япония) показало, что, вероятно, ключевую роль в минерализации этих месторождений сыграла адсорбция Au на растущих поверхностях кристаллов (Ishida et al., 2022). Приуроченность тонкодисперсного золота к зонам роста кристаллов арсенопирита (см. фиг. 10ж), к поверхности кристаллов арсенопирита (см. фиг. 8а, 9б, 10д, е, ж) и пирита (см. фиг. 11е, 12д, е), а также “невидимого” Au к их поверхности (см. табл. 8, 9) мы наблюдаем и на Наталкинском месторождении. Механизмы могут быть разные. То, что Au^{3+} и Au^{1+} из растворов может адсорбироваться поверхностью сульфидов, в том числе пирита, а затем быстро восстанавливается до Au^0 ,

подтверждается (Jean, Bancroft, 1985). По данным экспериментов, проведенных Г. Керстеном и П. Мёллером (Kersten, Möller, 1989), во время отложения сульфидов из раствора Au осаждается на поверхности вследствие электрохимических реакций. Ч. Лю с соавторами (Liu et al., 2022) путем расчета поверхностной энергии установили, что одним из механизмов адсорбции атомов золота на поверхности пирита является процесс их соединения с поверхностными атомами серы и железа. Несмотря на существующие разные точки зрения, данные, имеющиеся в опубликованной литературе, и результаты наших исследований, позволяют говорить о том, что адсорбция золота сульфидами, такими как арсенопирит и пирит, с последующим восстановлением может играть важную роль в его осаждении в природных системах.

“Невидимое” золото в сульфидных минералах может быть представлено не только микро- и наночастицами собственно самородного золота. Данные, имеющиеся в опубликованной литературе, свидетельствуют в пользу большего разнообразия его ФН. Например, “невидимое” золото в пирите Cu-U-Au-Ag месторождения Олимпик-Дам (Южная Австралия) представлено наночастицами электрума в порах, покрытых Bi-Ag теллуридами, или внутри микровключений халькопирита в этом сульфиде (Ehrig et al., 2023). Изучение золота в арсенопирите и пирите на одном из месторождений Западного Узбекистана, где сульфиды являются основными золотосодержащими минералами, показало, что микро- и наноразмерное самородное золото не является основным. В количественном отношении оно не превышает 24.5%. Основная часть “невидимого” золота присутствует в виде химических соединений (73.5%), преимущественно в анионной форме (70%), и лишь незначительная часть — в катионной (3.5%) (Коробушкин, 1970). На месторождении золота Линлун (Китай) “невидимое” золото преимущественно находится в пирите в виде твердого раствора (Au^+), и лишь небольшое количество золота в наноформе обнаруживается в богатом золотом высокомышьяковистом пирите (Liang et al., 2023). То, что “невидимое” золото укрупняется и переходит в видимое состояние, было показано на примере пиритов золоторудных месторождений Урала разных генетических типов (Воронцовское, Березовское, Светлинское, Петропавловское) (Vikentyev et al., 2021). При изучении пирита и арсенопирита орогенных золоторудных месторождений Мало-Тарынское, Бадран, Хангалас, Вьюн и Шумный (Якутия)

Ю.В. Фридовский с соавторами (2023) приходит к выводу, что “невидимое” золото в золотоносных пирите и арсенопирите находится преимущественно в изоморфной структурно-связанной форме (Au^+). Той же точки зрения придерживаются многие другие исследователи, например: Л.Дж. Кабри с соавторами (Cabri et al., 1989), изучавшие золотоносный арсенопирит из образцов месторождений Элмтри (Канада) и Шеба (ЮАР); Д. Вэй с соавторами (Wei et al., 2022), изучавшие структурно связанное Au^+ во вкрапленном пирите орогенного месторождения Баду (Юго-Западный Китай).

Неминеральные ФН “невидимого” золота в сульфидах подтверждаются экспериментальными исследованиями. Например, получены достоверные данные по растворимости Au в сульфидах, где арсенопирит является бесспорным лидером по растворимости этого металла (до 30 000 мкг/г). Предполагается структурная форма вхождения Au в решетку этого минерала (Тausон, Липко, 2020). Малоизученным остается вопрос связи между субмикроскопической формой золота в арсенопиритах и пиритах и дефектами их кристаллической структуры. Такие работы остаются единичными (например, Tauson et al., 2019). При количественной оценке содержания Au и As в синтетических пиритах Е.В. Ковальчук с соавторами (Kovalchuk et al., 2024) была выявлена высокая отрицательная корреляция Au—Fe и положительная корреляция Au—As. Вероятнее всего, примесное золото в синтетических пиритах представлено кластерами $[\text{AuAs}_{10}]$. Сопоставление результатов эксперимента с данными по природному золотоносному пириту показывает, что увеличение содержания Au при $\text{C}(\text{As}) > 0.5\text{—}1.0$ мас. % также обусловлено внедрением кластеров Au и As.

Для сульфидов Наталкинского месторождения присутствие такой формы золота $[\text{AuAs}_{10}]$ наряду с Au^0 тоже нельзя исключить. Полученные нами данные показали, что во всех золотоносных арсенопиритах отмечается дефицит содержаний (мас. %) Fe (28.20—32.01, при среднем — 30.34) и избыток содержаний As (48.07—52.04, при среднем — 49.88) при близкой к норме S (17.01—21.34 при среднем — 19.28) по сравнению со стехиометрическим составом этого сульфида (34.30, 46.01 и 19.69 для Fe, As и S, соответственно) (см. табл. 3, 5). Особенностью золотоносных пиритов является практически постоянное присутствие в них в качестве примеси As, от <0.10 до 1.06 мас. %, при некотором снижении содержаний (мас. %) Fe (43.01—46.44

при среднем – 45.17) и незначительном увеличении содержаний S (52.77–55.59, при среднем – 53.83) по сравнению с нормой (46.55 и 53.45 для Fe и S соответственно) (см. табл. 4, 6).

Установлено, что чем больше дефицит Fe в основном составе арсенопирита и пирита, тем больше его золотоносность. Это хорошо видно на примере арсенопирита и пирита из ранних прожилково-вкрапленных руд, которые отличаются от более поздних сульфидов жильных и прожилково-жильных руд меньшей золотоносностью (см. табл. 2), меньшим дефицитом Fe в обоих минералах и более высоким отношением As/S в арсенопирите (табл. 7). Количество и разнообразие выделений видимого тонкодисперсного золота увеличивается от ранних стадий рудообразования (прожилково-вкрапленные руды) к более поздним стадиям (прожилково-жильные и жильные руды) (см. фиг. 8–13). Приведенные результаты можно объяснить с позиции различия

условий образования этих руд на Наталкинском месторождении.

На количественном уровне коэффициент корреляции (r), рассчитанный по концентрациям примесного Au и матричного Fe (см. табл. 5, 6), статистически значим* только для арсенопирита ($r = -0.32$), для пирита этот коэффициент крайне низкий ($r = -0.09$). Та же обратная зависимость наблюдается между примесным Au и матричной S (см. табл. 5, 6) как для арсенопирита ($r = -0.30$), так и для пирита ($r = -0.44$). При выявлении коэффициентов корреляции между Au и As наблюдается обратная картина. Данные, рассчитанные по примесным концентрациям Au и As в пирите (см. табл. 6), характеризуются

* Здесь и при дальнейшем обсуждении статистической значимости коэффициентов парной корреляции на основании результатов расчета доверительного интервала (при доверительной вероятности, равной 95%) за минимально значимый коэффициент принято значение ± 0.2 .

Таблица 7. Средний формульный состав арсенопирита и пирита по типам руд (данные РСМА). Месторождение Наталкинское

Тип руд	Формула	As/S	Fe/(S+As)
<i>Арсенопирит с включениями тонкодисперсного, микронного и субмикронного золота</i>			
Жильный	$\text{Fe}_{0.885}\text{As}_{1.104}\text{S}_{1.010}$	1.09	0.42
Прожилково-жильный	$\text{Fe}_{0.889}\text{As}_{1.104}\text{S}_{1.008}$	1.10	0.42
Прожилково-вкрапленный	$\text{Fe}_{0.913}\text{As}_{1.120}\text{S}_{0.966}$	1.16	0.44
<i>Арсенопирит с “невидимым” примесным золотом</i>			
Жильный	$\text{Fe}_{0.889}\text{Au}_{0.005}\text{Ag}_{0.005}\text{Cu}_{0.007}\text{As}_{1.071}\text{S}_{1.023}$	1.05	0.42
Прожилково-жильный	$\text{Fe}_{0.905}\text{Au}_{0.003}\text{Ag}_{0.002}\text{Cu}_{0.001}\text{As}_{1.087}\text{S}_{1.001}$	1.09	0.43
Прожилково-вкрапленный	$\text{Fe}_{0.921}\text{Au}_{0.005}\text{Ag}_{0.003}\text{Cu}_{0.001}\text{Zn}_{0.002}\text{As}_{1.103}\text{S}_{0.964}$	1.14	0.45
<i>Пирит с включениями тонкодисперсного, микронного и субмикронного золота</i>			
Жильный	$\text{Fe}_{0.974}\text{As}_{0.004}\text{S}_{2.022}$	0.002	0.48
Прожилково-жильный	$\text{Fe}_{0.970}\text{As}_{0.006}\text{S}_{2.023}$	0.003	0.48
Прожилково-вкрапленный	$\text{Fe}_{0.980}\text{As}_{0.008}\text{S}_{2.012}$	0.004	0.49
<i>Пирит с “невидимым” примесным золотом</i>			
Жильный	$\text{Fe}_{0.934}\text{As}_{0.003}\text{Au}_{0.001}\text{Ag}_{0.001}\text{Cu}_{0.001}\text{S}_{2.061}$	0.001	0.45
Прожилково-жильный	$\text{Fe}_{0.963}\text{As}_{0.009}\text{Au}_{0.002}\text{Ag}_{0.001}\text{S}_{2.025}$	0.004	0.47
Прожилково-вкрапленный	$\text{Fe}_{0.978}\text{As}_{0.010}\text{Au}_{0.003}\text{Ag}_{0.001}\text{Cu}_{0.001}\text{S}_{2.006}$	0.005	0.49

Примечание. Для расчета формульного состава арсенопирита и пирита были использованы данные, приведенные в табл. 3–6.

статистически значимой положительной корреляционной связью ($r = +0.36$). Для арсенопирита корреляционная связь между примесным Au и матричным As (см. табл. 5) проявлена слабо ($r = +0.13$), хотя тенденция та же. Полученные в двух случаях статистически незначимые коэффициенты корреляции (+0.13 для арсенопирита и -0.09 для пирита) мы связываем с низкой чувствительностью метода РСМА при определении равномерно распределенного примесного Au (0.1 мас. %) и, вероятно, с недостаточным количеством точек определения. Несмотря на это, можно утверждать, что примесное “невидимое” золото в пирите и арсенопирите имеет отрицательную корреляцию с Fe и S и положительную корреляцию с As.

По данным в опубликованной литературе, дефицит Fe при значительных вариациях содержаний As и S в золотоносных арсенопиритах и пиритах наблюдается в рудах многих орогенных месторождений золота (Войцеховский и др., 1975; Graham et al., 1989; Cook, Chrysosoulis, 1990; Генкин, 1998; Генкин и др., 2002; Barker et al., 2009; Ковалев и др., 2011; Сазонов и др., 2016; Ковальчук и др., 2019; Liu et al., 2020; Kovalchuk et al., 2024 и др.). Так, на месторождениях золота Благодатное и Олимпиада (Енисейский край) во всех изученных разновидностях арсенопирита отмечен дефицит Fe. Наиболее высокие концентрации Au на месторождении Благодатное установлены в арсенопирите с избытком As, на месторождении Олимпиада — с избытком S (Сазонов и др., 2016). По данным (Войцеховский и др., 1975), замещающими Fe в решетке арсенопирита и пирита (месторождение Бакырчик, Казахстан) являются ионы Au^+ . С другой стороны, избыток металла (или присутствие вакансий S) в меньшей степени повышает содержание Au в структуре пирита по сравнению с содержанием других благородных металлов, например, таких как Ag и Pt. Для Au в арсенопирите определенной зависимости не зафиксировано при явной тенденции увеличения содержания ЭПГ с ростом отношения As/S (Tauson et al., 2019). Авторы объясняют полученные результаты влиянием активности S на вхождение примесей в данные минералы.

В статье А.Д. Генкина с соавторами (2002) утверждается, что присутствие золота в арсенопирите месторождения Ведуга (Енисейский край, Сибирь) обусловлено его изоморфным вхождением в структуру этого сульфида с замещением атомов Fe и (или) As. При этом авторы отмечают, что высказанное утверждение

не вполне точное, так как механизмы замещения еще недостаточно выяснены. Как считают (Graham et al., 1989; Cook, Chrysosoulis, 1990), в твердом растворе Au может замещать Fe или As или входить в дефекты решетки, однако наиболее вероятным является замещение Fe—Au. При изучении “невидимого” золота в кристаллах арсенопирита (Воронцовское месторождение, Урал) для всех сульфидов отмечена слабая положительная корреляция Au с As и сильная отрицательная — с Fe (Ковальчук и др., 2019). По результатам ЛА-ИСП-МС, “невидимое” золото в кристаллах As-пирита золоторудного месторождения Шангун (Северный Китай) отрицательно коррелирует с Fe, но положительно коррелирует с As (Meng et al., 2022).

Значительная часть исследований подтверждает высокие положительные корреляционные связи Au и As в золотоносных арсенопиритах и пиритах. Так, в пиритах месторождений золота карлинского типа (Невада, США) с помощью метода nanoSIMS было установлено, что повышенные содержания примесного Au отчетливо коррелируют с повышенными концентрациями As (Barker et al., 2009). Положительные корреляционные связи Au с As установлены также при изучении пиритов из руд золоторудных месторождений Китая разных типов (карлинские, орогенные, гидротермально-магматические и эпитеермальные) (Liu et al., 2020). Авторы приходят к выводу, что пириты с высоким содержанием As, замещающего S в этом сульфиде, могут быть одной из причин его золотоносности, а “невидимое” золото в пирите может превращаться в видимое в результате растворения, миграции и повторного осаждения.

По экспериментальным данным (Jean, Bancroft, 1985; Kersten, Möller, 1989; Tayson, Лустенберг, 2008; Tauson, Lipko, 2013; Ishida et al., 2022 и др.), при концентрировании Au в сульфидах оно образует химически связанные формы: структурную примесь в объеме кристалла, примесь в составе поверхностных фаз или адсорбированных молекулярных комплексов, а также автономные фазы, преимущественно микрочастицы и островки самородного золота. В отношении структурного Au в пирите отдельные авторы склонны признать замещение $Au^{+} \leftrightarrow Fe^{2+}$ с компенсацией заряда каким-либо донором, например, вакансией S (Zhang et al., 1987), либо HS^- , замещающим дисульфид-анион (Tauson, 1999). Такой механизм способен обеспечить растворимость Au в пирите при гидротермальных параметрах 3 ± 1 г/т при 500 °С, но эта величина

может возрасти до ~ 10 г/т в присутствии примесей Mn и Cu, предположительно, за счет механизмов $\text{Au}^+ + \text{Mn}^{3+} \leftrightarrow 2\text{Fe}^{2+}$, $\text{Au}^+ + \text{Cu}^+ \leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{V}_{\text{Fe}}$ (или $\text{Au}^{3+} + \text{Cu}^+ \leftrightarrow 2\text{Fe}^{2+}$) (Таусон, Липко, 2020). В As-пирите рассматривается схема сопряженного обмена $\text{Au}^{3+} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$, $\text{AsS}^{3-} \leftrightarrow \text{S}_2^{2-}$ (Cook, Chrysosoulis, 1990), хотя по компенсационным соображениям она не представляется оптимальной (положительный объемный эффект замещения в обеих подрешетках), а Au в пирите, согласно большинству данных и теоретических представлений, присутствует в одновалентной форме. Поэтому более вероятна схема $\text{Au}^+ + \text{As}^{3+} \leftrightarrow 2\text{Fe}^{2+}$, которая объясняет упомянутую выше отрицательную корреляцию Fe и As. Что касается арсенопирита, то большинство данных указывают на изоморфное вхождение Au на позицию Fe, но совокупность экспериментальных и природных наблюдений указывает на возможность метастабильной смесимости вследствие нестационарных условий роста кристаллов (Таусон, Липко, 2020). Поверхностные неавтономные фазы, которые отличаются от основного минерала своим химическим составом, стехиометрией и структурой, образуются в поверхностном слое размером примерно полмикрона. Для кристаллов пирита состав и морфология неавтономных фаз варьируются в зависимости от генетических условий (Таусон и др., 2009).

Необходимо отметить крайне важную роль мышьяка в процессах переноса и осаждения золота. Эксперименты, проведенные при 450°C и давлении 100 МПа в растворах NH_4Cl , показали, что присутствие As в системе повышает концентрацию Au во флюиде. Предполагается, что As является одним из элементов-“проводников” золота. Совместный транспорт этих элементов в виде сульфоарсенидных комплексов Au завершается образованием Au,As-содержащего пирита или богатого золотом арсенопирита в результате распада первоначально сформировавшихся промежуточных фаз, в составе которых Au находится либо в виде метастабильных соединений, неизвестных в макрокристаллическом состоянии, либо в форме пересыщенных твердых растворов (Tauson, Lipko, 2013). Той же точки зрения придерживаются Р. Лардж и В.В. Масленников (Large, Maslennikov, 2020), изучавшие “невидимое” золото в пиритах из орогенных и осадочных месторождений. В то же время, по мнению других исследователей, изучавших процессы связывающие золото в пирите из брекчиевых руд орогенного месторождения золота мирового класса Даяо (Китай), разделение между Au

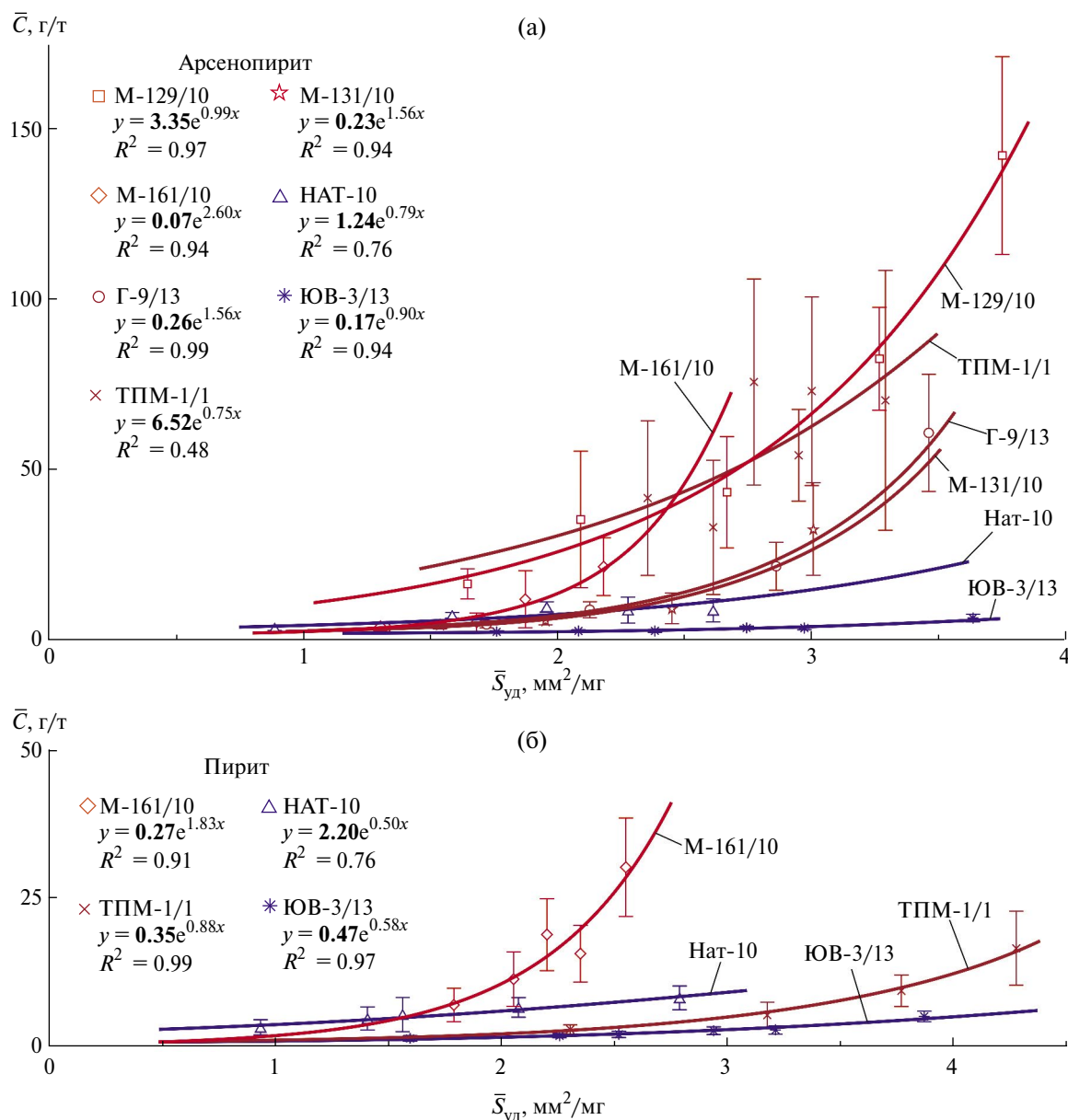
и As в пирите указывает на то, что As не всегда является надежным показателем обогащения золотом в быстро кристаллизовавшемся пористом пирите (Wu et al., 2021).

Несмотря на существующие различия в подходах к изучению золота в природных арсенопиритах и пиритах и в этих сульфидах, полученных экспериментальным путем, и на разную интерпретацию, у имеющих данных есть много общего. Так, для большей части золотоносных арсенопиритов характерен дефицит Fe и избыток As, для золотоносных пиритов – дефицит Fe и постоянное присутствие высоких содержаний As (до 1 мас. %, иногда больше). Арсенопириты и пириты Наталкинского месторождения не являются исключением.

Изучение “невидимого” золота в арсенопиритах и пиритах методом СВАОМ-ААС

При изучении “невидимого” примесного золота в арсенопиритах Наталкинского месторождения методом СВАОМ-ААС были выявлены две его несамородные ФН – равномерно распределенная структурная и поверхностная, соответствующие химически связанному элементу в структуре минерала и в структуре наноразмерной неавтономной фазы, находящейся на поверхности кристалла. Данные по так называемой “невидимой” равномерно распределенной примесной составляющей Au и соотношения их структурной и поверхностно-связанной форм в арсенопиритах и пиритах Наталкинского месторождения представлены на фиг. 15 и в табл. 8, 9. Во всех случаях получены хорошо детерминированные ($R^2 = 0.48\text{--}0.99$) зависимости среднего содержания Au в размерной выборке от удельной поверхности среднего кристалла в ней. Значения показателя R^2 для арсенопирита и пирита в целом сопоставимы и находятся в интервалах 0.48–0.99 (среднее 0.86) и 0.91–0.99 (среднее 0.95) соответственно.

Экстраполяция этих зависимостей к нулевой удельной поверхности ($\bar{S}_{\text{уд}}$, $\text{мм}^2/\text{мг}$), т.е. на условно бесконечный кристалл, дает следующие оценки содержаний структурной формы золота ($C_{\text{стр}}$, г/т): для арсенопирита – 0.07–6.52 (в среднем 1.69), для пирита – 0.27–2.20 (в среднем 0.82). Средние содержания поверхностно-связанной формы Au ($C_{\text{пов}}$, г/т) составляют 1.23–48.66 (в среднем 14.38) для арсенопирита (см. табл. 8, фиг. 15а) и 1.31–15.06 (в среднем 5.80) для пирита (см. табл. 9, фиг. 15б). По содержанию Au поверхностные неавтономные фазы значительно преобладают над структурно связанной формой.



Фиг. 15. Зависимости среднего содержания равномерно распределенного золота от удельной поверхности среднего кристалла в размерной выборке арсенопирита (а) и пирита (б) из руд жильного, прожилково-жильного и прожилково-вкрапленного типа. Месторождение Наталкинское. Предэкспоненциальный множитель, выделенный жирным шрифтом, является оценкой концентрации структурной составляющей примеси золота, кривые представляют собой аппроксимацию точек экспоненциальными зависимостями (показаны слева от кривых). Содержания структурной и поверхностно-связанной форм Au в арсенопирите и пирите см. в табл. 8, 9. Здесь и в табл. 8, 9 номера проб соответствуют рудным пробам, описанным в табл. 1.

Максимальные концентрации Au в этой форме отмечены в арсенопирите, минимальные в пирите. Подтверждается более высокая золотоносность арсенопирита по сравнению с пиритом.

Общие средние содержания “невидимого” золота ($\bar{C}_{\text{общ}}$), установленные в начальной выборке кристаллов арсенопирита и пирита, составляют от 5.1 до 124.6 г/т и от 2.7 до 36.3 г/т соответственно.

Они значительно выше по сравнению с равномерно распределенными средними содержаниями “невидимого” золота ($\bar{C}_{\text{равн}}$) в конечной выборке, которые составляют от 1.37 до 52.64 г/т и от 1.77 до 13.99 г/т соответственно (см. табл. 8, 9). Преобладание $\bar{C}_{\text{общ}}$ над $\bar{C}_{\text{равн}}$ можно объяснить присутствием в начальной выборке этих кристаллов (наряду со структурным и поверхностно-связанным

Таблица 8. Результаты анализа на золото размерных выборок монокристаллов арсенопирита из руд жильного, прожилково-жильного и прожилково-вкрапленного типа. Месторождение Наталкинское

№№ проб	N	Характеристики конечной выборки						Содержания, г/т				Р _{стр} , %	Р _{пов} , %
		n	Интервал масс, мг	$\bar{m}$, мг	$\bar{r}$, мм	$\bar{S}_{уд}$, мм ² /мг	$\bar{C} \pm \Delta$, г/т	$\bar{C}_{общ}$	$\bar{C}_{равн}$	C _{стр}	$\bar{C}_{пов}$		
Жильный тип руд													
М-129/10	43—26	7	0.10—0.12	0.11	0.262	3.745	140.7 ± 29.0	55.9	32.98	3.35	30.85	9.8	90.2
		4	0.13—0.24	0.17	0.304	3.262	81.0 ± 15.1						
		5	0.27—0.37	0.31	0.371	2.664	41.9 ± 16.4						
		5	0.48—0.73	0.64	0.472	2.089	33.9 ± 20.0						
		5	1.01—1.45	1.30	0.597	1.645	15.0 ± 4.4						
М-161/10	40—24	7	0.40—0.62	0.56	0.451	2.179	20.0 ± 8.4	18.9	5.85	0.07	6.13	1.1	98.9
		6	0.66—1.01	0.88	0.524	1.872	10.4 ± 8.4						
		5	1.03—1.39	1.23	0.587	1.681	3.7 ± 2.7						
		6	1.42—4.31	2.61	0.754	1.307	2.3 ± 1.5						
Прожилково-жильный тип руд													
Г-9/13	65—36	7	0.12—0.18	0.14	0.284	3.456	59.3 ± 17.2	14.4	5.83	0.26	5.41	4.5	95.5
		6	0.20—0.29	0.25	0.345	2.857	20.1 ± 7.0						
		8	0.30—0.79	0.60	0.461	2.125	7.4 ± 2.4						
		8	0.82—1.34	1.15	0.574	1.719	3.3 ± 0.7						
		7	1.39—3.64	2.50	0.743	1.325	2.2 ± 0.5						
ТПМ-1/1	85—49	8	0.14—0.18	0.16	0.296	3.286	68.8 ± 38.1	124.6	52.64	6.52	48.66	11.8	88.2
		10	0.19—0.22	0.21	0.324	3.000	71.5 ± 27.7						
		9	0.23—0.24	0.23	0.336	2.945	52.7 ± 13.5						
		9	0.25—0.29	0.27	0.353	2.769	74.2 ± 30.2						
		6	0.30—0.34	0.32	0.373	2.609	31.6 ± 19.7						
М-131/10	53—33	7	0.35—0.65	0.45	0.420	2.352	40.1 ± 22.6	62.6	5.99	0.23	6.45	3.5	96.5
		11	0.10—0.32	0.21	0.324	3.000	31.0 ± 13.6						
		7	0.34—0.52	0.40	0.404	2.448	7.8 ± 4.5						
		7	0.54—1.05	0.79	0.507	1.952	4.3 ± 1.4						
Нат-10	60—38	8	1.07—2.15	1.61	0.642	1.536	3.1 ± 1.3	5.1	3.18	1.24	1.91	39.4	60.6
		7	0.21—0.41	0.32	0.373	2.609	7.2 ± 3.4						
		7	0.42—0.56	0.49	0.431	2.275	7.3 ± 3.8						
		9	0.58—0.98	0.77	0.501	1.956	8.2 ± 1.5						
		7	1.17—2.31	1.46	0.621	1.585	5.5 ± 1.0						
ЮВ-3/13	78—54	8	3.73—14.3	8.28	1.107	0.888	1.9 ± 0.6	8.3	1.37	0.17	1.23	11.9	88.1
		10	0.11—0.24	0.18	0.330	3.630	4.9 ± 1.1						
		9	0.25—0.35	0.33	0.404	2.968	2.0 ± 0.5						
		9	0.36—0.51	0.42	0.438	2.741	2.0 ± 0.5						
		8	0.52—0.59	0.64	0.504	2.381	1.2 ± 0.4						
		9	0.76—1.10	0.96	0.577	2.081	1.2 ± 0.3						
		9	1.19—2.16	1.59	0.683	1.760	0.9 ± 0.2						

Примечание (здесь и в табл. 9). N – число кристаллов (начальная – конечная выборка); n – число кристаллов в каждой фракции; $\bar{m}$ – средняя масса кристалла; $\bar{r}$ – средний размер кристалла; $\bar{S}_{уд}$ – удельная поверхность среднего кристалла; $\bar{C} \pm \Delta$ – среднее содержание равномерно распределенной примеси Au $\pm$ стандартное отклонение; $\bar{C}_{общ}$ – общее среднее содержание всего “невидимого” золота по всем кристаллам начальной выборки ($\bar{C}_{общ} = \frac{\sum C_i m_i}{\sum m_i}$, где C_i – содержание Au в каждом кристалле, m_i – масса кристалла), включая микронные, субмикронные, наноразмерные частицы Au⁰ и не самородные формы золота; $\bar{C}_{равн}$ – среднее содержание равномерно распределенного золота (структурного и поверхностно связанного) по всей конечной выборке; $C_{стр}$ – содержание структурной формы (экстраполяция C к нулевой $\bar{S}_{уд}$); $\bar{C}_{пов}$ – среднее содержание поверхностно-связанной формы; $P_{стр}$ и $P_{пов}$ – доли, приходящиеся на структурную и поверхностно-связанную формы Au соответственно.

Таблица 9. Результаты анализа на золото размерных выборок монокристаллов пирита из руд жильного, прожилково-жильного и прожилково-вкрапленного типа. Месторождение Наталкинское

№№ проб	N	Характеристики конечной выборки						Содержания, г/т				Р _{стр} , %	Р _{пов} , %
		n	Интервал масс, мг	$\bar{m}$, мг	$\bar{r}$, мм	$\bar{S}_{уд}$, мм ² /мг	$\bar{C} \pm \Delta$, г/т	$\bar{C}_{общ}$	$\bar{C}_{равн}$	C _{стр}	$\bar{C}_{пов}$		
Жильный тип руд													
М-161/10	71—43	10	0.41—0.59	0.52	0.470	2.549	30.2 ± 8.3	36.3	13.99	0.27	15.06	1.8	98.2
		11	0.62—0.71	0.67	0.512	2.348	15.6 ± 4.8						
		9	0.73—0.86	0.81	0.545	2.200	18.8 ± 6.1						
		7	0.91—1.07	1.00	0.585	2.053	11.3 ± 4.6						
		6	1.10—2.55	1.51	0.671	1.789	6.9 ± 2.8						
Прожилково-жильный тип руд													
ТПМ-1/1	45—30	7	0.10—0.12	0.11	0.280	4.276	15.9 ± 6.2	6.2	5.30	0.35	5.09	6.4	93.6
		9	0.13—0.18	0.16	0.317	3.768	9.3 ± 2.7						
		7	0.21—0.33	0.27	0.378	3.175	5.2 ± 2.2						
		7	0.41—1.65	0.71	0.522	2.303	2.8 ± 0.8						
Прожилково-вкрапленный тип руд													
Нат-10	64—39	8	0.29—0.51	0.40	0.431	2.787	8.1 ± 2.0	10.5	3.96	2.20	1.73	56.0	44.0
		8	0.55—1.63	0.97	0.579	2.074	6.5 ± 1.7						
		6	1.72—2.57	2.26	0.767	1.562	5.3 ± 2.9						
		9	2.66—4.14	3.10	0.853	1.406	4.6 ± 2.0						
		8	4.48—16.2	10.65	1.287	0.933	3.1 ± 1.3						
ЮВ-3/13	84—52	10	0.10—0.18	0.15	0.311	3.869	5.0 ± 0.9	2.7	1.77	0.47	1.31	26.3	73.7
		9	0.20—0.29	0.26	0.373	3.211	2.7 ± 0.7						
		9	0.31—0.39	0.34	0.408	2.938	2.6 ± 0.7						
		7	0.41—0.52	0.54	0.476	2.518	2.0 ± 0.5						
		8	0.60—1.00	0.75	0.531	2.256	1.7 ± 0.3						
		9	1.05—3.60	2.14	0.754	1.594	1.3 ± 0.5						

золотом), микронных, субмикронных и наноразмерных частиц Au^0 и практически отсутствием Au^0 в кристаллах конечной выборки.

Для обоих сульфидов прослеживается тенденция уменьшения доли структурной формы золота и, соответственно, увеличения доли его поверхностно-связанной формы в направлении от более ранних прожилково-вкрапленных руд к более поздним прожилково-жильным и жильным. Средние значения долей этих ФН золота в арсенопиритах в ряду прожилково-вкрапленный → прожилково-жильный → жильный тип руд составляют (%): структурная ФН – 25.6 → 6.6 → 5.5, поверхностно-связанная ФН – 74.4 → 93.4 → 94.5 (см. табл. 8). Для пиритов этот ряд выглядит следующим образом (%): структурная ФН – 41.1 → 6.4 → 1.8, поверхностно-связанная ФН – 58.9 → 93.6 → 98.2 (см. табл. 9).

В том же направлении отмечено увеличение средних содержаний общего ($\bar{C}_{общ}$) и равномерно

распределенного ($\bar{C}_{равн}$) “невидимого” золота. В прожилково-вкрапленном типе руд $\bar{C}_{общ}$ в арсенопиритах и пиритах составляют 5.1–8.3 г/т (в среднем 6.7 г/т) и 2.7–10.5 г/т (в среднем 6.6 г/т) соответственно. В прожилково-жильном и жильном они увеличиваются до 14.4–124.6 г/т (в среднем 55.3 г/т) и 6.2–36.3 г/т (в среднем 21.3 г/т) соответственно. Значения $\bar{C}_{равн}$ в арсенопиритах и пиритах прожилково-вкрапленных руд равны 1.37–5.99 г/т (в среднем 3.51 г/т) и 1.77–3.96 г/т (в среднем 2.87 г/т) соответственно. В то же время в прожилково-жильных и жильных рудах $\bar{C}_{равн}$ достигают значений 5.83–52.64 г/т (в среднем 24.33 г/т) и 5.30–13.99 г/т (в среднем 9.65 г/т) для арсенопиритов и пиритов соответственно.

Необходимо особо подчеркнуть, что данные по двум ФН “невидимого” золота в пиритах Наталкинское месторождения, структурной и поверхностно-связанной, публикуются впервые. Полученные новые данные по ФН

золота в арсенопиритах подтверждают и дополняют ранее сделанные выводы (Кравцова и др., 2015, 2020).

Наноразмерные неавтономные фазы, обогащенные золотом, являются частью так называемой примесной составляющей на поверхностях кристаллов арсенопирита и пирита и значительно преобладают над структурной. Средние значения долей этой ФН золота (%) в арсенопиритах составляют 74.4–94.5 (см. табл. 8), в пиритах 58.9–98.2 (см. табл. 9). Предполагается, что для сульфидов, в том числе изученных нами, существует единый механизм поглощения примеси всех благородных металлов, в нашем случае золота, обусловленный активной ролью поверхности и поверхностных дефектов при росте кристалла из пересыщенного гидротермального раствора (Таусон и др., 2018). Для “невидимого” золота этот механизм является основным и тесно связан с условиями формирования руд. Важность изучения наноразмерных неавтономных фаз очевидна не только в теоретическом, но и в практическом отношении. То, что большая часть “невидимого” золота связана с поверхностью, делает вполне реальным извлечение упорного Au без разрушения структуры минерала, что необходимо учитывать при обогащении руд, в состав которых входят сульфиды, в нашем случае арсенопирит и пирит.

Структурная ФН золота в кристаллах арсенопирита и пирита, несмотря на значительно более низкую концентрацию (см. табл. 8, 9) по сравнению с поверхностной, также исключительно важна. Как было показано ранее, только данные по структурной форме золота в сульфидах могут быть использованы как индикатор активности элемента в гидротермальном растворе. Это делает возможным проводить сравнительные оценки содержаний этого элемента в рудоносных флюидах, формирующих золоторудные месторождения и, как следствие, прогнозировать масштабы оруденения (Таусон и др., 2011, 2014).

Полученные в последнее время экспериментальные и природные данные дают основание предполагать, что “невидимое” золото находится в составе неавтономных фаз в очень тонком поверхностном слое (~100–500 нм) кристаллов арсенопирита и пирита и поглощается неавтономными фазами из гидротермального раствора даже интенсивнее, чем золото, несовместимое, т.е. находящееся в этих минералах в самородной форме. Кроме того, поверхностные неавтономные фазы золота могут восстанавливаться,

образуя на самой поверхности арсенопирита и пирита микронные выделения Au⁰ (Таусон и др., 2011, 2014; Tauson et al., 2018).

Сказанное выше хорошо согласуется с результатами наших предыдущих исследований. Так, в одном из кристаллов арсенопирита Наталкинского месторождения при проведении детальных исследований, по данным ЛА-ИСП-МС, максимальные средние содержания “невидимого” Au (23.6 г/т) были установлены в тонком поверхностном слое — 0–100 нм (Кравцова и др., 2015). Присутствие микро- и тонкодисперсных включений золотин на природной поверхности кристаллов арсенопирита и пирита также было подтверждено данными исследований, выполненных методом сканирующей электронной микроскопии — СЭМ-ЭДС (Кравцова и др., 2020). Наличие таких включений, приуроченных к поверхностному слою и поверхности кристаллов арсенопирита и пирита, подтверждается новыми данными, полученными нами с помощью метода РСМА (см. фиг. 9б, 10д, 11 е, 12 д, е).

То, что наряду с “невидимым” золотом часто на поверхности и в поверхностном слое изученных нами сульфидов развиты микровключения самородного золота, хорошо согласуется с моделью постростовых преобразований наноразмерных неавтономных фаз, приводящих к возникновению нано- и микрочастиц Au⁰ (Таусон и др., 2018). Вероятность существования наноразмерных минеральных и неминеральных форм золота на Наталкинском месторождении очень высокая, хотя бы на том основании, что модели эволюции поверхностных неавтономных фаз в сульфидных минералах предполагают их частичную трансформацию и агрегацию с образованием нано- и микровключений собственных (автономных) фаз микроэлементов. Не исключено существование “невидимого” золота также в виде разнородного комплекса доменов. По данным (Gao et al., 2019), профили глубины, полученные методом ЛА-ИСП-МС при изучении микроэлементов в пирите месторождения золота Хуансянба (Северный Китай), показывают, что “невидимое” золото встречается, кроме твердого раствора, в виде однородно распределенных наночастиц самородного золота, электрума или Au-Ag-Te, а также в виде нано- и субмикронных включений комплекса элементов Au-Cu-Pb-Zn-Ag.

Можно предположить, что размерная зависимость содержания однородно распределенного золота в структуре минерала и приуроченность значительной его части к поверхности

и поверхностному слою кристаллов является общим свойством всех сульфидов рудных месторождений. Структурная и поверхностно-связанная формы, как основные равномерно распределенные ФН, могут быть характерны и для других рудных микроэлементов, например для Ag и платиноидов (Кравцова и др., 2015; Tauson et al., 2019; Kravtsova et al., 2020).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью методов ФХА-ААС, ОМ, РСМА и СВАДМ-ААС детально изучены особенности распределения, уровни концентрирования и форм нахождения тонкодисперсного и “невидимого” золота в арсенопиритах и пиритах золоторудного месторождения Наталкинское (Северо-Восток России). Проведено обобщение полученных данных и сравнение их с данными, имеющимися в опубликованной литературе. Установлено, что на долю тонкодисперсного и “невидимого” золота, большая часть которого заключена в сульфидных минералах, в основном в арсенопирите и пирите, приходится до 20% от всего золота, содержащегося в рудах. Показано, что не только арсенопириты, но и пириты Наталкинского месторождения, являются концентраторами тонкодисперсного и “невидимого” золота.

По данным ФХА-ААС, на Наталкинском месторождении, так же как на большинстве орогенных золоторудных месторождений, где значительная часть тонкодисперсного и “невидимого” золота связана с сульфидами, независимо от метода и анализируемого материала (кристаллы, зерна, мономинеральные пробы), высокозолотосным является арсенопирит, менее золотоносным — пирит. Наиболее высокие концентрации Au (г/т) отмечены в монофракциях арсенопирита — до 1383 в жильных, до 119.1 в прожилково-жильных, до 37.0 в прожилково-вкрапленных рудах и менее высокие в монофракциях пирита — до 158.2, 17.9 и 6.6 соответственно. Отчетливо проявлена тенденция закономерного увеличения концентраций Au в сульфидах от крупных фракций к мелким.

По данным РСМА, основной состав тонкодисперсного золота, включая частицы микронного и субмикронного размера, в изученных нами сульфидах отличается от состава более крупного свободного золота (550–900‰) более высокой пробой (750–990‰) и более однородным составом. При этом на долю высокопробного (860–990‰) тонкодисперсного золота в арсенопирите и пирите приходится до 90% всех

изученных золотин. Установленный уровень концентраций “невидимого” золота в арсенопирите изменяется в интервале 0.15–1.10 мас. %, в пирите — 0.14–1.01 мас. %. Наряду с высокой пробой, тонкодисперсное золото характеризуется крайне бедным составом элементов-примесей. Из примесных элементов в тех же точках локального анализа совместно с золотом часто присутствует только Ag.

Установленный с помощью электронно-зондового микроанализа уровень концентраций неравномерно распределенного “невидимого” золота на отдельных участках кристаллов арсенопирита изменяется в интервале 0.15–1.10 мас. %, пирита — 0.14–1.01 мас. % и, как минимум, указывает на его самородную ФН в виде наноразмерных металлических частиц (Au⁰, AuAg). Полученные результаты и данные, имеющиеся в опубликованной литературе, не противоречат утверждению, что отложение “невидимого” золота в изученных арсенопиритах и пиритах Наталкинского месторождения происходит, в основном, одновременно с образованием этих сульфидов и по времени формирования является более ранним по отношению к свободному золоту.

Во всех золотоносных арсенопиритах отмечен дефицит содержания (среднее, в мас. %) Fe (30.34) и избыток As (49.88). Особенностью золотоносных пиритов является почти постоянное присутствие в них в качестве примеси As до 1.06 мас. %, при сниженном среднем содержании Fe — 45.17 мас. %. Содержание S в обоих сульфидах близко к норме. “Невидимое” Au в пирите и арсенопирите имеет отрицательную корреляцию с Fe и S и положительную корреляцию с As. Установлено, что чем больше дефицит Fe в основном составе арсенопирита и пирита, тем больше его золотоносность. Количество и разнообразие тонкодисперсного золота увеличивается от ранней стадии рудообразования (прожилково-вкрапленные руды) к более поздним стадиям (прожилково-жильные и жильные руды).

С помощью оригинальной аналитической технологии СВАДМ-ААС в арсенопиритах и пиритах изученного месторождения установлены две ФН “невидимого” равномерно распределенного Au — структурная и поверхностно-связанная. Первая — химически связана со структурой кристаллов арсенопирита и пирита, вторая — с его поверхностью. Последняя значительно преобладает и существует в очень тонком поверхностном слое кристалла (~100–500 нм) в виде неавтономной фазы. Причина этого явления состоит

в особенностях механизма роста кристалла и дуализме коэффициента распределения элемента в системе минерал – гидротермальный раствор, который на порядок выше для неавтономной фазы по сравнению с объемом кристалла. Предполагается, что для золотоносных арсенопиритов и пиритов существует единый механизм поглощения примеси, связанный с активной ролью поверхности кристалла и его поверхностных дефектов.

Важность неавтономных фаз золота очевидна не только в теоретическом, но и в практическом отношении. То, что большая часть “невидимого” золота связана с поверхностью, делает вполне реальным извлечение упорного Au без разрушения структуры минерала, что необходимо учитывать при обогащении руд, в состав которых входят сульфиды, в нашем случае арсенопирит и пирит. Структурная форма Au, несмотря на более низкую концентрацию по сравнению с поверхностной, также исключительно важна. Она является надежным индикатором активности этого элемента в рудообразующих флюидах, формирующих золоторудные месторождения, и практически единственным критерием оценки их потенциальной рудоносности.

Информация о минеральных и неминеральных формах золота и в перспективе изучение ФН сопутствующих ему рудных элементов-индикаторов оруденения, важна не только в теоретическом, но и в практическом отношении. С одной стороны, она существенно дополняет сложившиеся представления о вещественном составе золоторудной минерализации, ее особенностях, последовательности происходивших процессов, потенциальной рудоносности флюидов. С другой – может эффективно использоваться в практике поисково-разведочных работ при оценке перспектив выявленной золоторудной минерализации, прогнозе оруденения на глубину, а также при исследовании ее технологических свойств. Это особенно важно при выборе методики обогащения руд с “упорным” Au. Возможность извлечения присутствующего в них “невидимого” Au значительно повышает ценность добываемого сырья, увеличивая тем самым перспективы изученных месторождений.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят Т.М. Пастушкову, И.Ю. Воронову, Л.А. Павлову и В.В. Татаринову за помощь в аналитических исследованиях. Особую признательность хотелось бы выразить всем

геологическим службам ОАО “РиМ” (г. Магадан) за всестороннюю помощь в проведении полевых работ в период с 2008 по 2019 годы.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках исполнения государственного задания по Проекту № 0284-2021-0002 с использованием научного оборудования ЦКП “Изотопно-геохимических исследований” ИГХ СО РАН (г. Иркутск).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Аристов В.В., Григорьева А.В., Савчук Ю.С., Сидорова Н.В., Сидоров В.А. Формы нахождения золота и некоторые типоморфные характеристики самородного золота орогенного месторождения Павлик (Магаданская область) // Геология руд. месторождений. 2021. Т. 63. № 1. С. 3–39.
<https://doi.org/10.31857/S0016777021010020>
- Бортников Н.С., Брызгалов И.А., Кривицкая Н.Н., Прокофьев В.Ю., Викентьева О.В. Майское многоэтапное прожилково-вкрапленное золото-сульфидное месторождение (Чукотка, Россия): минералогия, флюидные включения, стабильные изотопы (О и S), история и условия образования // Геология руд. месторождений. 2004. Т. 46. № 6. С. 475–509.
- Викентьев И.В. Невидимое и микроскопическое золото в пирите: методы исследования и новые данные для колчеданных руд Урала // Геология руд. месторождений. 2015. Т. 57. № 4. С. 267–298.
<https://doi.org/10.7868/S001677701504005X>
- Войцеховский В.Н., Берковский Б.П., Яшуржинская О.А., Чугаев О.А., Никитин М.В. К вопросу о форме нахождения “невидимого” золота в арсенопирите и пирите // Известия вузов. Цветная металлургия. 1975. № 3. С. 60–65.
- Волков А.В., Генкин А.Д., Гончаров В.И. О формах нахождения золота в рудах месторождений Наталкинское и Майское (Северо-Восток России) // Тихоокеанская геология. 2006. Т. 25. № 6. С. 18–29.
- Волков А.В., Мурашов К.Ю., Сидоров А.А. Геохимические особенности руд месторождения золота Наталкинское – крупнейшего на Северо-Востоке России // Докл. РАН. 2016. Т. 466. № 5. С. 574–577.
<https://doi.org/10.7868/S0869565216050236>
- Волков А.В., Сидоров А.А. Невидимое золото // Вестник РАН. 2017. Т. 87. № 1. С. 40–49.
<https://doi.org/10.7868/S0869587317010121>
- Ворошин С.В., Шахтыров В.Г., Тюкова Е.Э., Гапшольд В.В. Геология и генезис Наталкинского золоторудного месторождения // Колыма. 2000. № 2. С. 22–32.

- Генкин А.Д. Золотоносный арсенопирит из золоторудных месторождений: внутреннее строение зерен, состав, механизм роста и состояния золота // Геология руд. месторождений. 1998. Т. 40. № 6. С. 551–557.
- Генкин А.Д., Вагнер И.П., Крылова Т.Л., Цепин А.И. Золотоносный арсенопирит и условия его образования на золоторудных месторождениях Олимпиада и Ведуга (Енисейский хребет, Сибирь) // Геология руд. месторождений. 2002. Т. 44. № 1. С. 59–76.
- Гончаров В.И., Ворошин С.В., Сидоров В.А. Наталкинское золоторудное месторождение. Магадан: СВК-НИИ ДВО РАН, 2002.
- Горячев Н.А., Викентьева О.В., Бортников Н.С., Прокофьев В.Ю., Алпатов В.А., Голуб В.В. Наталкинское золоторудное месторождение мирового класса: распределение РЗЭ, флюидные включения, стабильные изотопы кислорода и условия формирования руд (Северо-Восток России) // Геология руд. месторождений. 2008. Т. 50. № 5. С. 414–444.
- Горячкин Н.И., Чиненов В.А., Хорошилов В.Л. Минералогические характеристики золота, потерянного при переработке руд на месторождении Наталка (Северо-Восток России) // Известия высших учебных заведений. Геология и разведка. 1999. № 5. С. 95–102.
- Григорьев С.А. Генезис и динамика формирования Наталкинское золоторудное месторождения по данным системного анализа геохимического поля // Руды и металлы. 2006. № 3. С. 44–48.
- Ковалев К.Р., Калинин Ю.А., Наумов Е.А., Колесникова М.К., Королюк В.Н. Золотоносность арсенопирита золотосульфидных месторождений Восточного Казахстана // Геология и геофизика. 2011. Т. 52. № 2. С. 225–242.
- Ковальчук Е.В., Тагиров Б.Р., Викентьев И.В., Чарев Д.А., Тюкова Е.Э., Никольский М.С., Борисовский С.Е., Бортников Н.С. “Невидимое” золото в синтетических и природных кристаллах арсенопирита (Воронцовское месторождение, Северный Урал) // Геология руд. месторождений. 2019. Т. 61. № 5. С. 62–83. <https://doi.org/10.31857/S0016-777061562-83>
- Коробушкин И.М. О форме нахождения “тонкодисперсного” золота в пирите и арсенопирите // Докл. АН СССР. 1970. Т. 192. № 5. С. 1121–1122.
- Кравцова Р.Г. Геохимия и условия формирования золото-серебряных рудообразующих систем Северного Приохотья. Новосибирск: Академическое изд-во “Гео”, 2010.
- Кравцова Р.Г., Таусон В.Л., Никитенко Е.М. Формы нахождения золота, платины и палладия в арсенопиритах золоторудного месторождения Наталкинское (Северо-Восток России) // Геохимия. 2015. № 11. С. 991–999. <https://doi.org/10.7868/S0016752515090034>
- Кравцова Р.Г., Таусон В.Л., Горячев Н.А., Макшаков А.С., Арсентьев К.Ю., Липко С.В. Изучение поверхности арсенопирита и пирита золоторудного месторождения Наталкинское (Северо-Восток России) методом сканирующей электронной микроскопии // Геохимия. 2020. Т. 65. № 5. С. 464–472. <https://doi.org/10.31857/S0016752520050040>
- Кравцова Р.Г., Макшаков А.С., Таусон В.Л., Белозерова О.Ю., Татаринов В.В. Формы нахождения золота в рудах и минералах Наталкинское месторождения (Северо-Восток России) // Геодинамика и тектонофизика. 2022. Т. 13. № 2s. 0595. <https://doi.org/10.5800/GT-2022-13-2s-0595>
- Лодейщиков В.В. Технология извлечения золота и серебра из упорных руд. Иркутск: ИРГИРЕДМЕТ, 1999.
- Масленицкий И.Н. О некоторых случаях образования дисперсных выделений золота в сульфидах железа // ДАН СССР. 1944. Т. 45. № 9. С. 405–408.
- Масленицкий И.Н. Дисперсные включения золота в сульфидах железа // Записки Ленинградского горного института. 1948. Т. 17/18. С. 101–115.
- Михайлов Б.К., Седельникова Г.В., Беневольский Б.И., Романчук А.И. Инновационные технологии переработки упорных и бедных руд золота как основа рационального недропользования // Руды и металлы. 2014. № 1. С. 5–8.
- Михалицына Т.И., Соцкая О.Т. Роль черносланцевых толщ в формировании золоторудных месторождений Наталка и Павлик (Яно-Колымский орогенный пояс) // Геология и геофизика. 2020. Т. 61. № 12. С. 1648–1671. <https://doi.org/10.15372/GiG2020149>
- Москвитин С.Г., Москвитина Л.В., Попов В.И. Морфология и характер локализации наноразмерного золота в сульфидах золото-сульфидного месторождения в черносланцевых толщах Северного Верхоянья в Якутии // Цветные металлы. 2023. № 3. С. 13–19. <https://doi.org/10.17580/tsm.2023.03.02>
- Новожилов Ю.И., Гаврилов А.М. Золото-сульфидные месторождения в терригенных углеродистых толщах. М.: ЦНИГРИ, 1999.
- Определение золота в горных породах, рудах и продуктах их переработки экстракционно-атомно-абсорбционным методом с органическими сульфидами. Методика НСАМ № 237-С. Москва: ВИМС, 2016.

- Павлова Л.А., Белозерова О.Ю., Парадина Л.Ф., Суворова Л.Ф. Рентгеноспектральный электронно-зондовый микроанализ природных объектов. Новосибирск: Наука, 2000.
- Сазонов А.М., Кирик С.Д., Сильянов С.А., Баюков О.А., Тишин П.А. Типоморфизм арсенопирита золоторудных месторождений Благодатное и Олимпиада (Енисейский край) // Минералогия. 2016. № 3. С. 53–70.
- Секисов А.Г. Проблема полноты извлечения дисперсного золота из упорных руд // Известия высших учебных заведений. Геология и разведка. 2004. № 1. С. 78–79.
- Сидорова Н.В., Аристов В.В., Григорьева А.В., Сидоров А.А. “Невидимое” золото в пирите и арсенопирите месторождения Павлик (Северо-Восток России) // Докл. РАН. 2020. Т. 495. № 1. С. 26–31.
<https://doi.org/10.31857/S2686739720110134>
- Сидорова Н.В., Волков А.В., Ковальчук Е.В., Минервина Е.А., Левицкая Л.А. “Невидимое” золото и другие элементы-примеси в пирите и арсенопирите вкрапленных руд месторождения Кючус (Республика Саха-Якутия) // Геология руд. месторождений. 2022. Т. 64. № 5. С. 451–461.
<https://doi.org/10.31857/S0016777022040062>
- Скотт С.Д. Использование сфалерита и арсенопирита для оценки температур и активности серы в гидротермальных месторождениях // Физико-химические модели петрогенеза и рудообразования. Новосибирск: Наука, 1984. С. 41–49.
- Таусон В.Л., Липко С.В. Растворимость золота в основных минералах-концентраторах благородного металла // Геология и геофизика. 2020. Т. 61. № 12. С. 1619–1636.
<https://doi.org/10.15372/GiG2020165>
- Таусон В.Л., Лустенберг Э.Е. Количественное определение форм нахождения золота в минералах методом анализа статистических выборок аналитических данных // Геохимия. 2008. № 4. С. 459–464.
- Таусон В.Л., Бессарабова О.И., Кравцова Р.Г., Пастушкова Т.М., Смагунов Н.В. О разделении форм нахождения золота в пиритах путем исследования статистических выборок аналитических данных // Геология и геофизика. 2002. Т. 43. № 1. С. 57–67.
- Таусон В.Л., Кравцова Р.Г., Гребенщикова В.И., Лустенберг Э.Е., Липко С.В. Типохимизм поверхности гидротермального пирита по данным электронной спектроскопии и сканирующей зондовой микроскопии. II. Природный пирит // Геохимия. 2009. № 3. С. 245–258.
- Таусон В.Л., Бабкин Д.Н., Пастушкова Т.М., Краснощекова Т.С., Лустенберг Э.Е., Белозерова О.Ю. Двойственные коэффициенты распределения микроэлементов в системе “минерал – гидротермальный раствор”. I. Аккумуляция золота пиритом // Геохимия. 2011. № 6. С. 595–604.
- Таусон В.Л., Кравцова Р.Г., Смагунов Н.В., Спиридонов А.М., Гребенщикова В.И., Будяк А.Е. Структурное и поверхностно-связанное золото в пиритах месторождений разных генетических типов // Геология и геофизика. 2014. Т. 55. № 2. С. 350–369.
- Таусон В.Л., Липко С.В., Смагунов Н.В., Кравцова Р.Г., Арсентьев К.Ю. Особенности распределения и сегрегации редких элементов-примесей при росте кристаллов рудных минералов в гидротермальных системах: геохимические и минералогические следствия // Геология и геофизика. 2018. Т. 59. № 12. С. 2148–2165.
<https://doi.org/10.15372/GiG20181213>
- Токтар Г., Кауметова Д.С., Койжанова А.К., Магомедов Д.Р., Атанова О.В., Абдылдаев Н.Н. Исследования обогатимости золотосодержащей руды // Отечественная геология. 2022. № 6. С. 86–94.
<https://doi.org/10.47765/0869-7175-2022-10037>
- Тюкова Е.Э., Ворошин С.В. Состав и парагенезисы арсенопирита в месторождениях и вмещающих породах Верхне-Колымского региона (к интерпретации генезиса сульфидных ассоциаций). Магадан: СВКНИИ ДВО РАН, 2007.
- Фридовский В.Ю., Полуфунтикова Л.И., Кудрин М.В. Геохимические и изотопные характеристики вкрапленной сульфидной минерализации орогенных золоторудных месторождений Яно-Колымского металлогенического пояса (Северо-Восток России) // Докл. РАН. Науки о Земле. 2023. Т. 508. № 1. С. 24–31.
<https://doi.org/10.31857/S2686739722601697>
- Чантурия В.А., Федоров А.А., Матвеева Т.Н. Оценка технологических свойств золотосодержащих пиритов и арсенопиритов различных месторождений // Цветные металлы, 2000. № 8. С. 9–12.
- Шевчук С.С., Кузнецов С.К., Сокерина Н.В., Филипов В.Н. Тонкодисперсное золото в сульфидных рудах Манитаньрдского района (Полярный Урал) // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН. 2011. № 9. С. 34–36.
- Шило Н.А., Сахарова М.С., Кривицкая Н.Н., Ряховская С.К., Брызгалов И.А. Минералогические и генетические особенности золотосеребряного оруденения северо-западной части Тихоокеанского обрамления. М.: Наука, 1992.

- Barker S.L.L., Hickey K.A., Cline J.S., Dipple G.M., Kilburn M.R., Vaughan J.R., Longo A.A.* Uncloaking invisible gold: use of NANOSIMS to evaluate gold, trace elements, and sulfur isotopes in pyrite from Carlin-type gold deposits // *Econ. Geol.* 2009. V. 104. № 7. P. 897–904.
<https://doi.org/10.2113/econgeo.104.7.897>
- Boiron M.C., Cathelineau M., Trescases J.J.* Condition of gold bearing arsenopyrite crystallization in the Villeranges basin, Marche-Combrailles shear zone, France: a mineralogical and fluid inclusion study // *Econ. Geol.* 1989. V. 84. № 5. P. 1340–1362.
<https://doi.org/10.2113/gsecongeo.84.5.1340>
- Bürg G.H.* Natur des in den Pyriten nicht sichtbar enthaltenen Goldes // *Zeitschrift für Praktische Geologie.* 1935. J. 43. № 2. P. 17–26. (In German)
- Cabri L.J.* The mineralogy of precious metals: new developments and metallurgical implications // *Can. Mineral.* 1987. V. 25. № 1. P. 1–7.
- Cabri L.J., Chrysosoulis S.L., De Villiers J.P.R., Laflamme J.H.G., Buseck P.R.* The nature of “invisible” gold in arsenopyrite // *Can. Mineral.* 1989. V. 27. № 3. P. 353–362.
- Cardenas-Vera A., MacDonald M., Lentz D.R., Thorne K.G.* Trace Element Characteristics of Pyrite and Arsenopyrite from the Golden Ridge Gold Deposit, New Brunswick, Canada: Implications for Ore Genesis // *Minerals.* 2023. V. 13. № 7. Article 954.
<https://doi.org/10.3390/min13070954>
- Cook N.J., Chrysosoulis S.L.* Concentrations of “invisible gold” in the common sulfides // *Can. Mineral.* 1990. V. 28. № 1. P. 1–16.
- Deditius A.P., Utsunomiya S., Ewing R.C., Kesler S.E.* Nanoscale “liquid” inclusions of As-Fe-S in arsenian pyrite // *Am. Mineral.* 2009. V. 94. № 2–3. P. 391–394.
<https://doi.org/10.2138/am.2009.3116>
- Deol S., Deb M., Large R.R., Gilbert S.* LA-ICPMS and EMPA studies of pyrite, arsenopyrite and loellingite from the Bhukia-Jagpura gold prospect, southern Rajasthan, India: Implications for ore genesis and gold remobilization // *Chem. Geol.* 2012. V. 326–327. P. 72–87.
<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.07.017>
- Ding Z.-P., Sun X.-M., Hu S.-Y., Chen H.-J., Li D.-F., Fu Y., Xu L., Wu Z.-Y., Huang F.* Role of carbonaceous material in gold precipitation for orogenic gold deposits: A case study of the Bangbu gold deposit in southern Tibet, China // *Ore Geol. Rev.* 2023. V. 152. Article 105231.
<https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2022.105231>
- Ehrig K., Ciobanu C.L., Verdugo-Ihl M.R., Dmitrijeva M., Cook N.J., Slattery A.D.* Lifting the cloak of invisibility: gold in pyrite from the Olympic Dam Cu-U-Au-Ag deposit, South Australia // *Am. Mineral.* 2023. V. 108. № 2. P. 259–276.
<https://doi.org/10.2138/am-2022-8395>
- Eremin R.A., Voroshin S.V., Sidorov V.A., Shakhtyrov V.G., Pristavko V.A., Gashtold V.V.* Geology and Genesis of the Natalka Gold Deposit, Northeast Russia // *Int. Geol. Rev.* 1994. V. 36. № 12. P. 1113–1138.
<https://doi.org/10.1080/00206819409465507>
- Finkelshtein A.L., Tatarinov V.V., Finkelstein E.A., Pavlova L.A., Kravtsova R.G.* About the assessment of gold concentrations in tiny inclusions within sulphide mineral matrix: An electron microprobe study // *X-Ray Spectrom.* 2018. V. 47. № 6. P. 423–431.
<https://doi.org/10.1002/xrs.2967>
- Fougerouse D., Reddy S.M., Saxey D.W., Rickard W.D.A., Van Riessen A., Micklethwaite S.* Nanoscale gold clusters in arsenopyrite controlled by growth rate not concentration: Evidence from atom probe microscopy // *Am. Mineral.* 2016. V. 101. № 8. P. 1916–1919.
<https://doi.org/10.2138/am-2016-5781CCBYNCND>
- Gao F.-P., Du Y.-S., Pang Z.-S., Du Y.-L., Xin F.-P., Xie J.-S.* LA-ICP-MS Trace-Element Analysis of Pyrite from the Huanxiangwa Gold Deposit, Xiong’ershan District, China: Implications for Ore Genesis // *Minerals.* 2019. V. 9. № 3. Article 157.
<https://doi.org/10.3390/min9030157>
- Genkin A.D., Bortnikov N.S., Cabri L.J., Wagner F.E., Stanley C.J., Safonov Y.G., McMahon G., Fridle J., Kerrin A.L., Gamyarin G.N.* A multidisciplinary study of invisible gold in arsenopyrite from four mesothermal gold deposits in Siberia, Russian Federation // *Econ. Geology.* 1998. V. 93. № 4. P. 463–487.
<https://doi.org/10.2113/gsecongeo.93.4.463>
- Graham J., Robinson B.W., Walker R.K.* Gold in arsenopyrite. In: *Mineralogy-Petrology Symposium.* Sydney NSW 6–8 Febr. 1989. Parkville, 1989. P. 55–57
- Harris D.C.* The Mineralogy of gold and its relevance to gold recoveries // *Miner. Depos.* 1990. V. 25. Suppl. № 1. P. S3–S7.
<https://doi.org/10.1007/BF00205243>
- Hough R.M., Noble R.R.P., Reich M.* Natural gold nanoparticles // *Ore Geol. Rev.* 2011. V. 42. № 1. P. 55–61.
<https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2011.07.003>
- Ishida M., Romero R., Leisen M., Yasukawa K., Nakamura K., Barra F., Reich M., Kato Ya.* Auriferous pyrite formed by episodic fluid inputs in the Akeshi and Kasuga high-sulfidation deposits, Southern Kyushu, Japan // *Miner. Depos.* 2022. V. 57. № 1. P. 129–145.
<https://doi.org/10.1007/s00126-021-01053-4>

- Jean G.E., Bancroft G.M.* An XPS and SEM study of gold deposition at low temperatures on sulphide mineral surfaces: Concentration of gold by adsorption/reduction // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1985. V. 49. № 4. P. 979–987. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(85\)90312-6](https://doi.org/10.1016/0016-7037(85)90312-6)
- Kersten G., Möller P.* Experimentelle Goldscheidungen an sulfiden: Ref. Vortr. und Poster 67. Jahrestag. Dtsch. Mineralog. Ges.: Berlin, 18–22 Sept. // *Ber. Dtsch. Mineralog. Ges.*, 1989. № 1. P. 92 (In German with English abstract).
- Kovalchuk E.V., Tagirov B.R., Borisovsky S.E., Nickolsky M.S., Tyukova E.E., Sidorova N.V., Komarov V.B., Mezhueva A.A., Prokofiev V.Yu., Vikentyev I.V.* Gold and Arsenic in Pyrite and Marcasite: Hydrothermal Experiment and Implications to Natural Ore-Stage Sulfides // *Minerals*. 2024. V. 14. № 2. Article 170. <https://doi.org/10.3390/min14020170>
- Kravtsova R.G., Tauson V.L., Makshakov A.S., Bryansky N.V., Smagunov N.V.* Platinum Group Elements in Arsenopyrites and Pyrites of the Natalkinskoe Gold Deposit (Northeastern Russia) // *Minerals*. 2020. V. 10. № 4. Article 170. <https://doi.org/10.3390/min10040318>
- Kretschmar U., Scott S.D.* Phase relations involving arsenopyrite in the system Fe–As–S and their application // *Can. Mineral.* 1976. V. 14. № 3. P. 364–386.
- Large R.R., Maslennikov V.V.* Invisible Gold Paragenesis and Geochemistry in Pyrite from Orogenic and Sediment-Hosted Gold Deposits // *Minerals*. 2020. V. 10. № 4. Article 339. <https://doi.org/10.3390/min10040339>
- Liang Y.-Y., Shu L., Ma P.-Y., Zhang C.-X., Ma Y., Khan M., Shen C.-H.* Gold source and ore-forming process of the Linglong gold deposit, Jiaodong gold province, China: Evidence from textures, mineral chemical compositions and sulfur isotopes of pyrite // *Ore Geol. Rev.* 2023. V. 159. Article 105523. P. 1–17. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2023.105523>
- Liu C., Li Y., Cheng Q., Zhao Y.* Atomic Model of Gold Adsorption onto the Pyrite Surface with DFT Study // *Minerals*. 2022. V. 12. № 3. Article 387. <https://doi.org/10.3390/min12030387>
- Liu Y.-H., Xue C.-J., Zhao Y., Zhao X.-B., Chu H.-X., Liu C.-X., Yu L., Wang L., Wu D.-H.* Research on Auriferous Pyrite in Hydrothermal Gold Deposits, China // *Xiandai dizhi = Geoscience*. 2020. V. 34. № 1. P. 1–12. (In Chinese with English abstract) <http://doi.org/10.19657/j.geoscience.1000-8527.2020.01.01>
- Meng L., Zhu S.-Y., Li X.-C., Chen W.T., Xian H.-Y., Gao X.-Y., Zhao T.-P.* Incorporation mechanism of structurally bound gold in pyrite: Insights from an integrated chemical and atomic-scale microstructural study // *Am. Mineral.* 2022. V. 107. № 4. P. 603–613. <https://doi.org/10.2138/am-2021-7812>
- Palenik C.S., Utsunomiya S., Reich M., Kesler S.E., Wang L., Ewing R.C.* “Invisible” gold revealed: Direct imaging of gold nanoparticles in a Carlin-type deposit // *Am. Mineral.* 2004. V. 89. № 10. P. 1359–1366. <https://doi.org/10.2138/am-2004-1002>
- Savva N.E., Kravtsova R.G., Anisimova G.S., Palyanova G.A.* Typomorphism of Native Gold (Geological-Industrial Types of Gold Deposits in the North-East of Russia) // *Minerals*. 2022. V. 12. № 5. Article 561. <https://doi.org/10.3390/min12050561>
- Schwartz G.M.* The host minerals of native gold // *Econ. Geol.* 1944. V. 39. № 6. P. 371–411. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.39.6.371>
- Silyanov S.A., Sazonov A.M., Naumov E.A., Lobastov B.M., Zvyagina Y.A., Artemyev D.A., Nekrasova N.A., Pirajno F.* Mineral paragenesis, formation stages and trace elements in sulfides of the Olympiada gold deposit (Yenisei Ridge, Russia) // *Ore Geol. Rev.* 2022. V. 143. Article 104750. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2022.104750>
- Stillwell F.L., Edwards A.B.* An occurrence of sub-microscopic gold in the Dolphin East Lode, Fiji // *Austral. Inst. Mining and Metallurgy Proceedings*. 1946. № 141. P. 31–46.
- Tauson V.L.* Gold solubility in the common gold-bearing minerals: Experimental evaluation and application to pyrite // *Eur. J. Mineral.* 1999. V. 11. № 6. P. 937–947.
- Tauson V.L., Lipko S.V.* Pyrite as a concentrator of gold in laboratory and natural systems: A surface-related effect. In: *Pyrite: Synthesis, Characterization and Uses* / Eds.: N. Whitley and P.T. Vinsen / Nova Science Publishers, Inc. 2013. Chapter 1. P. 1–40.
- Tauson V.L., Lipko S.V., Smagunov N.V., Kravtsova R.G.* Trace Element Partitioning Dualism under Mineral–Fluid Interaction: Origin and Geochemical Significance // *Minerals*. 2018. V. 8. № 7. Article 282. <https://doi.org/10.3390/min8070282>
- Tauson V., Lipko S., Kravtsova R., Smagunov N., Belozerovala O., Voronova I.* Distribution of “Invisible” Noble Metals between Pyrite and Arsenopyrite Exemplified by Minerals Coexisting in Orogenic Au Deposits of North-Eastern Russia // *Minerals*. 2019. V. 9. № 11. Article 660. <https://doi.org/10.3390/min9110660>

- Vikentyev I., Vikent'eva O., Tyukova E., Nikolsky M., Ivanova J., Sidorova N., Tonkacheev D., Abramova V., Blokov V., Spirina A., Borisova D., Palyanova G. Noble Metal Speciations in Hydrothermal Sulphides // *Minerals*. 2021. V. 11. № 5. Article 488.
https://doi.org/10.3390/min11050488
- Wei D.-T., Zhou T.-F., Xia Y., Fan Y., Xie Z.-J., Liu X.-J., Tan Q.-P., Bai L.-A., Wang F.-Y. Pyrite textural, trace elemental and sulfur isotope signatures of the Badu gold deposit, Youjiang basin (SW China): Implications for ore-fluid source and Au precipitation mechanism // *Ore Geol. Rev.* 2022. V. 149. Article 105083.
https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2022.105083
- Widder A.M., Seward T.M. The adsorption of gold(I) hydrosulphide complexes by iron sulphide surfaces // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2002. V. 66. № 3. P. 383–402.
https://doi.org/10.1016/S0016-7037(01)00791-8
- Wu Y.-F., Evans K.A., Hu S.-Y., Fougereuse D., Zhou M.-F., Fisher L.A., Guagliardo P., Li J.-W. Decoupling of Au and As during rapid pyrite crystallization // *Geology*. 2021. V. 49. № 7. P. 827–831.
https://doi.org/10.1130/G48443.1
- Zhang Z., Yang S., Yi W. Studies of submicro-gold and lattice-gold in some minerals // *J. Central-South Inst. Min. Metal*. 1987. V. 18. P. 355–361.

DISTRIBUTION AND SPECIATION FEATURES OF FINELY DISPERSED AND “INVISIBLE” GOLD IN THE ARSENOPYRITES AND PYRITES OF THE NATALKA DEPOSIT (NORTHEASTERN RUSSIA)

R. G. Kravtsova^{a,*}, A. S. Makshakov^{a,**}, V. L. Tauson^a, O. Yu. Belozerova^a

^aA.P. Vinogradov Institute of Geochemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
1A Favorskiy St., Irkutsk 664033, Russia

*E-mail: krg@igc.irk.ru

**E-mail: artem_m@mail.ru

The distribution and speciation features of finely dispersed and “invisible” gold in the arsenopyrites and pyrites of the Natalka gold deposit (Northeastern Russia) were examined in detail using a “phase” chemical analysis based on atomic absorption spectrometry (PCA-AAS), light microscopy (LM), electron probe microanalysis (EPMA), and atomic absorption spectrometry with analytical data selections for single crystals (AAS-ADSSC). According to the LM and EPMA data, the finely dispersed and invisible forms (<0.01 mm) amount to 20% of total gold quantity, and mostly enclosed in sulfide minerals, mainly arsenopyrite and pyrite. The main composition (fineness) of finely dispersed inclusions often differs from the composition of coarse gold by a greater fineness: 750–990‰ and 550–850‰, respectively. The PCA-AAS showed that arsenopyrites and pyrites of the Natalka deposit are the gold concentrators with the highest concentrations in the monofractions of arsenopyrite – up to 1383 ppm, lesser in the monofractions of pyrite – up to 158.2 ppm. The AAS-ADSSC method revealed two forms of uniformly distributed “invisible” Au corresponding to the chemically bound element in the structure of the mineral, and in the superficial non-autonomous phase (NAP). The superficially bound form dominates over the structural form and presumably exists in a very thin surface layer of the crystal (~100–500 nm). The occurrences of micromineral forms of native gold in sulfide crystals and on their surfaces give evidence of the transformation of NAP resulting in the formation and oriented aggregation of nano-to-micron-sized Au particles. This can point the way to “invisible” Au extraction under ore processing which allows enhancing the quality and value of primary products.

Keywords: Natalka deposit, arsenopyrite, pyrite, finely dispersed gold, “invisible” gold, concentration level, gold species