



# ГЕОЛОГИЯ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Журнал по всем теоретическим и прикладным аспектам  
генезиса рудных месторождений.



НАУКА

— 1727 —

# СОДЕРЖАНИЕ

---

---

Том 67, номер 2, 2025

---

---

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Платино-палладиевое рудопоявление Василюновское – новый тип минерализации в офиолитах Полярного Урала. Сообщение 2. Метаморфизм, <i>РТХ</i> -параметры и источники вещества<br><i>И. В. Викентьев, Е. Э. Тюкова, А. В. Чугаев, И. Д. Соболев, М. А. Якушик, Е. О. Грознова, Ю. Н. Иванова, А. П. Кондрикова, В. Д. Мокрый</i> | 119 |
| “Невидимое” золото и другие элементы-примеси в пирите и арсенопирите вкрапленных руд золоторудного месторождения Майское (Чукотка)<br><i>Н. В. Сидорова, А. В. Волков, Е. Э. Тюкова, Е. Н. Кайгородова, Е. В. Ковальчук, Е. А. Минервина</i>                                                                                  | 144 |
| Особенности распределения и формы нахождения тонкодисперсного и «невидимого» золота в арсенопиритах и пиритах месторождения Наталкинское (Северо-Восток России)<br><i>Р. Г. Кравцова, А. С. Макишаков, В. Л. Таусон, О. Ю. Белозерова</i>                                                                                     | 161 |
| Состав и условия образования сульфидных глобул в пироксенитах Шигирских Сопок (Средний Урал)<br><i>С. В. Прибавкин, Е. В. Пушкарев, А. П. Бирюзова</i>                                                                                                                                                                        | 202 |

---

---

# Contents

---

---

**Vol. 67, No. 2, 2025**

---

---

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Vasilinovskoe platinum-palladium occurrence – a new type of mineralization in the ophiolites of the Polar Urals. Communication 2. Metamorphism, PTX-parameters and sources of matter<br><i>I. V. Vikentyev, E. E. Tyukova, A. V. Chugaev, I. D. Sobolev, M. A. Yakushik, E. O. Groznova, Yu. N. Ivanova, A. P. Kondrikova, V. D. Mokry</i> | 119 |
| “Invisible” gold and other impurity elements in pyrite and arsenopyrite from the Mayskoye deposit (Chukotka)<br><i>N. V. Sidorova, A. V. Volkov, E. E. Tyukova, E. N. Kaigorodova, E. V. Koval’chuk, E. A. Minervina</i>                                                                                                                   | 144 |
| Distribution and speciation features of finely dispersed and “Invisible” gold in arsenopyrite and pyrite of the Natalka Deposit (Northeastern Russia)<br><i>R. G. Kravtsova, A. S. Makshakov, V. L. Tauson, O. Yu. Belozero</i>                                                                                                            | 161 |
| Composition and formation conditions of sulfide globules in pyroxenites of the Shigir Hills, Middle Urals<br><i>S. V. Pribavkin, E. V. Pushkarev, A. P. Biryuzova</i>                                                                                                                                                                      | 202 |

---

---

УДК 553.3

**К 100-летию организации А. Н. Заварицким экспедиции  
по поискам платиноидов на Полярном Урале**

**ПЛАТИНО-ПАЛЛАДИЕВОЕ РУДОПРОЯВЛЕНИЕ ВАСИЛИНОВСКОЕ –  
НОВЫЙ ТИП МИНЕРАЛИЗАЦИИ В ОФИОЛИТАХ ПОЛЯРНОГО  
УРАЛА. СООБЩЕНИЕ 2. МЕТАМОРФИЗМ, РТХ-ПАРАМЕТРЫ  
И ИСТОЧНИКИ ВЕЩЕСТВА<sup>1</sup>**

©2025 г. И. В. Викентьев<sup>а, \*</sup>, Е. Э. Тюкова<sup>а, b</sup>, А. В. Чугаев<sup>а</sup>, И. Д. Соболев<sup>а</sup>, М. А. Якушик<sup>а, c</sup>,  
Е. О. Грознова<sup>а</sup>, Ю. Н. Иванова<sup>а</sup>, А. П. Кондрикова<sup>а</sup>, В. Д. Мокрый<sup>а</sup>

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

<sup>b</sup>Научный геоинформационный центр РАН, Москва, 119019 Россия

<sup>c</sup>Институт экспериментальной минералогии имени академика Д.С. Коржинского,  
ул. Академика Осипяна, 4, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

\*E-mail: viken@igem.ru

Поступила в редакцию 18.06.2024 г.

После доработки 25.09.2024 г.

Принята к публикации 30.10.2024 г.

Для нового благороднометалльного (Pt-Au-Pd) малосульфидного рудопроявления Василюновское, у пос. Харп Ямало-Ненецкого автономного округа, детально изучены вмещающие амфиболизированные габброиды, предположительно относимые к кэршорскому комплексу, который датирован в основном поздним ордовиком. При воздействии процессов метаморфизма, вплоть до появления амфиболитов, в них образовались ряд генераций амфиболов и плагиоклазов, затем по ним развились эпидот, хлорит и некоторые другие. Пиковые РТ-параметры, вероятно, достигали ~6 кбар и ~700 °С; для более позднего парагенезиса – ~4 кбар и ~650 °С, снижаясь до 1 кбар и ~550 °С, таким образом шла декомпрессия. Оценки поздних низкотемпературных преобразований по хлориту находятся в интервале температур 275–100 °С. В этих породах развиты зоны минерализации (от первых см до 50 м, сульфидов 1–3 об. %), где платиноиды представлены выделениями минералов палладия микронного размера – теллуридов (меренскиита, тегагмита, котульскита, сопчеита), антимонидов (стибиопалладинита, садберрита) и арсеноантимонидов (мышьяковистый стибипалладинит, изомертиит), а также иных – мончеита, самородного осмия и некоторых других. Образование парагенезисов благородных металлов связано с позднемагматическими процессами, а также с перераспределением ранней минерализации последующими магматогенными гидротермальными флюидами, вплоть до температуры ~250 °С; давление снижалось от ~0.9–1.3 до ~0.4–0.5 кбар. Изотопный состав серы  $\delta^{34}\text{S}$  (‰) в пирите проявления изменяется от –4.2 до +6.3, в халькопирите от –1.6 до +4.2; в пирите его фланга  $\delta^{34}\text{S} = -2.02 \dots +2.72$ , в халькопирите  $\delta^{34}\text{S} = -1.74 \dots +0.29$ . По Pb-Th-U изотопным параметрам и по изотопному составу серы сульфидов источники изученной малосульфидной минерализации схожи с источниками мантийного типа.

**Ключевые слова:** габбро, амфиболиты, палладий, платина, золото, метаморфизм, флюиды, РТХ-условия, источники рудного вещества, Полярный Урал

DOI: 10.31857/S0016777025020017, EDN: TWMLQL

## ВВЕДЕНИЕ

В осевой части Полярного Урала локализованы вытянутые в юго-западном направлении офиолитовые массивы Рай-Из и Войкаро-Сыньинский,

окаймленные с юго-востока полосой габбро-амфиболитов, которые представляют верхи мантийной последовательности, с переходом к нижней коре (Савельев, Савельева, 1977; Строев и др., 1990; Куренков и др., 2002). Разрез пород

<sup>1</sup> Дополнительные материалы размещены в электронном виде по doi статьи.



офиолитовой ассоциации, вскрытый от подошвы к кровле Войкаро-Сыньинского массива, включает райизско-войкарский дунит-гарцбургитовый комплекс (ультрамафитовые рести-ты,  $V_1$ -Е), кэршорский ультрамафит-мафитовый (дунит-верлит-клинопироксенит-габбровый) комплекс ( $O_3$ ) и лагортаюский комплекс параллельных даек ( $O_3$ ). Юго-восточнее расположены островодужные ордовикско-девонские вулканогенные, осадочно-вулканогенные и осадочные образования, а также отчасти комагматичные им преимущественно девонские габброиды, гранитоиды и монцонитоиды Собского батолита, объединенные в надсубдукционный Войкарский вулcano-плутонический пояс (Язева, Бочкарев, 1984).

На Полярном Урале выявлены единичные являющиеся промышленными и многие остающиеся не оцененными рудные объекты (Основные ..., 2010), в основном тяготеющие к палеозойским островодужным комплексам. Разрабатываются лишь хромиты массива Рай-Из. Завершена разведка двух месторождений — Au-Fe-рудного Новогоднее Монто и крупного золоторудного Петропавловского (Викентьев и др., 2017). Есть перспектива, но пока ограниченная, выявления здесь Pt-Pd месторождений, на что еще век назад, в 1925 г., рассчитывал А.Н. Заварицкий, проводя в районе Рай-Иза поисковые работы (Заварицкий, 1932). Ее поддерживают находки микровключений платиноидов и наличие точек минерализации и отдельных рудопроявлений (Волченко, 1986; Строение ..., 1990; Гурская, Смелова, 2003 и др.).

Элементы платиновой группы (ЭПГ) — ключевой для Урала вид минерального сырья (Золотов и др., 2001). Еще в 1908 г., работая рудничным геологом на Среднем Урале, А.Н. Заварицкий изучил коренные проявления платины и установил 17 новых месторождений (Заварицкий, 1909). Возвращаясь к ним не раз в 1920–1930-х гг., он изложил свои взгляды на генезис этих месторождений (Заварицкий, 1928): платина выделялась в заключительные моменты кристаллизации дунитовой магмы; кристаллизация Pt-минералов началась до окончательного застывания магмы и продолжалась в непосредственно следующий за застыванием период. Важным является выдвинутое им положение, что перенос и отложение платины тесно связаны с летучими компонентами расплава.

Судя по разрозненным сведениям, минералы платиноидов довольно часто встречаются

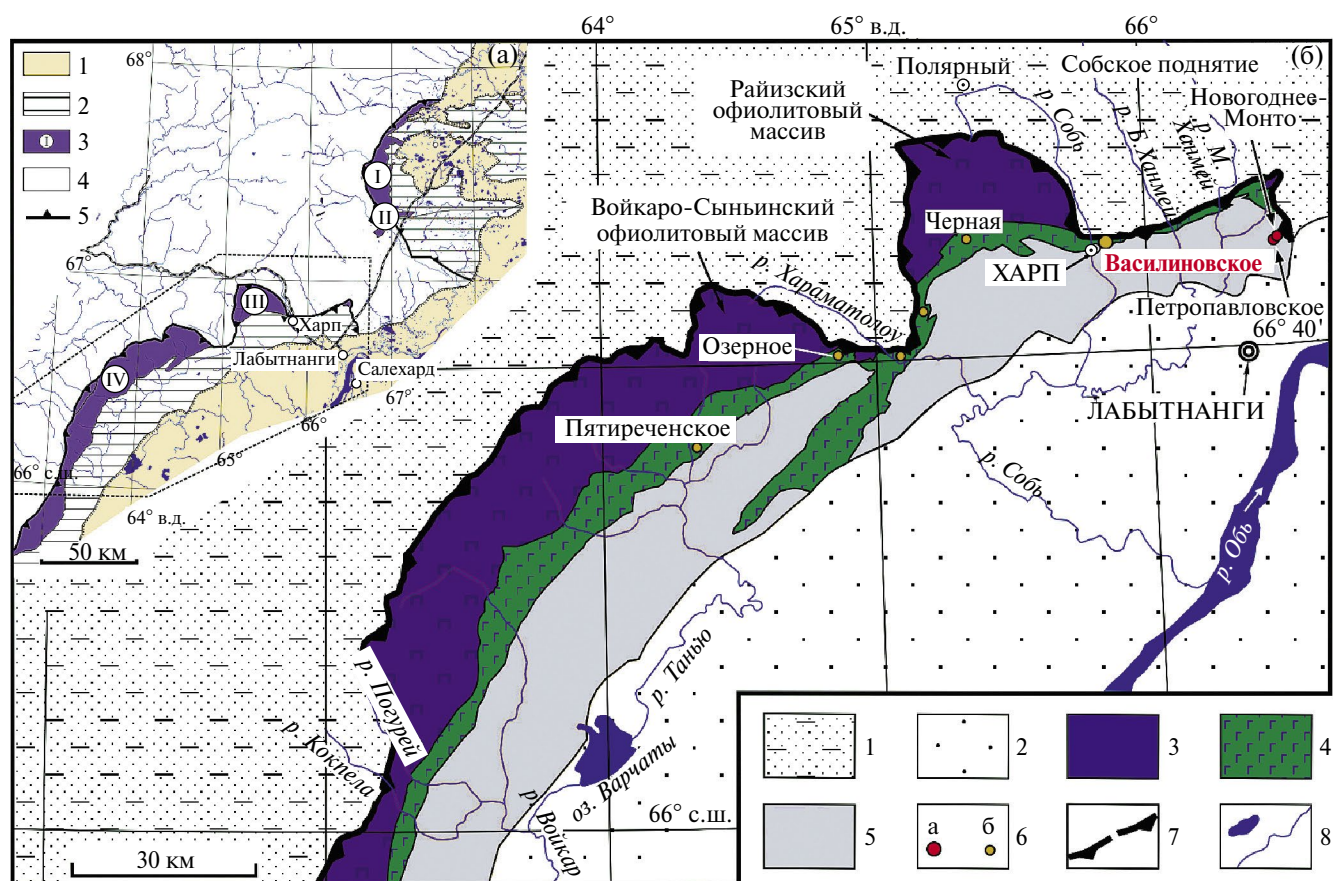
на восточном склоне Полярного Урала, хотя и в выделениях лишь микронного размера, особенно в пироксенитах и габброидах *кэршорского комплекса* (Кузнецов и др., 2004, 2013; Шишкин и др., 2007; Шайбеков и др., 2012 и др.). Образование этого комплекса с юго-востока обрамляют ультрабазитовые массивы (фиг. 1); в его состав входят перемежающиеся дуниты, верлиты, клинопироксениты, габбро, подчиненные им анортозиты, зачастую тектонически нарушенные и метаморфизованные вплоть до амфиболитовой фации (Савельева, 1987; Ремизов, 2004).

На участке Амфиболитовый Василиновского рудопроявления (Приложение S1), лежащего в той же полосе, породы в основном представлены габброидами, которые отнесены на последних геологических картах (Шишкин и др., 2007; Прямоносков и др., 2013; Зылева и др., 2014) к кэршорскому комплексу, хотя их принадлежность только к этому комплексу не бесспорна (Шмелев, Мон, 2013). На рудном поле, в 1.5 км к югу от участка Амфиболитовый, вскрыты карьерами строительного камня габброиды и диоритоиды участка Подгорненский (см. Приложение S1). Этот участок, по сути, южный фланг Василиновского проявления, также несет мало-сульфидную минерализацию (но практически без ЭПГ).

Согласно обобщениям (Викентьев и др., 2023, 2024), породы кэршорского комплекса перспективны для Pt-Pd оруденения; с ними связаны зоны вкрапленности титаномagnetита с подчиненной медно-благороднометальной минерализацией, а концентрации Pd+Pt составляют от десятков мг/т до десятков г/т по единичным пробам (Прямоносков и др., 2013). Значимым является проявление Озерное (см. фиг. 1), близкое месторождениям Среднего Урала — Волковскому и Баронскому (Золотов и др., 2001); проявление изучено (Шишкин и др., 2007; Пыстин и др., 2011; Murzin et al., 2022 и др.), а его ресурсы оценены проходкой траншей и скважин.

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Среди методов исследования мы использовали наземные геологические и геолого-геохимические методы оценки возможного оруденения, а также комплекс лабораторных методов. В Сообщение 2, наряду с материалами прошлых лет, вошли результаты документации новых уступов карьера, пройденных в 2024 г. в карьере строительного камня Амфиболитовый (Василиновское рудопроявление). Отбор



**Фиг. 1.** Положение Васи́линовского рудопроявления в складчато-надвиговой структуре Полярного Урала. Геологическая основа по (Душин, 1997; Шишкин и др., 2007; Зылева и др., 2014), с упрощениями. На врезке (а): 1 – палеоген-четвертичные отложения Западно-Сибирской плиты; 2 – магматические и осадочно-вулканогенные палеозойские образования палеоокеанического сектора; 3 – массивы ультрамафитов: I – Сыум-Кей, II – Харчеруз, III – Рай-Из, IV – Войкаро-Сыны́нский; 4 – рифейско-палеозойские образования палеоконтинентального сектора; 5 – Главная Уральская сutura; точечным контуром показан увеличенный фрагмент. (б) – схема строения Войкарской зоны: 1 – позднекембрийские и палеозойские образования деформированного края Восточно-Европейской платформы; 2 – мезозойско-кайнозойский чехол Западно-Сибирской плиты; 3–5 – образования Войкарской зоны: 3, 4 – предположительно ордовикские метаморфизованные гарцбургиты и дуниты (3), верлиты, клинопироксениты и габброиды (4), 5 – преимущественно ордовикско-девонские магматические и осадочно-вулканогенные образования Войкарского вулcano-плутонического надсубдукционного пояса; 6 – благороднометалльные объекты: месторождения золота (а), Pd-Cu и Pt-Au-Pd рудопроявления (б); 7 – Главная Уральская сutura; 8 – реки, озера.

представительных образцов производился с привязкой по GPS-навигатору.

**Микроскопические исследования.** Изучение рудных и нерудных минералов осуществлялось с помощью методов оптической микроскопии (микроскопы Nikon DS-5Mc-L2, а также Olympus BX51, скомбинированный с многомасштабным анализатором структуры SIAMSACM.1), сопровождалось исследованиями методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгеноспектрального микроанализа (РСМА). Исследование содержаний основных компонентов минералов выполнено на рентгеноспектральном микроанализаторе Jeol JXA-8200.

**Микротермометрические исследования** флюидных включений (ФВ) в кварце проводились на термокриокамере THMSG-600 Linkam с использованием высокоразрешающего длиннофокусного объектива 50× Olympus. Используемая техника позволяет фиксировать фазовые превращения во включениях размером более 5 мкм. Исследования проводились в интервале температур от  $-196$  до  $+600$  °C, с точностью измерений  $\pm 0.2^\circ$  в интервале температур от  $+60$  до  $-60$  °C и  $\pm 1.5...2$  °C за пределами этого интервала. Поправка на давление не вводилась, поэтому приводимые температуры гомогенизации ( $T_{\text{гом}}$ ) соответствуют минимальной температуре

минералообразования. Состав и концентрация растворов изучались методом криометрии. По температуре плавления эвтектики ( $T_{эвт}$ ) определялся солевой состав растворов, было принято, что  $T_{эвт}$  от  $-21.2$  до  $-33.6$  °C соответствует растворам Na-хлоридного состава, растворы с  $T_{эвт}$  от  $-33.6$  до  $-49.8$  °C интерпретировались как растворы Mg-хлоридного состава (Spenser et al., 1990; Devis et al., 1990), а ниже  $-49.8$  °C — растворы, в которых преобладает Ca (Crawford, 1981). Однако измеренные  $T_{эвт}$  растворов практически всех изученных ФВ имеют значения ниже, чем  $T_{эвт}$  химически чистых систем, что обусловлено присутствием в растворах небольших количеств иных катионов — K, Fe, Si и разнообразных рудных компонентов. Поэтому рассматриваемые ниже составы растворов отражают лишь количественно преобладающий в них солевой компонент.

*Pb-Pb изотопные данные* получены с помощью высокоточного метода многоколлекторной масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (MC-ICP-MS) в ИГЕМ РАН согласно методике, описанной в работе (Чернышев и др., 2007). *Изотопный анализ серы* сульфидов выполнен в Центре коллективного пользования многоэлементных и изотопных исследований СО РАН Реутским В.Н. (ИГМ СО РАН). Определения проведены с использованием газового изотопного масс-спектрометра Delta V Advantage в режиме двойного напуска. Процедуру подготовки проб и масс-спектрометрических измерений контролировали набором образцов стандартного изотопного состава серы IAEA-S-1, IAEA-S-2, IAEA-S-3 и NBS-127, а также лабораторных стандартов. Величины  $\delta^{34}\text{S}$  приведены относительно стандарта VCDT, воспроизводимость значений не хуже 0.2‰ (2σ).

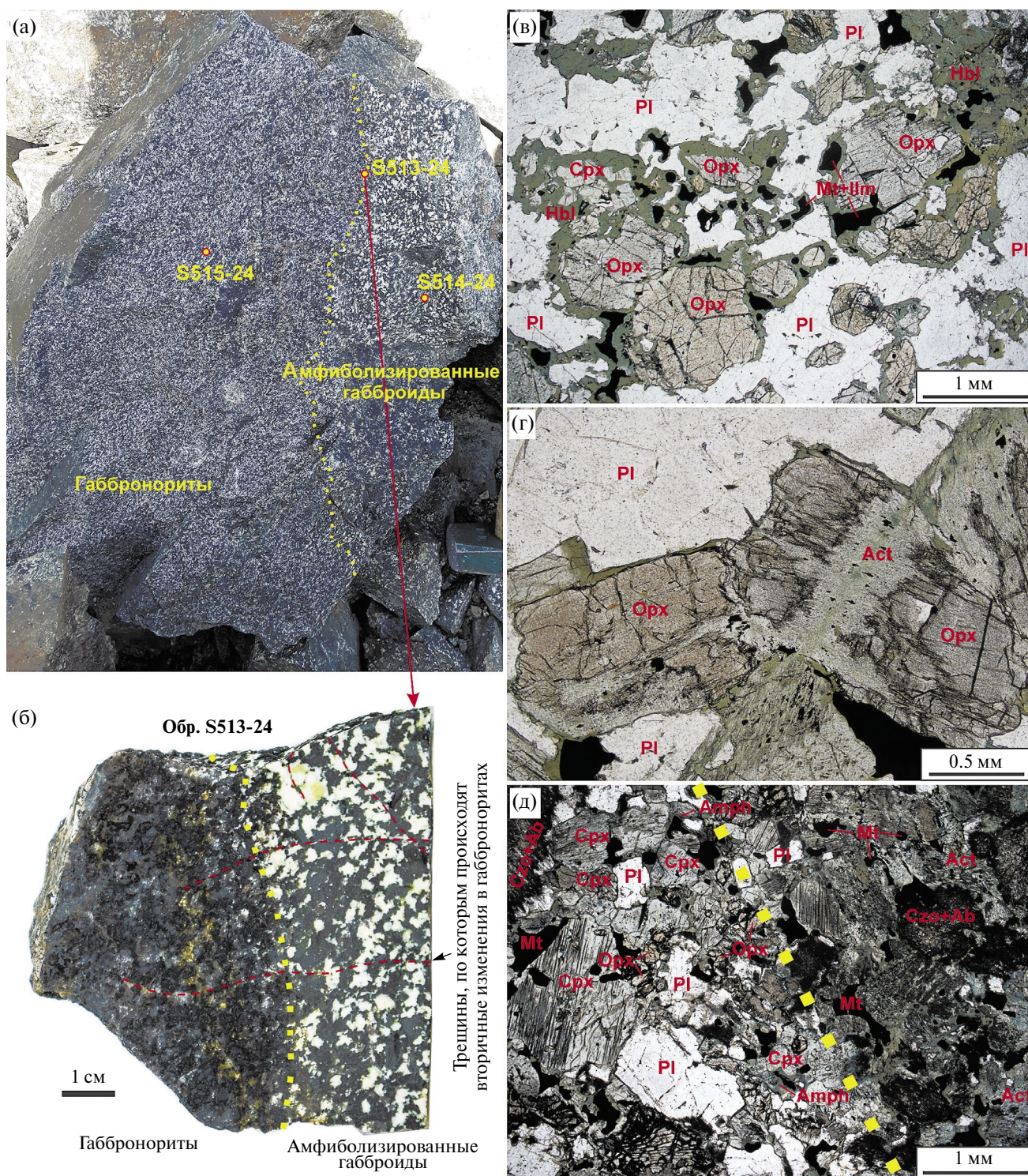
## РУДОВМЕЩАЮЩИЕ ГАББРОИДЫ И ИХ ИЗМЕНЕНИЯ

В рассматриваемом Василиновском рудном поле наиболее широко развиты амфиболитизированные габброиды, в меньшем объеме — пироксениты. После предварительных описаний габброидов (Викентьев и др., 2024) мы вернемся к их характеристике, делая акцент на их метаморфических преобразованиях. В карьере Амфиболитовый (см. Приложение S1, S2) преобладают в различной степени метаморфизованные *амфиболитизированные габброиды* — темно-зеленовато-серые, массивные, такситовые и полосчатые, преимущественно

порфировидные, мелко-среднезернистые, с сочетанием структур — реликтовой габбровой и наложенной лепидогранонематобластовой. Породы сложены роговой обманкой, актинолитом и хлоритом, развивающимися по пироксену (часто встречается в виде реликтов в центральных частях зерен амфибола), а также в различной степени сосюритизированными, эпидотизированными и альбитизированными зернами плагиоклаза, слагающими как вкрапленники, так и основную массу. На некоторых участках габброиды постепенно приобретают более ярко выраженную полосчатую текстуру с характерным чередованием меланократовых (темно-зеленовато-серых) и лейкократовых (светло-серых) разностей. Степень вышеописанных вторичных преобразований при этом нарастает, вплоть до полной перекристаллизации и образования *апогаббровых бластомилонитов (амфиболитов)* — пород с мелкокристаллической нематогранобластовой структурой, которые на рудопроявлении играют подчиненную роль, маркируя области тектонического течения.

Здесь же в карьере Амфиболитовый, в ходе полевых работ 2024 года, в восточной и северной стенках (Приложение S3) нами закартированы практически неизменные участки пород — *габбронориты, содержащие роговую обманку*. В одних случаях переход между габброноритами и метаморфизованными габброидами на макроуровне (в обнажении) резкий и четкий (фиг. 2а, б, д), часто совпадает с пересекающимися системами трещин; на микроуровне (в шлифах) переход к сильно измененным породам происходит на участках шириной лишь 0.5–3 см. В иных случаях актинолитизация и сосюритизация габброноритов нарастает постепенно, на протяжении 0.5–1 м; породы при этом приобретают диррективную (полосчатую) текстуру. Переход от габброноритов к амфиболитизированным габброидам выражен в основном в повышении степени актинолитизации клино- и ортопироксена, замещении тальком ортопироксена и сосюритизации плагиоклаза (см. фиг. 2). Местами в габброноритах отмечаются пересекающиеся системы трещин, выполненные актинолитом, около которых клино- и ортопироксен также актинолитизируются по трещинам спайности (фиг. 2г), но при этом роговая обманка, обретающая зерна клино- и ортопироксена, и плагиоклаз вторичным преобразованиям практически не подвержены.





**Фиг. 2.** Макро- и микрофотографии, демонстрирующие характер перехода неизменных габброноритов в актинолитизированные и сосюритизированные габброиды Au-Pd проявления Василиновское (Амфиболитовый уч-к). а, б — резкий переход габброноритов в актинолитизированные габброиды (а — в стенке карьера, б — в пришлифовке (обр. S513-24)); в — габбронориты содержащие роговую обманку (обр. S515-24); г — в габброноритах две системы трещин, выполненных актинолитом, около которых происходит актинолитизация зерен клино- и ортопироксена по трещинам спайности (обр. S208-21); д — переход от габброноритов к актинолитизированным и сосюритизированным габброидам в шлифе (в левой части фотографии — слабо измененные породы, в правой части — степень вторичных преобразований резко увеличивается) (обр. S513-24). Сокращения: Орх — ортопироксен, Срх — клинопироксен, Hbl — роговая обманка, Pl — плагиоклаз, Act — актинолит, Amph — амфибол, Mt+Ilm — магнетит-ильменитовые агрегаты (продукты распада титаномagnetита), Czo+Ab — альбит-клиноцоизитовые агрегаты по плагиоклазу.



*Петрография метаморфических изменений  
габброидов*

**Амфиболизированные габброиды** проявления **Василиновское** (Амфиболитовый уч-к) — породы, сочетающие в себе реликтовую габбровую порфировидную и неравномернотекстурную мелко-среднезернистую и наложенную лепидонематогранобластовую структуры, массивную или полосчатую текстуры. Породообразующие минералы представлены преимущественно амфиболом, часто с реликтами клинопироксена в центральных частях зерен, сосюритизированным плагиоклазом и магнетит-ильменитовыми агрегатами (продуктом распада титаномagnetита) (до 6 об. %). Соотношение плагиоклаза и амфибола в породах сильно варьирует, образуя сегрегации (“полосы”) с содержанием последнего от 15 до 80 об. %, но преобладающими являются мезократовые разности со слабым преобладанием темноцветных минералов над плагиоклазом. В некоторых шлифах отмечается поздний кварц, представленный ксеноморфными волнисто-гаснущими зернами в виде индивидов в массе и тончайших просечек в трещинах. Содержание кварца в породе обычно не превышает 2 об. %, в отдельных случаях до 10 об. %.

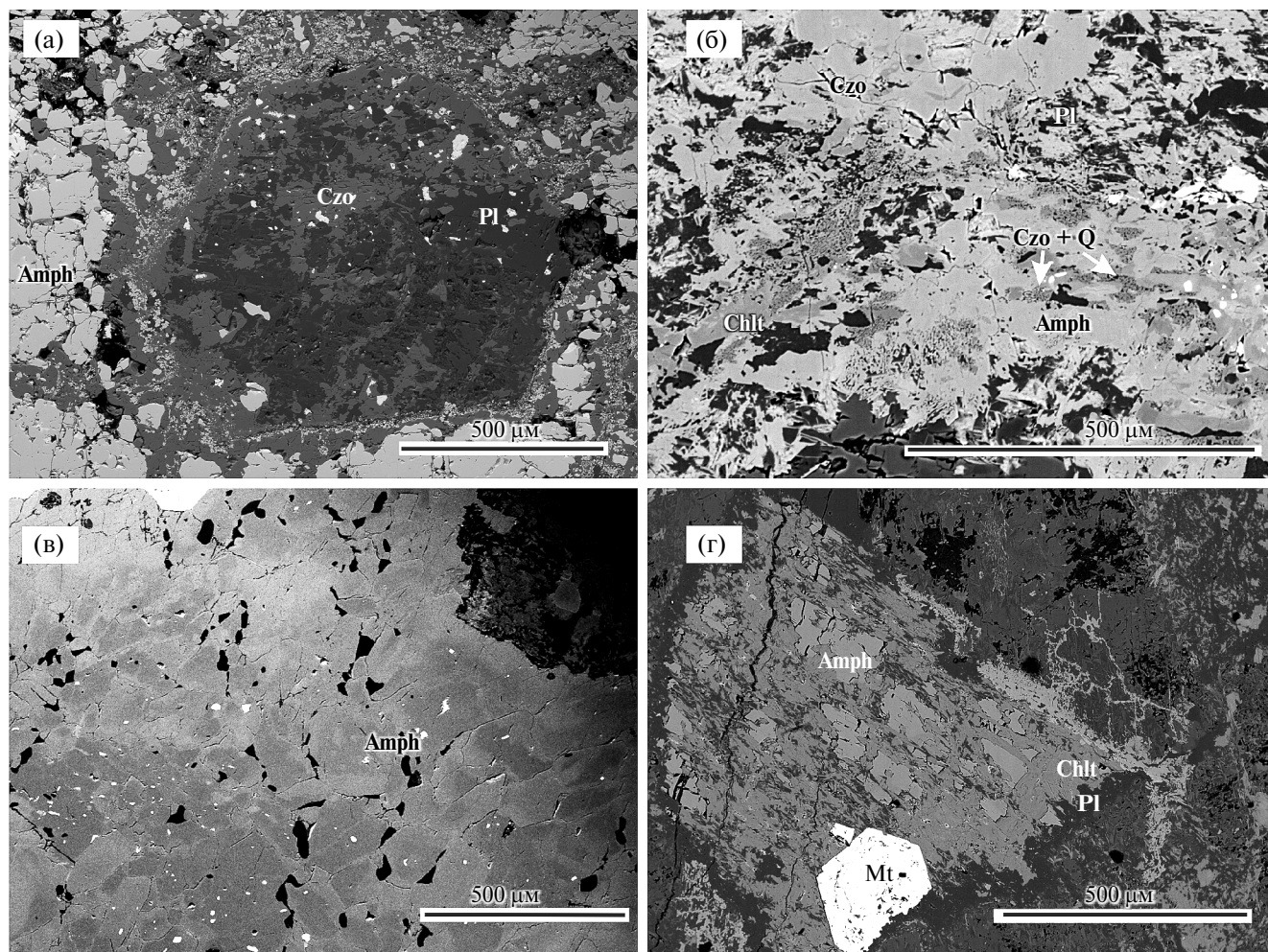
Амфибол замещает кристаллы пироксенов и представлен двумя разновидностями (фиг. 3в): 1) агрегатами зерен с ромбическими сечениями со спайностью в 2-х направлениях (вероятно, паргаситом); 2) сноповидными агрегатами минерала актинолит-тремолитового ряда, которые развиваются по более раннему амфиболу. Амфибол первой генерации в слабо амфиболизированных разностях чаще всего замещает зерна клинопироксена по краям, но также отмечается в клинопироксене в виде равномерно распределенных вкраплений по трещинам спайности; в сильно амфиболизированных разностях он слагает субидiomорфные или идиоморфные зерна размером до 0.5–2 мм, которые часто образуют меланократовые сегрегации. В амфиболах фиксируются вытянутые ксеноморфные участки эпидот-кварцевых сростаний размером до 0.01 мм (фиг. 3б). По трещинам спайности и по краям в амфиболе развиваются хлориты (фиг. 3г), иногда сохраняя реликтовыми только ядра его кристаллов; они иногда образуют прожилки в матриксе породы, формируя субидiomорфные кристаллы размером до 0.5 мм.

Плагиоклаз встречается как в виде реликтовых вкрапленников, размером 2–4 мм, так и в основной массе. Обычно зерна сильно сосюритизированы (замещены преимущественно

минералами эпидот—цоизитового ряда и альбитом) (фиг. 3а); неизменные реликты плагиоклаза с полисинтетическим двойникованием составляют до 5 об. % пород. Поздний кислый плагиоклаз (альбит) формирует коронарные оторочки вокруг зерен амфибола (фиг. 3г).

**Апогаббровые амфиболиты (бластомилониты)** — отличаются от описанных выше амфиболизированных габброидов полностью новообразованной гранонематобластовой мелкокристаллической структурой, которая обусловлена совместным ростом новообразованных зерен амфибола и плагиоклаза.

Метаморфические преобразования в породах участка **Подгорненский** (Приложение S1, S4) проявлены значительно слабее, чем в габброидах карьера Амфиболитовый. Породы здесь более разнообразны и представлены *роговообманковым габбро, диоритами, кварцевыми диоритами и плагиогранодиоритами* с порфировидной габбровой или гипидиоморфнозернистой пойкилоофитовой структурой, массивной или неясно полосчатой текстурой. В редких случаях отмечаются катаклазированные разности диоритов с брекчиевой структурой. В зависимости от состава пород, доли породообразующих минералов сильно варьируют: плагиоклаз (15–60 об. %), роговая обманка (20–70 об. %), биотит (до 1–2 об. %) и кварц (1–20 об. %). Во всех разностях пород присутствуют крупные (длиной 2–12 мм) порфировидные субидiomорфные выделения роговой обманки с большим количеством пойкилитовых вростков (длиной 0.03–0.2 мм) таблитчатого полисинтетически-сдвойникового плагиоклаза (фиг. 4а, б) и ильменит-магнетитовых агрегатов, образующих структуры распада. Крайне редко внутри наиболее крупных зерен роговой обманки встречаются небольшие реликты пироксена. Плагиоклаз представлен небольшими, длиной 1–2 мм субидiomорфными вкрапленниками; более мелкие таблички слагают основную мелкозернистую массу. Вкрапленники плагиоклаза имеют отчетливо-выраженную осцилляторную зональность, которая довольно часто сопровождается интенсивной сосюритизацией (развиваются минералы эпидот—цоизитового ряда и альбит) ядерных или промежуточных зон (фиг. 4а, г); края плагиоклаза в значительно меньшей степени подвержены преобразованиям, иногда по ним развиваются серицит и небольшая альбитовая кайма. В отличие от пород Амфиболитового участка, здесь значительно чаще сохраняются реликты основного плагиоклаза. Также присутствуют зерна биотита (длиной 0.05–2 мм), трассирующие зонки рассеянного



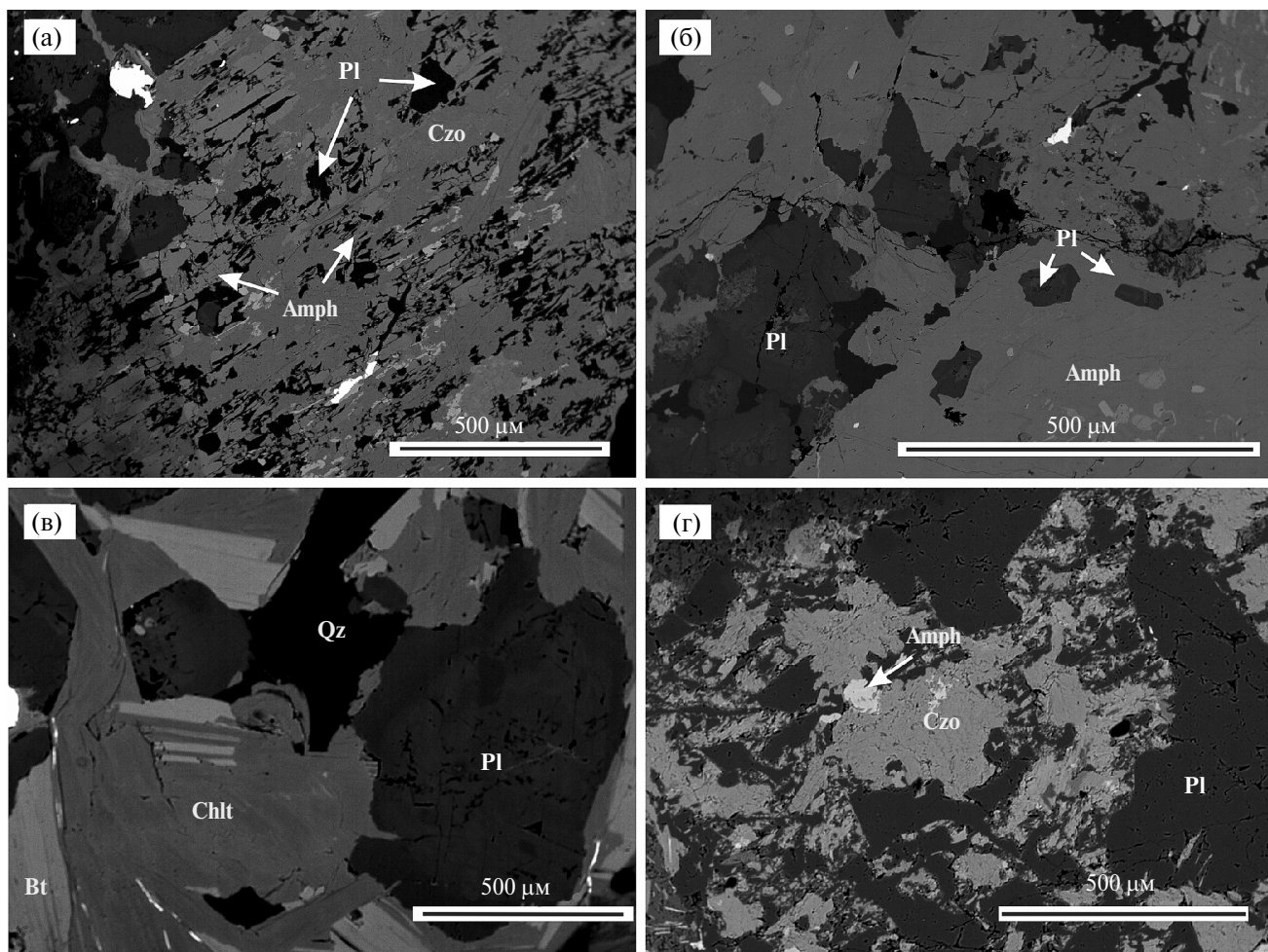
**Фиг. 3.** Взаимоотношения минералов и структурно-текстурные особенности метагабброидов Васи́линовского рудопоявления (участок Амфиболитовый). а – BSE изображение измененного вкрапленника плагиоклаза, который замещается минералом группы эпидота, обр. 22/1379; б – BSE изображение клиноцоизит(?)–кварцевых сростаний, которые развиваются по крупным зернам плагиоклаза, обр. 19/949; в – контрастное BSE изображение химической неоднородности в амфиболе, обр. 22/1379; г – BSE изображение реликтового зерна амфибола, замещающегося хлоритом с коронарным альбитом, обр. 18/475; сокращения (здесь и на фиг. 4): Amph – амфибол, Chlt – хлорит, Czo – клиноцоизит (эпидот), Pl – плагиоклаз, Q – кварц, Bt – биотит, Mt – магнетит.

рассланцевания и катаклаза. В некоторых разностях пород встречаются редкие вкрапленники биотита длиной 3–5 мм с большим количеством пойкилитовых вростков субидiomорфных лейст плагиоклаза. По биотиту часто развивается хлорит (фиг. 4в), иногда он формирует крупные агрегаты, частично замещающие зерна роговой обманки. Кварц занимает подчиненное положение, образуя ксеноморфные зерна с заливообразными очертаниями.

#### *Химический состав породообразующих минералов*

**Амфиболы** в породах участка **Амфиболитовый** рудопоявления Васи́линовское представляют силикаты паргасит-тремолитового ряда. Их

глинозёмистость  $Al/(Al+Mg+Fe+Ti+Mn+Si+Cr)$  варьирует от 0.21 до 0.05, кальциевость  $Ca/(Ca+Na+K)$  – от 0.8 до почти чистых составов тремолит-актинолита, магнезиальность  $Mg/(Mg+Fe)$  возрастает от 0.4 у щелочных составов амфиболов до 0.7 у кальциевых (табл. 1). Концентрация алюминия в тетраэдрической координации колеблется в основном от 1.5 до 0.1, а в октаэдрической позиции – от 0.8 до 0.1, общее содержание алюминия снижается до 0.5 в тетраэдрической и 0.1 в октаэдрической позициях. Такое резкое уменьшение содержания алюминия в тетраэдрической позиции происходит при эволюции составов амфибола с уменьшением доли октаэдрического алюминия совместно



**Фиг. 4.** Взаимоотношения минералов и структурно-текстурные особенности диоритоидов участка Подгорненский. а – BSE изображение фрагмента зерна роговой обманки, по которой развивается клиноцоизит(?) и кислый(?) плагиоклаз, обр. А3-9-19; б – BSE изображение взаимоотношений амфиболов и зерен плагиоклаза, обр. А3-9-19; в – контрастное BSE изображение замещения биотита хлоритом, обр. А3-22; г – BSE изображение зерна плагиоклаза, который замещается клиноцоизитом, обр. А3-22.

**Таблица 1.** Представительные анализы составов амфибола участка Амфиболитовый (мас. %)

| № обр.    | SiO <sub>2</sub> | TiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | FeO <sub>tot</sub> | MnO  | MgO   | CaO   | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O |
|-----------|------------------|------------------|--------------------------------|--------------------|------|-------|-------|-------------------|------------------|
| 19/949*   | 43.66            | 0.98             | 12.28                          | 19.33              | 0.28 | 8.72  | 11.99 | 1.22              | 0.51             |
| 19/805*   | 45.12            | 0.45             | 12.05                          | 18.06              | 0.43 | 9.78  | 11.81 | 1.27              | 0.39             |
| 19/1029*  | 43.60            | 0.63             | 10.96                          | 16.60              | 0.28 | 9.48  | 9.72  | 1.70              | 0.27             |
| 18/475*   | 48.22            | 0.62             | 8.77                           | 14.62              | 0.36 | 12.87 | 11.89 | 1.06              | 0.29             |
| 18/99**   | 46.27            | 1.38             | 8.44                           | 16.00              | 0.33 | 11.64 | 12.10 | 1.12              | 0.45             |
| 18/475**  | 48.69            | 0.52             | 8.58                           | 15.30              | 0.40 | 12.66 | 11.89 | 1.11              | 0.27             |
| 19/949**  | 47.43            | 0.79             | 8.49                           | 19.00              | 0.33 | 9.55  | 12.06 | 0.72              | 0.31             |
| 18/475**  | 48.97            | 0.49             | 7.98                           | 14.39              | 0.43 | 13.32 | 11.86 | 1.08              | 0.26             |
| 19/949**  | 54.49            | 0.05             | 1.48                           | 16.60              | 0.39 | 13.36 | 12.64 | 0.11              | 0.02             |
| 22/1379** | 54.90            | 0.09             | 1.40                           | 11.88              | 0.39 | 16.26 | 12.14 | 0.23              | 0.05             |

\*Центральные зоны зерен амфибола, \*\*краевые зоны зерен амфибола.

с ростом магнезиальности. При снижении температуры снижается активность алюминия, который замещается в тетраэдрической позиции на кремний, а в октаэдрической — на железо и магний; при снижении температуры будет возрастать магнезиальность с падением общего содержания алюминия.

Содержание анортитовой молекулы во вкрапленниках *плаггиоклаза* варьирует в пределах  $\#An = 30–50$  (табл. 2), повышенное содержание в плаггиоклазах калия, вероятно, объясняется развитием вторичных минералов по трещинам. Реакционные коронарные плаггиоклазы попадают в поля составов альбита и олигоклаза с вариациями содержания анортитовой молекулы  $\#An 18–5$ .

*Эпидоты* образуют твердый раствор между эпидотом и цоизитом, содержание железа может

достигать  $Fe_2O_3 \sim 14$  мас. % (табл. 3). Вторичные эпидоты, развивающиеся по вкрапленникам плаггиоклаза, характеризуются зональным строением: ядра существенно более глиноземистые ( $C_{Al_2O_3} = 31–33$  мас. %), чем краевые зоны ( $C_{Al_2O_3}$  до 24 мас. %). Эпидот из эпидот-кварцевых сростаний, которые развиваются по амфиболу, показывает меньшие вариации состава, и его зерна в среднем наименее глиноземистые (вариации  $C_{Al_2O_3} = 23–25$  мас. %).

*Хлориты* представлены рядом клинохлор-шамозит. Железистость хлоритов варьирует в широком диапазоне:  $X_{Fe} = 0.65–0.38$  (табл. 4). Крупные зерна хлорита, формирующие прожилки, как правило, более железистые, чем хлорит, который развивается по микротрещинам. Вариации глиноземистости  $Al/(Al+Si)$  хлоритов

**Таблица 2.** Представительные анализы составов плаггиоклаза участка Амфиболитовый (мас. %)

| № обр.    | SiO <sub>2</sub> | TiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | FeO <sub>tot</sub> | MnO  | MgO  | CaO  | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | #An |
|-----------|------------------|------------------|--------------------------------|--------------------|------|------|------|-------------------|------------------|-----|
| 18/475*   | 67.62            | 0.01             | 21.34                          | 0.66               | 0.05 | 0.44 | 0.91 | 10.68             | 0.04             | 4   |
| 22/1379*  | 63.08            | 0.01             | 20.42                          | 0.18               | 0.00 | 0.02 | 2.64 | 9.94              | 0.04             | 13  |
| 18/475**  | 77.77            | 0.21             | 14.43                          | 0.65               | 0.00 | 0.34 | 0.30 | 7.52              | 0.03             | 2   |
| 18/91**   | 58.92            | 0.00             | 25.76                          | 0.49               | 0.00 | 0.02 | 7.72 | 7.24              | 0.10             | 37  |
| То же     | 58.31            | 0.00             | 26.35                          | 0.23               | 0.05 | 0.00 | 8.19 | 7.21              | 0.07             | 38  |
| 19/805**  | 58.96            | 0.01             | 27.38                          | 0.08               | 0.00 | 0.01 | 7.53 | 7.19              | 0.08             | 36  |
| то же     | 58.61            | 0.02             | 27.74                          | 0.04               | 0.00 | 0.01 | 8.06 | 6.91              | 0.06             | 39  |
| 19/1029** | 56.54            | 0.04             | 27.58                          | 0.22               | 0.00 | 0.00 | 9.81 | 5.98              | 0.03             | 47  |
| То же     | 57.11            | 0.00             | 27.07                          | 0.27               | 0.00 | 0.01 | 9.50 | 5.77              | 0.05             | 47  |

\*Краевые зоны зерен плаггиоклазов, \*\*центральные зоны зерен плаггиоклазов.

**Таблица 3.** Представительные анализы клиноцоизита участка Амфиболитовый (мас. %)

| № обр.   | SiO <sub>2</sub> | TiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | FeO <sub>tot</sub> | MnO  | MgO  | CaO   | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O |
|----------|------------------|------------------|--------------------------------|--------------------|------|------|-------|-------------------|------------------|
| 22/1379  | 38.81            | 0.00             | 33.01                          | 0.32               | 0.00 | 0.01 | 24.70 | 0.16              | 0.02             |
| То же    | 38.74            | 0.00             | 31.34                          | 2.11               | 0.03 | 0.00 | 24.62 | 0.09              | 0.01             |
| >>       | 38.75            | 0.03             | 32.60                          | 0.44               | 0.00 | 0.00 | 24.45 | 0.41              | 0.01             |
| 19/949   | 39.69            | 0.07             | 28.31                          | 8.20               | 0.15 | 0.07 | 23.54 | 0.01              | 0.00             |
| 18/91    | 38.56            | 0.06             | 26.56                          | 10.08              | 0.15 | 0.04 | 23.45 | 0.04              | 0.00             |
| 19/949   | 38.78            | 0.07             | 23.07                          | 14.13              | 0.08 | 0.01 | 23.39 | 0.02              | 0.00             |
| То же    | 39.08            | 0.01             | 23.23                          | 13.87              | 0.08 | 0.03 | 23.12 | 0.05              | 0.01             |
| >>       | 39.52            | 0.07             | 25.34                          | 11.90              | 0.12 | 0.04 | 23.10 | 0.03              | 0.11             |
| 18/475   | 39.29            | 0.03             | 25.55                          | 11.26              | 0.13 | 0.00 | 23.07 | 0.05              | 0.18             |
| 22/134.3 | 38.82            | 0.01             | 29.07                          | 7.92               | 0.31 | 0.17 | 23.05 | 0.03              | 0.01             |
| 18/91    | 41.68            | 0.10             | 24.49                          | 10.49              | 0.06 | 0.30 | 21.66 | 0.00              | 0.01             |



составляют 0.35–0.51. Содержания кремния варьируют от 5.3 до 6.9 формульных единиц.

Составы *амфибола* участка **Подгорненский** представляют силикаты паргасит-чермакитового ряда, и здесь его зерна являются более гомогенными по сравнению с участком Амфиболитовый. Глинозёмистость  $Al/(Al+Mg+Fe+Ti+Mn+Si+Cr)$  варьирует от 0.21 до 0.19, кальциевость  $Ca/(Ca+Na+K)$  – от 0.81 до 0.79, магнизиальность  $Mg/(Mg+Fe)$  в среднем составляет 0.5 (табл. 5). Содержание алюминия в тетраэдрической координации для большинства анализов варьирует от 1.35 до 1.25, а в октаэдрической позиции – от 0.5 до 0.65 (см. фиг. 5б). Судя по дискриминационным диаграммам, амфиболы из изученных нами пород обоих участков имеют несколько иные петрохимические характеристики, чем описано в работе (Рахимов, Савельев, 2023) – из габброидов кэршорского комплекса г. Черной,

опробованных на контакте с пироксенитами непосредственно к югу от массива Рай-Из.

На диаграмме в координатах  $Si-Ca+Na+K$  изученные амфиболы из рудопроявления Василюновское располагаются вблизи линии разделения на магматические и метаморфические составы, а на диаграмме в координатах  $Al^{VI}-Al^{IV}$  они в основном попадают в область низкобарических метаморфических амфиболов и лишь отчасти – их магматических и высокобарических метаморфических составов. По сравнению с полем упомянутых выше составов амфиболов в габбро г. Черной, они демонстрируют несколько иной тренд, образуя непересекающиеся между собой поля значений (фиг. 5). Это может указывать на различия в их происхождении и *PTX*-условиях кристаллизации.

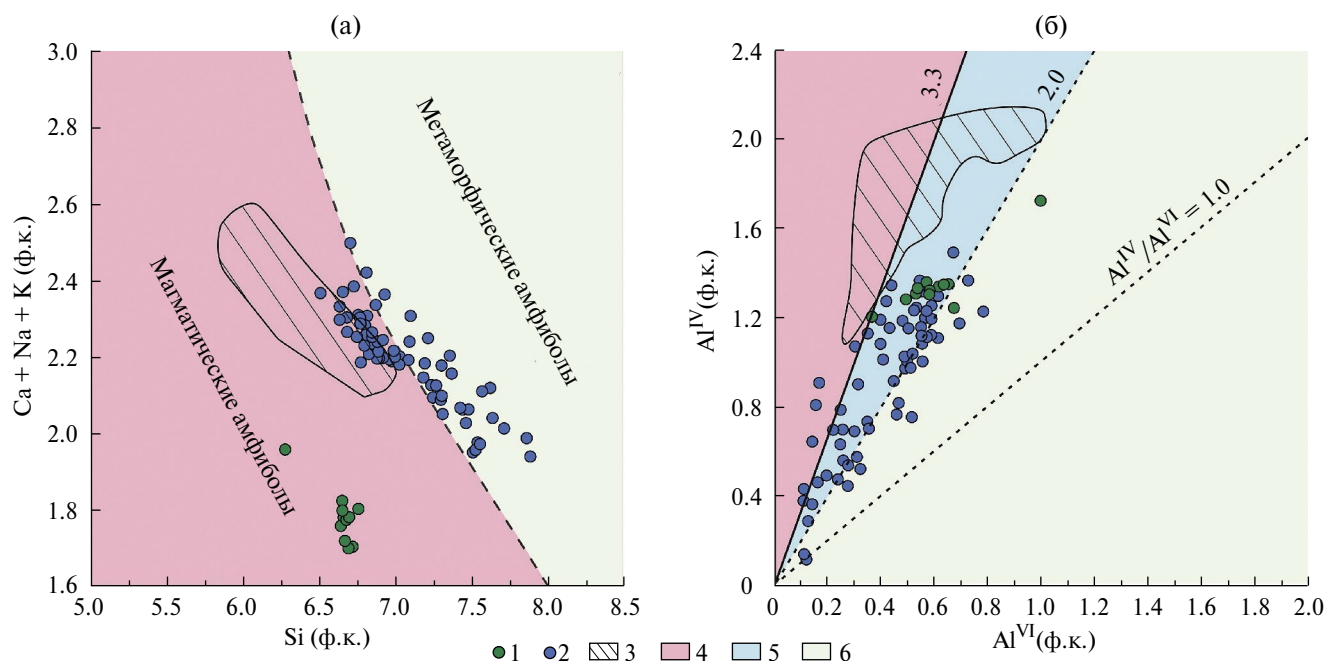
Содержание анортитовой молекулы в реликтовых *плаггиоклазах* участка Подгорненский

**Таблица 4.** Представительные анализы составов хлорита участка Амфиболитовый (мас. %)

| № обр. | SiO <sub>2</sub> | TiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | FeO <sub>tot</sub> | MnO  | MgO   | CaO  | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O |
|--------|------------------|------------------|--------------------------------|--------------------|------|-------|------|-------------------|------------------|
| 18/475 | 26.53            | 0.03             | 22.30                          | 25.14              | 0.32 | 14.30 | 0.06 | 0.12              | 0.01             |
| То же  | 25.75            | 0.01             | 22.40                          | 25.72              | 0.25 | 13.79 | 0.07 | 0.01              | 0.01             |
| >>     | 25.35            | 0.00             | 22.61                          | 25.89              | 0.35 | 14.25 | 0.04 | 0.03              | 0.01             |
| >>     | 29.51            | 0.06             | 20.08                          | 23.11              | 0.28 | 16.45 | 0.03 | 0.03              | 0.01             |
| 19/805 | 26.92            | 0.08             | 21.93                          | 24.87              | 0.35 | 15.32 | 0.09 | 0.00              | 0.00             |
| То же  | 26.87            | 0.14             | 22.44                          | 23.83              | 0.37 | 15.78 | 0.05 | 0.00              | 0.00             |
| >>     | 26.75            | 0.05             | 20.85                          | 25.10              | 0.32 | 15.52 | 0.06 | 0.01              | 0.00             |
| 19/949 | 25.68            | 0.01             | 22.42                          | 30.52              | 0.45 | 11.34 | 0.04 | 0.01              | 0.01             |
| То же  | 25.64            | 0.05             | 22.17                          | 29.62              | 0.42 | 12.07 | 0.10 | 0.03              | 0.01             |
| >>     | 25.58            | 0.02             | 21.62                          | 32.96              | 0.52 | 10.02 | 0.01 | 0.00              | 0.00             |

**Таблица 5.** Представительные анализы составов амфибола участка Подгорненский

| № обр.  | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | TiO <sub>2</sub> | FeO <sub>tot</sub> | MnO  | MgO   | CaO   | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O |
|---------|------------------|--------------------------------|------------------|--------------------|------|-------|-------|-------------------|------------------|
| A3-9-19 | 44.56            | 10.36                          | 0.75             | 18.29              | 0.80 | 10.61 | 10.56 | 1.25              | 0.37             |
| То же   | 44.00            | 10.82                          | 0.71             | 17.70              | 0.71 | 10.54 | 10.87 | 1.13              | 0.46             |
| >>      | 44.19            | 10.48                          | 0.71             | 18.32              | 0.68 | 10.51 | 10.63 | 1.27              | 0.37             |
| >>      | 44.31            | 10.70                          | 0.69             | 17.68              | 0.67 | 10.33 | 10.98 | 1.25              | 0.42             |
| >>      | 44.20            | 10.53                          | 0.66             | 17.77              | 0.83 | 10.15 | 10.97 | 1.13              | 0.37             |
| >>      | 44.37            | 11.31                          | 0.56             | 17.39              | 0.77 | 10.04 | 11.35 | 1.32              | 0.38             |
| >>      | 44.19            | 11.15                          | 0.58             | 18.02              | 0.72 | 9.92  | 11.14 | 1.17              | 0.36             |
| >>      | 44.42            | 10.67                          | 0.74             | 17.71              | 0.64 | 9.29  | 11.05 | 1.10              | 0.41             |
| A3-22   | 40.88            | 15.00                          | 0.21             | 24.12              | 0.32 | 4.39  | 11.89 | 0.93              | 0.84             |



**Фиг. 5.** Дискриминационные диаграммы для Са-амфиболов из габброидов и диоритоидов Василиновского рудопроявления: (а) Si–Ca+Na+K в ф.к., на основе (Czamanske, Wones, 1973 и Leake, 1971); (б)  $Al^{IV}$ – $Al^{VI}$  в ф.к., на основе (Fleet, Barnett, 1978); (б) цифрами у соответствующих пунктирных линий показаны граничные значения отношения  $Al^{IV}/Al^{VI}$ : области метаморфической роговой обманки низкого давления отвечает  $Al^{IV}/Al^{VI} > 2.0$ , а области метаморфической роговой обманки высокого давления –  $Al^{IV}/Al^{VI} < 2.0$ .

1, 2 – данные авторов для диоритоидов участка Подгорненский (1) и габброидов участка Амфиболитовый (2); 3 – данные для габбро кэршорского комплекса из южных отрогов массива Рай-Из (Рахимов, Савельев, 2023); ф.к. – формульные коэффициенты; 4–6 – составы амфиболов, образованных в результате магматических (4) и метаморфических (5, 6) процессов, на рисунке (б) расчлененных на низко- и высокоградные соответственно.

варьирует в пределах  $\#An = 70–80$  в ядрах, уменьшаясь до  $\#An = 55–40$  в краевых зонах (табл. 6); повышенное содержание калия, вероятно, объясняется развитием вторичных минералов по трещинам. Реакционные плагиоклазы, которые образуют сростания с эпидотом,

попадают в поле составов альбита с вариациями содержания анортитовой молекулы  $\#An$  4–5.

Эпидоты образуют твердый раствор между эпидотом и цоизитом, содержание железа может достигать  $Fe_2O_3$  12.65 мас. % (табл. 7). Вторичные эпидоты, развивающиеся по ядрам реликтовых

**Таблица 6.** Представительные анализы составов плагиоклаза участка Подгорненский

| № обр.     | SiO <sub>2</sub> | TiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | FeO <sub>tot</sub> | MnO  | MgO  | CaO   | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | #An |
|------------|------------------|------------------|--------------------------------|--------------------|------|------|-------|-------------------|------------------|-----|
| A3-9-19*   | 68.07            | 0.00             | 19.08                          | 0.04               | 0.01 | 0.00 | 0.53  | 11.21             | 0.06             | 3   |
| То же      | 67.26            | 0.01             | 19.81                          | 0.30               | 0.03 | 0.08 | 0.41  | 10.54             | 0.68             | 2   |
| A3-22*     | 58.69            | 0.02             | 26.11                          | 0.19               | 0.01 | 0.04 | 7.30  | 5.85              | 1.21             | 38  |
| A3-9-19**  | 54.58            | 0.01             | 27.90                          | 0.23               | 0.04 | 0.00 | 11.10 | 5.26              | 0.05             | 50  |
| A3-22**    | 55.08            | 0.00             | 27.73                          | 0.08               | 0.02 | 0.00 | 11.45 | 5.10              | 0.04             | 55  |
| A3-22***   | 53.76            | 0.00             | 28.80                          | 0.06               | 0.02 | 0.01 | 12.59 | 4.34              | 0.04             | 66  |
| A3-9-19*** | 50.42            | 0.00             | 30.27                          | 0.19               | 0.00 | 0.00 | 13.72 | 3.81              | 0.03             | 71  |

\*Краевые зоны зерен плагиоклаза, \*\*промежуточные зоны зерен плагиоклаза, \*\*\*центральные участки зерен плагиоклаза.

плагиоклазов, существенно более глиноземистые (содержание  $\text{Al}_2\text{O}_3$  23–27 мас. %), чем эпидот из эпидот-плагиоклазовых сростаний, где этот минерал имеет меньшие вариации состава, и его зерна в среднем менее глиноземистые (вариации содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$  24–27 мас. %). *Биотит* в изученных образцах характеризуется вариацией магнезиальности ( $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Fe})$ ) 0.29–0.4. Вариации содержания  $\text{TiO}_2$  составляют 1.9–2.6 мас. % (табл. 8). *Хлориты* участка

Подгорненский представлены рядом клинохлор-шамозит (табл. 9). Железистость хлоритов варьирует в меньшем диапазоне, чем в амфиболитах участка Амфиболитовый:  $X_{\text{Fe}} = 0.53\text{--}0.41$ . Крупные зерна хлорита, которые формируют прожилки – как правило, более железистые, чем хлориты, которые развиваются по биотиту. Вариации глиноземистости  $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Si})$  хлорита составляют 0.43–0.49. Содержания кремния варьируют от 5.3 до 6.1 формульных единиц.

**Таблица 7.** Представительные анализы составов клиноцоизита участка Подгорненский

| № обр.  | $\text{SiO}_2$ | $\text{TiO}_2$ | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{FeO}_{\text{tot}}$ | $\text{MnO}$ | $\text{MgO}$ | $\text{CaO}$ | $\text{Na}_2\text{O}$ | $\text{K}_2\text{O}$ |
|---------|----------------|----------------|-------------------------|---------------------------|--------------|--------------|--------------|-----------------------|----------------------|
| A3-22   | 43.02          | 0.02           | 27.99                   | 2.92                      | 0.13         | 0.03         | 22.24        | 1.97                  | 0.01                 |
| A3-9-19 | 38.26          | 0.06           | 24.52                   | 10.37                     | 0.18         | 0.03         | 23.57        | 0.01                  | 0.00                 |
| То же   | 38.21          | 0.04           | 24.65                   | 9.80                      | 0.10         | 0.03         | 23.82        | 0.04                  | 0.00                 |
| >>      | 41.84          | 0.11           | 26.85                   | 5.59                      | 0.10         | 0.02         | 22.02        | 1.79                  | 0.02                 |
| >>      | 39.62          | 0.14           | 23.76                   | 10.97                     | 0.28         | 0.01         | 23.39        | 0.00                  | 0.00                 |
| >>      | 40.09          | 0.04           | 26.59                   | 5.90                      | 0.06         | 0.01         | 24.04        | 0.95                  | 0.01                 |
| A3-22   | 38.11          | 0.31           | 23.80                   | 10.76                     | 0.28         | 0.00         | 23.42        | 0.01                  | 0.00                 |
| То же   | 39.64          | 0.10           | 26.52                   | 7.15                      | 0.06         | 0.00         | 23.37        | 0.48                  | 0.00                 |
| A3-9-19 | 37.50          | 0.03           | 22.46                   | 12.65                     | 0.07         | 0.00         | 23.53        | 0.06                  | 0.01                 |

**Таблица 8.** Представительные анализы составов биотита участка Подгорненский

| № обр.  | $\text{SiO}_2$ | $\text{TiO}_2$ | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{FeO}_{\text{tot}}$ | $\text{MnO}$ | $\text{MgO}$ | $\text{CaO}$ | $\text{Na}_2\text{O}$ | $\text{K}_2\text{O}$ |
|---------|----------------|----------------|-------------------------|---------------------------|--------------|--------------|--------------|-----------------------|----------------------|
| A3-9-19 | 36.66          | 2.63           | 16.22                   | 18.12                     | 0.21         | 11.77        | 0.00         | 0.14                  | 9.86                 |
| То же   | 36.96          | 2.61           | 16.21                   | 17.42                     | 0.24         | 12.00        | 0.00         | 0.09                  | 9.82                 |
| >>      | 36.52          | 2.51           | 16.11                   | 19.54                     | 0.19         | 10.84        | 0.00         | 0.08                  | 9.81                 |
| >>      | 35.47          | 2.34           | 16.46                   | 21.25                     | 0.22         | 8.70         | 0.00         | 0.02                  | 9.80                 |
| A3-22   | 38.28          | 1.98           | 16.35                   | 19.55                     | 0.22         | 10.98        | 0.03         | 0.12                  | 9.44                 |
| То же   | 38.32          | 1.96           | 15.93                   | 19.02                     | 0.20         | 10.67        | 0.08         | 0.10                  | 9.33                 |

**Таблица 9.** Представительные анализы составов хлорита участка Подгорненский

| № обр.  | $\text{SiO}_2$ | $\text{TiO}_2$ | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{FeO}_{\text{tot}}$ | $\text{MnO}$ | $\text{MgO}$ | $\text{CaO}$ | $\text{Na}_2\text{O}$ | $\text{K}_2\text{O}$ |
|---------|----------------|----------------|-------------------------|---------------------------|--------------|--------------|--------------|-----------------------|----------------------|
| A3-9-19 | 25.51          | 0.10           | 20.30                   | 27.00                     | 0.42         | 13.97        | 0.02         | 0.01                  | 0.01                 |
| То же   | 26.06          | 0.13           | 19.86                   | 26.52                     | 0.60         | 14.23        | 0.02         | 0.04                  | 0.02                 |
| >>      | 25.49          | 0.06           | 20.09                   | 27.39                     | 0.56         | 13.85        | 0.01         | 0.02                  | 0.01                 |
| A3-22   | 25.75          | 0.14           | 21.01                   | 23.87                     | 0.51         | 16.12        | 0.02         | 0.00                  | 0.09                 |
| То же   | 25.77          | 0.08           | 21.41                   | 23.29                     | 0.44         | 16.55        | 0.03         | 0.00                  | 0.00                 |
| A3-9-19 | 25.61          | 0.05           | 20.55                   | 27.37                     | 0.58         | 13.43        | 0.03         | 0.04                  | 0.01                 |
| То же   | 25.17          | 0.13           | 20.66                   | 27.60                     | 0.47         | 13.54        | 0.02         | 0.00                  | 0.11                 |
| A3-22   | 26.11          | 0.08           | 21.21                   | 22.86                     | 0.44         | 17.01        | 0.00         | 0.00                  | 0.00                 |

## ТЕРМОБАРОМЕТРИЯ ПРОЦЕССОВ МЕТАМОРФИЗМА И ИХ ЭВОЛЮЦИЯ

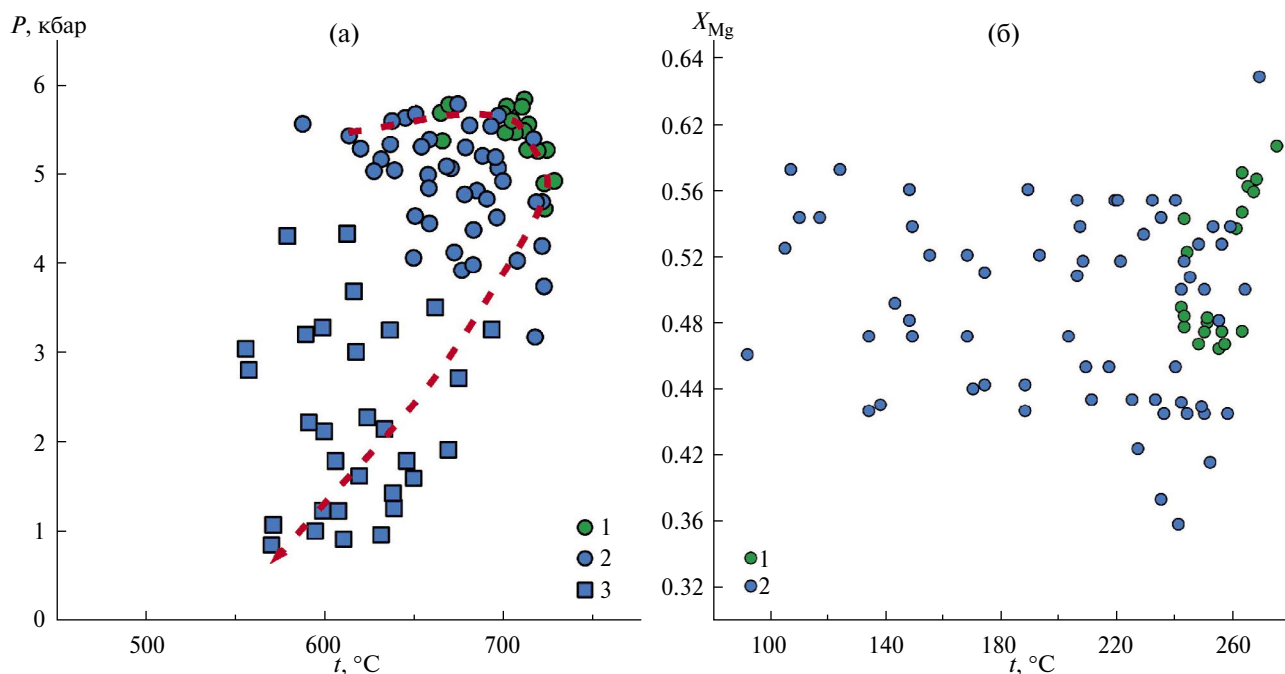
Для определения  $PT$ -параметров раннего позднемагматического/автометаморфического(?) парагенезиса, состоящего из амфибола и вкрапленников плагиоклаза, был применен *плагиоклаз-амфиболовый* геотермобарометр (Holland, Blundy, 1994), основанный на реакциях (1) эденит + кварц = тремолит + альбит и (2) эденит + альбит = рихтерит + анортит и позволяющий определять  $PT$ -параметры в диапазоне 400–1000 °С и 1–15 кбар. Для высокоградных парагенезисов участка Амфиболитовый Васи́линовского рудопроявления (наиболее щелочные амфиболы и реликтовые вкрапленники плагиоклаза андезинового состава)  $PT$ -параметры составляют ~6 кбар и ~700 °С (фиг. 6), но с уменьшением давления до ~4–5 кбар значения температуры возрастают до ~720 °С (табл. 10, фиг. 6а). Для более позднего парагенезиса, состоящего из краевых участков амфибола и соседствующих с ним коронарного плагиоклаза,  $PT$ -параметры составляют на пике ~4 кбар и ~650 °С, снижаясь до 1 кбар и ~550 °С. Для участка Подгорненский  $PT$ -параметры, определяемые по

амфибол-плагиоклазовому равновесию, составляют ~6.5 кбар и ~600 °С, но в ряде образцов, по которым установлено уменьшение давления до ~5–4.5 кбар, значения температуры возрастают до 720–730 °С (табл. 11, фиг. 6а).

Температура образования *биотита* по эмпирическому термометру “Ti в биотите” (Hengry et al., 2005) составляет 610–670 °С. Для оценки температур образования *хлорита* был использован мономинеральный термометр, основанный на распределении кремния и алюминия между октаэдрической и тетраэдрической позицией в обменных реакциях идеального раствора хлорита (De Caritat et al., 1993). Оценки температур образования хлорита участка Амфиболитовый находятся в интервале 100–250 °С. Оценки условий образования хлорита участка Подгорненский находятся в более высокотемпературном интервале 240–275 °С (фиг. 6б).

## ФЛЮИДНЫЕ ВКЛЮЧЕНИЯ В КВАРЦЕ ВАСИЛИНОВСКОГО РУДОПРОЯВЛЕНИЯ

В гидротермальном кварце гематит-магнетитовой ассоциации участка **Амфиболитовый**



**Фиг. 6.** Данные, полученные по результатам термобарометрии габброидов и диоритоидов Васи́линовского рудопроявления.

а – по амфибол-плагиоклазовому равновесию: 1 – участок Подгорненский; 2, 3 – участок Амфиболитовый: 2 – метаморфический “пиковый” парагенезис, 3 – “наложенный” поздний парагенезис; б – по хлоритовому геотермометру: 1 – участок Подгорненский; 2 – участок Амфиболитовый. Пунктирной красной линией показан примерный тренд изменения условий метаморфизма.



**Таблица 10.** Репрезентативные результаты термобарометрии по плагиоклаз-амфиболовому равновесию для участка Амфиболитовый

| № обр.                           | Минерал | Концентрация, мас. % |                   |       |                  |                                |       |      |       |                  | Давление, кбар | Температура, °С |
|----------------------------------|---------|----------------------|-------------------|-------|------------------|--------------------------------|-------|------|-------|------------------|----------------|-----------------|
|                                  |         | SiO <sub>2</sub>     | Na <sub>2</sub> O | FeO   | K <sub>2</sub> O | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MgO   | MnO  | CaO   | TiO <sub>2</sub> |                |                 |
| “пиковый” парагенезис            |         |                      |                   |       |                  |                                |       |      |       |                  |                |                 |
| 18/475                           | Pl      | 56.54                | 5.98              | 0.22  | 0.03             | 27.58                          | 0.00  | —    | 9.81  | 0.04             | 6.8            | 697             |
|                                  | Amph    | 44.93                | 0.96              | 18.23 | 0.44             | 10.64                          | 9.79  | 0.32 | 11.94 | 1.20             |                |                 |
| То же                            | Pl      | 56.61                | 9.12              | 0.73  | 0.02             | 21.24                          | 1.90  | 0.08 | 3.75  | 0.01             | 3.3            | 598             |
|                                  | Amp     | 48.97                | 1.08              | 14.39 | 0.26             | 7.98                           | 13.32 | 0.43 | 11.86 | 0.49             |                |                 |
| >>                               | Pl      | 77.77                | 7.52              | 0.65  | 0.03             | 14.43                          | 0.34  | —    | 0.30  | 0.21             | 3.7            | 616             |
|                                  | Amp     | 48.97                | 1.08              | 14.39 | 0.26             | 7.98                           | 13.32 | 0.43 | 11.86 | 0.49             |                |                 |
| 19/949                           | Pl      | 58.61                | 6.91              | 0.04  | 0.06             | 27.74                          | 0.01  | 0.00 | 8.06  | 0.02             | 6.7            | 683             |
|                                  | Amph    | 45.44                | 1.11              | 17.18 | 0.34             | 10.51                          | 10.84 | 0.41 | 11.73 | 0.47             |                |                 |
| 18/99                            | Pl      | 58.92                | 7.24              | 0.49  | 0.10             | 25.76                          | 0.02  | 0.00 | 7.72  | 0.00             | 6.6            | 652             |
|                                  | Amph    | 43.60                | 1.70              | 16.60 | 0.27             | 10.96                          | 9.48  | 0.28 | 9.72  | 0.63             |                |                 |
| “наложенный” поздний парагенезис |         |                      |                   |       |                  |                                |       |      |       |                  |                |                 |
| 19/805                           | Pl      | 63.08                | 9.94              | 0.18  | 0.04             | 20.42                          | 0.02  | —    | 2.64  | 0.01             | 1.1            | 571             |
|                                  | Amp     | 51.43                | 0.53              | 14.19 | 0.12             | 5.19                           | 14.02 | 0.36 | 12.25 | 0.33             |                |                 |
| 19/805                           | Pl      | 62.40                | 9.82              | 1.60  | 0.03             | 21.50                          | 0.60  | 0.01 | 2.44  | 0.01             | 1.2            | 607             |
|                                  | Amp     | 50.85                | 0.45              | 13.04 | 0.08             | 2.76                           | 14.63 | 0.31 | 12.27 | 0.17             |                |                 |

**Таблица 11.** Репрезентативные результаты термобарометрии по плагиоклаз-амфиболовому равновесию для участка Подгорненский

| № обр. | Минерал | Концентрация, мас. % |                   |       |                  |                                |       |      |       |                  | Давление, кбар | Температура, °C |
|--------|---------|----------------------|-------------------|-------|------------------|--------------------------------|-------|------|-------|------------------|----------------|-----------------|
|        |         | SiO <sub>2</sub>     | Na <sub>2</sub> O | FeO   | K <sub>2</sub> O | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MgO   | MnO  | CaO   | TiO <sub>2</sub> |                |                 |
| А-3-19 | Pl      | 68.07                | 11.21             | 0.04  | 0.06             | 19.08                          | 0.00  | 0.01 | 0.53  | 0.00             | 6.6            | 644             |
|        | Amph    | 44.19                | 1.17              | 18.02 | 0.36             | 11.15                          | 9.92  | 0.72 | 11.14 | 0.58             |                |                 |
| То же  | Pl      | 56.34                | 6.39              | 0.14  | 0.07             | 26.18                          | 0.00  | 0.00 | 9.38  | 0.00             | 6              | 678             |
|        | Amph    | 44.19                | 1.27              | 18.32 | 0.37             | 10.48                          | 10.51 | 0.68 | 10.63 | 0.71             |                |                 |
| >>     | Pl      | 54.58                | 5.26              | 0.23  | 0.05             | 27.90                          | 0.00  | 0.04 | 11.10 | 0.01             | 5.6            | 717             |
|        | Amph    | 44.56                | 1.25              | 18.29 | 0.37             | 10.36                          | 10.61 | 0.80 | 10.56 | 0.75             |                |                 |
| >>     | Pl      | 55.68                | 5.55              | 0.04  | 0.06             | 27.21                          | 0.00  | 0.00 | 10.54 | 0.00             | 5.9            | 677             |
|        | Amp     | 44.19                | 1.27              | 18.32 | 0.37             | 10.48                          | 10.51 | 0.68 | 10.63 | 0.71             |                |                 |
| А-3-22 | Pl      | 57.28                | 5.66              | 0.09  | 0.08             | 26.63                          | 0.01  | 0.02 | 10.19 | 0.02             | 5.2            | 680             |
|        | Amp     | 44.19                | 1.17              | 18.02 | 0.36             | 11.15                          | 9.92  | 0.72 | 11.14 | 0.58             |                |                 |
| То же  | Pl      | 55.68                | 5.55              | 0.04  | 0.06             | 27.21                          | 0.00  | 0.00 | 10.54 | 0.00             | 4.8            | 643             |
|        | Amp     | 44.42                | 1.10              | 17.71 | 0.41             | 10.67                          | 9.29  | 0.64 | 11.05 | 0.74             |                |                 |
| >>     | Pl      | 54.51                | 5.61              | 0.12  | 0.06             | 28.36                          | 0.00  | 0.01 | 10.43 | 0.00             | 5.8            | 655             |
|        | Amp     | 40.88                | 0.93              | 24.12 | 0.84             | 15.00                          | 4.39  | 0.32 | 11.89 | 0.21             |                |                 |

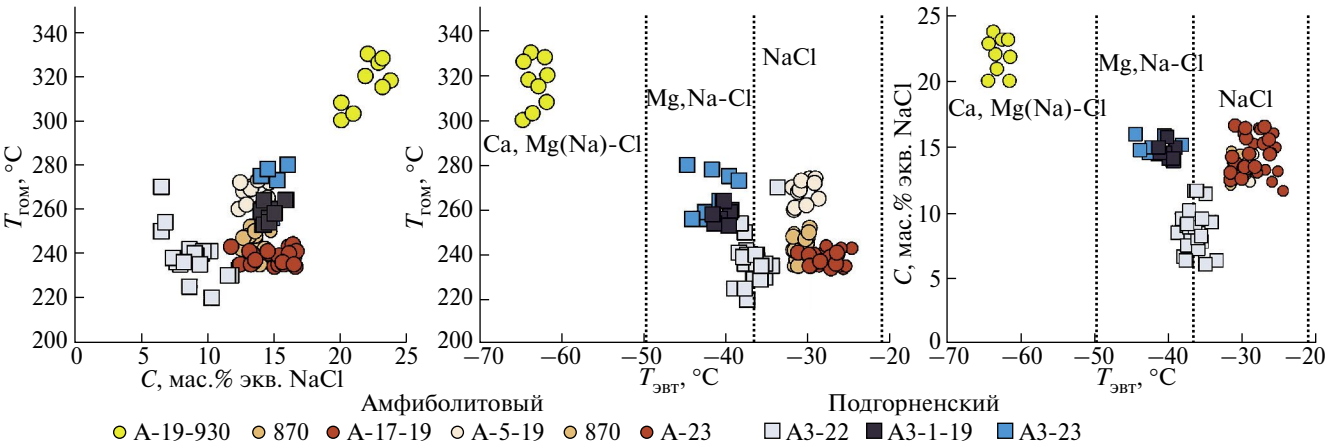
рудопроявления Василиновское первичные двухфазные флюидные включения (ФВ) содержат минералообразующий флюид, состав которого, судя по  $T_{эвт}$  ( $-65.0 \dots -62.1$  °C), характеризуется преобладанием среди ионов  $Ca^{2+}$  и других двухвалентных ионов, а также максимальными среди изученных ФВ значениями  $T_{гом}$  ( $300-330$  °C) и солёности ( $C_{соли} = 20-23.1$  мас. % экв. NaCl). В кварце магнетит-халькопирит-пиритовой ассоциации растворы первичных ФВ имеют Na-хлоридный состав ( $T_{эвт} = -32.2 \dots -29.0$  °C), узкий диапазон  $T_{гом}$  ( $260-274$  °C) и  $C_{соли}$  от 12.3 до 14.5 мас. % экв. NaCl. В кварце полисульфидной ассоциации ФВ содержат такие же Na-хлоридные ( $T_{эвт} = -32.1 \dots -29.9$  °C) довольно концентрированные растворы (12.2–14.7 мас. % экв. NaCl), но с более умеренной температурой гомогенизации ( $235-252$  °C). В кварце полисульфидно-кварцевой ассоциации ФВ свойственны аналогичные параметры: Na-хлоридный состав ( $T_{эвт} = -31.5 \dots -25$  °C), достаточно узкий интервал изменения  $T_{гом}$  ( $234-244$  °C), но лишь

несколько повышенную  $C_{соли}$  (13.5–16.6 мас. % экв. NaCl). Полученные нами  $T_{гом}$  (табл. 12, фиг. 7) хорошо соотносятся с температурами минералообразования, определенными по кобальтовому пирит-халькопиритовому геотермометру (табл. 13).

В кварце участка **Подгорненский** обнаружены двухфазные водно-солевые и трехфазные углекислотно-водные ФВ. Для них характерны: хлоридный состав раствора, в котором главным компонентом является  $Mg^{2+}$  (так как при замерзании содержимое ФВ заметно темнеет, то в качестве примеси можем предположить наличие  $Fe^{2+}$ ); здесь обычны  $T_{гом}$  в интервале  $230-280$  °C и относительно широкий диапазон солёности 6.5...16.0 мас. % экв. NaCl. В составе флюидов присутствует низкоплотная углекислота, вероятно, с примесью других компонентов, так как температура плавления ее кристалликов ниже температуры плавления чистой  $CO_2$  ( $-61.6 \dots -59.7$  °C). Существенно газовых углекислотных ФВ не обнаружено.

**Таблица 12.** Параметры флюидов для ФВ в кварце различных минеральных ассоциаций Василиновского рудопроявления

| № обр.                              | n  | Тип ФВ              | $T_{эвт}$ , °C      | $T_{пл.л}$ , °C     | C, мас. %   | $T_{гом}$ , °C | $T_{пл. CO_2}$ , °C | $T_{пл. газ}$ , °C |
|-------------------------------------|----|---------------------|---------------------|---------------------|-------------|----------------|---------------------|--------------------|
| <b>Участок Амфиболитовый</b>        |    |                     |                     |                     |             |                |                     |                    |
| Гематит-магнетитовая ассоциация     |    |                     |                     |                     |             |                |                     |                    |
| A19-930                             | 9  | г+ж                 | $-65.0 \dots -62.1$ | $-24.4 \dots -19.1$ | 23.1...20.0 | 300...330      |                     |                    |
| Магнетит-халькопиритовая ассоциация |    |                     |                     |                     |             |                |                     |                    |
| A5-19                               | 12 | г+ж                 | $-32.2 \dots -29.0$ | $-10.5 \dots -8.5$  | 14.5...12.3 | 260...274      |                     |                    |
| Полисульфидная ассоциация           |    |                     |                     |                     |             |                |                     |                    |
| 870                                 | 8  | г+ж                 | $-32.1 \dots -30.0$ | $-10.7 \dots -8.4$  | 14.7...12.2 | 235...250      |                     |                    |
| 869                                 | 10 | г+ж                 | $-32.1 \dots -29.9$ | $-10.3 \dots -8.7$  | 14.3...12.5 | 235...252      |                     |                    |
| Полисульфидно-кварцевая ассоциация  |    |                     |                     |                     |             |                |                     |                    |
| A17-19                              | 11 | г+ж                 | $-28.5 \dots -25.0$ | $-12.5 \dots -8.0$  | 16.4...11.7 | 234...244      |                     |                    |
| A-23                                | 10 | г+ж                 | $-31.5 \dots -26.8$ | $-12.7 \dots -9.6$  | 16.6...13.5 | 234...241      |                     |                    |
| <b>Участок Подгорненский</b>        |    |                     |                     |                     |             |                |                     |                    |
| A3-22                               | 7  | г+ж                 | $-38.5 \dots -36.0$ | $-8.0 \dots -4.0$   | 11.7...6.5  | 230...254      | $-61.6 \dots -60$   | 2.1...3.0          |
|                                     | 9  | г+ж+CO <sub>2</sub> | $-39.3 \dots -34$   | $-7.8 \dots -4.0$   | 11.5...6.5  | 225...270      |                     |                    |
| A3-22(2)                            | 9  | г+ж+CO <sub>2</sub> | $-38.2 \dots -36.0$ | $-8.3 \dots -4.0$   | 10.2...6.5  | 220...240      | $-60 \dots -59.7$   |                    |
| A3-23                               | 8  | г+ж                 | $-45.0 \dots -38.7$ | $-12.0 \dots -10.0$ | 16.0...13.9 | 256...280      |                     |                    |
| A3-1-19                             | 9  | г+ж+CO <sub>2</sub> | $-41.9 \dots -39.6$ | $-11.8 \dots -10.0$ | 15.8...13.9 | 253...264      | $-59.7 \dots -59.5$ | 2.3                |



Фиг. 7. *PTX*-параметры флюидов для ФВ в кварце руд Васи́линовского проявления.

Таблица 13. Минеральные ассоциации руд Васи́линовского проявления, *PT*-условия их кристаллизации и температуры гомогенизации ФВ в кварце

| Минеральная ассоциация           | Тип вторичных изменений                 | Рудные минералы                                                                      | Оценки температуры, °C                                                                | <i>P</i> *, кбар |
|----------------------------------|-----------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|------------------|
| Гематит-магнетитовая             | Амфиболитизация габброидов              | Магнетит, гематит, ильменит, Тi-магнетит, сфен, рутил с повышенным содержанием W и V | $t_{\text{крист}} = 205\text{--}422^{**}$ ,<br>$t_{\text{гом}} = 300\text{--}330$     | 0.9–1.3          |
| Магнетит-халькопирит-пиритовая   | Эпидотизация, хлоритизация              | Пирит, халькопирит, магнетит, микровключения теллуридов Pd в сульфидах               | $t_{\text{крист}} = 156\text{--}319^{**}$ ,<br>$t_{\text{гом}} = 260\text{--}274$     | 0.6–0.7          |
| Полисульфидная (вкрапленный тип) | Полевой шпат + хлорит + кварц +         | Пирит, халькопирит, сфалерит с Cd, галенит, микровключения Au-Ag-теллуридов          | $t_{\text{крист}} \sim 250\text{--}300^{***}$ ,<br>$t_{\text{гом}} = 235\text{--}252$ | 0.6–0.7          |
| Полисульфидно-карбонат-кварцевая | Окварцевание, локально – карбонатизация | Халькопирит, сфалерит, гринокит переменного состава, микровключения Au-Ag-минералов  | $t_{\text{крист}} = 175\text{--}280^{**}$ ,<br>$t_{\text{гом}} = 234\text{--}244$     | 0.4–0.5          |

\*Давление примерно оценено по разнице между полученными  $t_{\text{крист}}$  и  $t_{\text{гом}}$  включений в кварце;  
\*\*по кобальтовому пирит-халькопиритовому геотермометру (Викентьев и др., 2024); \*\*\*оценки по минеральным парагенезисам.

ИСТОЧНИКИ РУДООБРАЗУЮЩИХ КОМПОНЕНТОВ

Изотопный состав серы  $\delta^{34}\text{S}$  (‰) в пирите участка **Амфиболитовый** Васи́линовского проявления изменяется от  $-4.2$  до  $+6.3$ , в халькопирите от  $-1.6$  до  $+4.2$ . В ранних ассоциациях руд (с магнетитом и палладием, обр. 1133, 1266-1 и А-5-19, табл. 14) – в сосуществующих пирите и халькопирите более обогащен легким изотопом серы пирит, а в поздних халькопирит-кварцевых жилах – халькопирит. Пирит и халькопирит становятся здесь изотопно-равновесными (обр. А-17-19), и по пирит-халькопиритовому изотопному геотермометру можно примерно оценить температуру минералообразования:  $t \sim 270$  °C. В пирите

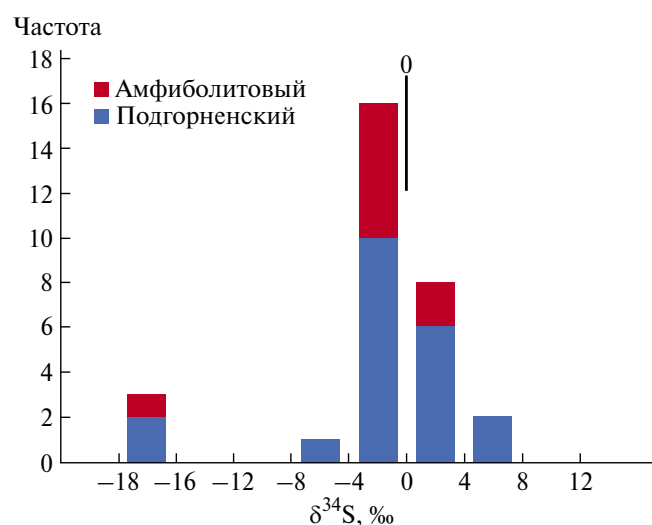
участка **Подгорненский** изотопный состав серы ( $\delta^{34}\text{S}$ , ‰) изменяется от  $-2.02$  до  $+2.72$  и единичное значение составляет  $-16.4$ ‰. В халькопирите этого участка  $\delta^{34}\text{S}$  изменяется от  $-1.74$  до  $+0.29$ , т.е. халькопирит здесь имеет более однородный и более изотопно-легкий состав серы (табл. 14, фиг. 8). Для обр. А-3-22 по серо-изотопному геотермометру  $t \sim 650$  °C. В целом, сульфиды рудопроявления обладают систематически более низкими значениями  $\delta^{34}\text{S}$  по сравнению с сульфидами хондритов (Gao, Thiemens, 1993) и, напротив, близки к значениям  $\delta^{34}\text{S}$  в MORB и в деплетированном мантийном источнике (Labidi et al., 2012, 2013), что может свидетельствовать о ее глубинном мантийном происхождении и связи с магматическим источником.

**Таблица 14.** Изотопный состав серы пирита и халькопирита Васи́линовского рудопроявления

| № обр.                       | Минерал     | $\delta^{34}\text{S}$ , ‰ | Характеристика образца                                                                                  |
|------------------------------|-------------|---------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <i>Участок Амфиболитовый</i> |             |                           |                                                                                                         |
| А-5-19                       | Пирит       | –0.14                     | Магнетит-халькопирит-пиритовая ассоциация; Пи-Хп структуры распада; теллуриды палладия                  |
|                              | Халькопирит | 0.39                      |                                                                                                         |
| А-9-19                       | Пирит       | 6.28                      | Фрагмент жилы белого кварца брекчиевидного облика с вкрапленностью пирита                               |
| А-867                        | Пирит       | 0.87                      | Гнезда сульфидов (пирит, халькопирит)                                                                   |
|                              | Халькопирит | 1.31                      |                                                                                                         |
| А-869                        | Пирит       | 2.05                      | Гнезда сульфидов (пирит)                                                                                |
| А-1133                       | Пирит       | –1.42                     | Жила скарноидов с эпидотом                                                                              |
|                              | Халькопирит | 0.18                      |                                                                                                         |
| А-1266-1                     | Пирит       | 2.97                      | Магнетит-халькопирит-пиритовая ассоциация                                                               |
|                              | Халькопирит | 4.15                      |                                                                                                         |
| А-17-01-1                    | Пирит       | –0.19                     | Халькопирит, Au-Ag теллуриды, Cd-сфалерит, гринокит                                                     |
| А-17-01-2                    | Пирит       | –2.65                     | Фрагмент жилы ожелезненного кварца с сульфидной вкрапленностью до 2 см, рудная зона                     |
| А-17-19                      | Пирит       | 0.14                      | Пирит-халькопирит-кварцевая ассоциация                                                                  |
|                              | Халькопирит | –1.57                     |                                                                                                         |
| А-17-22                      | Пирит       | –4.24                     | Метасоматит с сульфидами из зоны минерализации                                                          |
| А-18-3                       | Халькопирит | 3.5                       | Эпидотизированный сульфидно-кварцевый метасоматит                                                       |
| А-18-121                     | Пирит       | –1.46                     | Гнезда сульфидов (пирит, халькопирит)                                                                   |
|                              | Халькопирит | –1.51                     |                                                                                                         |
| А18-140                      | Пирит       | –0.53                     | То же                                                                                                   |
|                              | Халькопирит | –0.15                     |                                                                                                         |
| А-18-302                     | Пирит       | 0.23                      | Халькопирит, теллуриды Ag                                                                               |
| А-18-342                     | Пирит       | 1.06                      | Амфиболизированный габброид с сульфидной вкрапленностью                                                 |
| А-18-436                     | Пирит       | –1.20                     | Магнетит, пирит, Хп. Структуры замещения магнетита гематитом. Теллуриды палладия                        |
| А-18-602                     | Пирит       | –3.96                     | Сетчатое сульфидное прожилкование (брекчиевидный облик) в темно-цветной породе (возможно в пироксените) |
| А18-718                      | Пирит       | 2.45                      | Магнетит-халькопирит-пиритовая ассоциация                                                               |
|                              | Халькопирит | 3.34                      |                                                                                                         |
| А-19-930                     | Пирит       | –0.82                     | Жила массивного кварца с гнездами пирита                                                                |
| В-198b-21                    | Пирит       | –4.0                      | Сульфидизированный габброид                                                                             |
| В-199/21                     | Пирит       | –2.04                     | Окварцованный габброид                                                                                  |
| В-202-21                     | Пирит       | –3.1                      | Сульфидизированный габброид                                                                             |
| В-212-21                     | Пирит       | –2.5                      | То же                                                                                                   |
| А-23                         | Пирит       | –1.7                      | Кварц-сульфидная жила с эпидотом                                                                        |

Таблица 14. Окончание

| № обр.                                  | Минерал     | $\delta^{34}\text{S}$ , ‰ | Характеристика образца                                                                                               |
|-----------------------------------------|-------------|---------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <i>Участок Подгорненский</i>            |             |                           |                                                                                                                      |
| A2-8-19                                 | Пирит       | 2.72                      | Кварц-карбонатные прожилки, редкие сульфиды (х/п, пирит)                                                             |
| A2-17-19                                | Пирит       | –16.39                    | Жила массивного ожелезненного кварца с сульфидной вкрапленностью (похожа на кварц-халькопиритовые жилы Василювского) |
| A3-4-19                                 | Пирит       | –0.62                     | Массивный ожелезненный кварц с ксенолитами габброидов                                                                |
| A3-10                                   | Пирит       | 0.4                       | Сульфидно-кварцевая ассоциация, с халцедоновидным кварцем                                                            |
|                                         | Халькопирит | –0.2                      |                                                                                                                      |
| A3-10-19b                               | Пирит       | –2.02                     | Послойный м.- и с.-зерн. пирит (порода пересечена прож. кварца халцедоновидн. кварца)                                |
| A3-11-19                                | Пирит       | –1.28                     | Массивный ожелезненный кварц в контакте с порфиритами                                                                |
| A3-16-19                                | Пирит       | –0.62                     | Окварцованный габброид                                                                                               |
| A3-17-19                                | Халькопирит | –1.74                     | Фрагмент ПШ-кварцевой жилы с вкрапленностью сульфидов                                                                |
| A3-18-19                                | Пирит       | –0.91                     | Халцедоновидный кварц с линейной вкрапленностью сульфидов                                                            |
|                                         | Халькопирит | –0.88                     |                                                                                                                      |
| A3-22                                   | Пирит       | 0.14                      | Сульфидно-кварцевые жилы, часто ожелезненные, массивный кварц                                                        |
|                                         | Халькопирит | –0.46                     |                                                                                                                      |
| A3-23-2                                 | Халькопирит | –0.93                     | Гнезда сульфидов                                                                                                     |
| <i>Рай-Из, верховье руч. Нефритовый</i> |             |                           |                                                                                                                      |
| RI-1                                    | Пирит       | 5.18                      | Массивные пирротин-пирит-сфалеритовые руды                                                                           |
|                                         | Сфалерит    | 5.81                      |                                                                                                                      |



Фиг. 8. Изотопный состав серы  $\delta^{34}\text{S}$  (‰) пирита и халькопирита Василювского рудопоявления (участков Амфиболитовый и Подгорненский).

## ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ СВИНЦА

Особенностью изученной большой серии образцов сульфидов рудной минерализации Полярного Урала (включая описываемое рудопоявление) является низкие содержания свинца в них, что пока не позволило детально охарактеризовать вариации изотопного состава свинца в этих образованиях. Pb-Pb данные были получены только для 8 образцов. Измеренные значения изотопных отношений Pb в сульфидах варьируют слабо, в диапазонах, соответственно: для  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  от 17.88 до 17.89, для  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  от 15.537 до 15.540 и для  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  от 37.695 до 37.701.

Измеренные значения изотопных отношений Pb в пирите, галените и сфалерите изменяются в регионе в целом чуть шире (табл. 15, фиг. 9), но по своему масштабу близки к таковым для палеозойских колчеданных и золоторудных месторождений Среднего и Северного

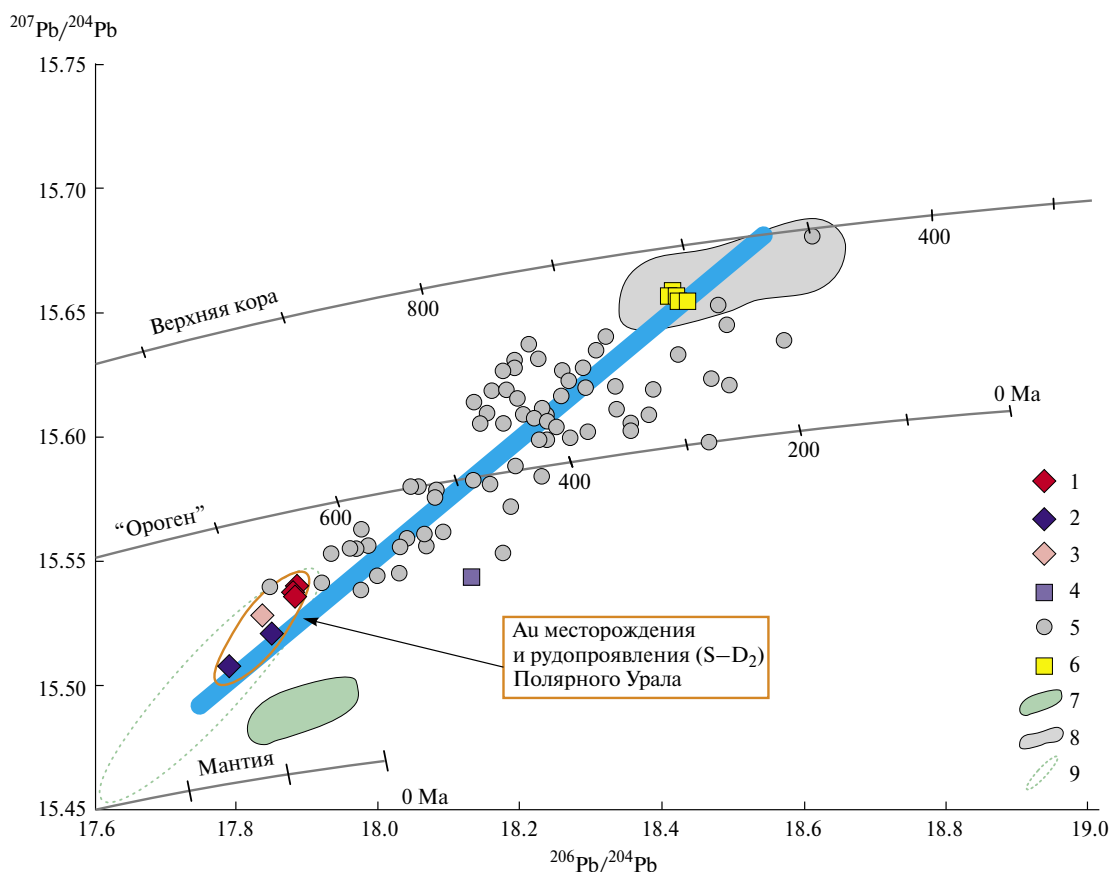


**Таблица 15.** Pb-изотопные данные для сульфидов золоторудной минерализации месторождений и рудопроявлений Полярного Урала

| Рудопроявление             | № обр.    | Минерал  | $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ | $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ | $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ | Характеристика образцов                                                                                                                                                           |
|----------------------------|-----------|----------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Нефритовый водопад, Рай-Из | RI-1      | Сфалерит | 18.1323                           | 15.5430                           | 37.5841                           | Фрагмент окварцованного метавулканита с колчеданоподобной густовкрапленной полисульфидной ассоциацией (Со-пирротин + халькопирит + сфалерит)                                      |
| М-ние Новогоднее-Монто     | НМ-34     | Галенит  | 17.8354                           | 15.5289                           | 37.6378                           | Фрагмент кварцевой жилы с вкрапленностью сульфидов. Золото-полисульфидная ассоциация с теллуридами золота и серебра; самородное золото локализуется по микротрещинкам в сульфидах |
| Карьерное                  | 14-20а    | Пирит    | 17.7904                           | 15.5081                           | 37.6008                           | Вулканогенно-терригенная порода с вкрапленностью Ру и линзами кварца                                                                                                              |
|                            | 14-43     | Пирит    | 17.8505                           | 15.5210                           | 37.6432                           | Туф с сетчатым кварцевым прожилкованием и сульфидной вкрапленностью и в прожилках, и в осн. массе туфа основного состава                                                          |
| Подгорненский              | A3-10-196 | Пирит    | 17.8813                           | 15.5367                           | 37.6957                           | Фрагмент жилы халцедоновидного кварца полосчатого строения с линейной локализацией сульфидов вдоль контакта                                                                       |
|                            | A3-12-19  | Пирит    | 17.8854                           | 15.5396                           | 37.7008                           | То же                                                                                                                                                                             |
|                            | A3-18-19  | Пирит    | 17.8792                           | 15.5384                           | 37.6951                           | То же                                                                                                                                                                             |

Урала (Vikentyev et al., 2019), и Cu-порфировых месторождений Южного Урала (Plotinskaya et al., 2017), формирование которых связывают с магматическими системами океанических островных дуг. Величины модельных параметров  $\mu_2$  и  $\omega_2$ , рассчитанные по модели Стейси–Крамерса, показывают, что источник рудного Pb изученной минерализации характеризовался низкими  $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$  и  $^{232}\text{Th}/^{204}\text{Pb}$  отношениями:  $\mu_2 = 9.43\text{--}9.55$  и  $\omega_2 = 35.7\text{--}36.1$ . По этим параметрам данный источник схож с источниками мантийного типа. В свою очередь, Pb-Pb модельные возрасты ( $440 \pm 20$  млн лет) рудной минерализации Полярного Урала оказались близки к ее предполагаемому геологическому возрасту ( $S_2\text{--}D_1$ ). Точки Cu- и Au-порфировых месторождений образуют на графике линейный тренд, который рассматривается как линия смещения мантийного и корового свинца.

На нижнем продолжении тренда расположено поле изотопного состава Pb силурийского колчеданного месторождения Сан-Донато (Тагильская зона, Средний Урал), в генезисе которого преобладал мантийный источник (Чернышев и др., 2008). В свою очередь, верхняя часть тренда ориентирована в направлении поля изотопного состава Pb раннедевонской золоторудной минерализации Тагильского прогиба (Северный Урал), а также девонских гранитов и терригенных пород, формирующих континентальную кору Южного Урала (фиг. 9). Используя предложенную в работе (Chugaev et al., 2022) модель, количественно описывающую смешение в рудно-магматических системах Урала свинца мантийного и корового происхождения, можно заключить, что вклад мантийного источника вещества в генезис изученной рудной минерализации Полярного Урала составлял ~90%.



**Фиг. 9.** Pb-Pb диаграмма в координатах  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ — $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  для сульфидов золоторудной минерализации месторождений и рудопроявлений Полярного Урала. На диаграмме показаны кривые эволюции изотопного состава Pb в мантийном, “орогенном” и верхнекоровом глобальных геохимических резервуарах Земли по (Doe, Zartman, 1979). Для сравнения приведены поля изотопного состава свинца в галените колчеданных месторождений Тагильской зоны Среднего и Северного Урала (Vikentyev et al., 2019), пирите порфировых месторождений Среднего и Южного Урала, палеозойских гранитоидов и осадочных пород Южного Урала, а также габброидов Платиноносного пояса (Plotinskaya et al., 2017; Чугаев, Знаменский, 2018; Chugaev et al., 2022).

1–4 – Au ( $\pm$ Pd, Cu) проявления Полярного Урала: 1, 2 – пирит: Василиновское рудопроявление (участок Подгорненский), 2 – Карьерное рудопроявление, 3 – галенит, Au-Fu-скарновое месторождение Новогоднее-Монто; 4 – сфалерит, у Водопада Нефритового, северные отроги г. Рай-Из; 5 – Cu( $\pm$ Mo)-порфировые месторождения (S-D) Урала; 6 – Au-порфировое месторождение Юбилейное (D<sub>3</sub>) Юж. Урал; 7 – габброиды (O<sub>3</sub>-S<sub>1</sub>) Платиноносного Пояса; 8 – граниты и терригенные осадки (PZ<sub>2</sub>) Ю Урала; 9 – колчеданные месторождения (O<sub>3</sub>-S<sub>1</sub>) Тагильской зоны, Ср. и Сев. Урал. Голубая линия отвечает тренду смешения корового и мантийного свинца в месторождениях Уральского региона.

## ОБСУЖДЕНИЕ

Урал – крупнейший источник платиноидов на планете, именно в его рудах был установлен рутений (от *Ruthenia* – Русь по латыни) – один из этой группы химических элементов. В течение 100 лет, вплоть до начала 20-х годов XX в., здесь добывалась львиная доля мировой платины – в основном из россыпей Исовского (Средний Урал) и Кытлымского (Северный Урал) районов. Россыпи связаны с Платиноносным Поясом Урала – 14 концентрически-зональными дунит-клинопироксенитовыми массивами, цепью протянувшимися более чем на 900 км вдоль осевой

части Среднего и Северного Урала (Заварицкий, 1932; Иванов, 1997; Пушкарев и др., 2007). Тяготея к шлировым скоплениям хромита в дунитах (Бетехтин, 1935; Генкин, 1997; Золоев и др., 2001), выделения платиноидов с преобладанием минералов платины в основном входят в состав поздних ассоциаций. Главными являются природные сплавы Pt-Fe-Cu-Ni: тетраферроплатина PtFe (преобладает), изоферроплатина Pt<sub>3</sub>Fe, туламинит Pt<sub>2</sub>FeCu, тетраникельплатина Pt<sub>2</sub>FeNi и др., и основной этап платинового рудообразования проходил в интервале 800–500 °C (Пушкарев и др., 2007; Zaccarini et al., 2018).

### *Рудовмещающие габброиды и их изменения*

По сравнению с основной частью Платиноносного Пояса Урала, в нашем случае Pt-Pd минерализация развита в габброидах, а не в ультрамафитах, напоминая геологическую ситуацию Волковского месторождения, Средний Урал (Золотов и др., 2001; Полтавец и др., 2006). Оно приурочено к габброидам северного окончания Тагило-Баранчинского массива, входящего в Платиноносный Пояс.

Рудовмещающие габброиды Василюновского проявления по данным геолого-съемочных работ (Шишкин и др., 2007; Зылева и др., 2014; Прямоносков и др., 2013) относятся к кэршорскому комплексу ( $O_3$ ). Они заметно метаморфизованы с развитием как интенсивной амфиболизации, так и динамометаморфизма, обусловленного близостью к Главной Уральской сутуре (см. фиг. 1). В то же время есть признаки незавершенности процесса формирования метаморфического парагенезиса. В системе произошли перекристаллизация и нарушение равновесия, что привело к изменению химических составов плагиоклаза и амфибола. Виртуальный тренд, связанный с декомпрессией и разогревом (от 6–6.5 кбар и 600–700 °C до ~5 кбар и ~720–730 °C), отражает перекристаллизацию пород, но нельзя определить, какое геодинамическое событие она фиксирует. Для более позднего метаморфического парагенезиса (проявлен в габброидах участка Амфиболитовый), состоящего из краевых участков амфибола и соседствующего с ним коронарного плагиоклаза, характерен тренд декомпрессии и остывания (от ~4 кбар и ~600–650 °C до 1 кбар и ~550 °C). Оценки температур образования хлорита, развитого в габброидах, находятся в интервале 275–100 °C (см. фиг. 6 б).

### *Золото-палладиевая минерализация и ее природа*

При переходе от высоко- к среднетемпературным процессам (~420–300 °C) амфиболизация габброидов сопровождалась железооксидной минерализацией (+Ti, V). При снижении температуры (~320–250 °C) развиваются эпидотизация и хлоритизация, в рудной нагрузке доминирующей становится магнетит-халькопирит-пиритовая ассоциация, для которой характерно устойчивое присутствие минералов палладия и некоторых других минералов ЭПГ в виде зон малосульфидной (1–3 об. %) минерализации от первых см до 50 м, описанных в Сообщении 1 (Викентьев и др., 2024). При близких температурах (~300–250 °C) на фоне полевошпатизации, хлоритизации, окварцевания образуется

вкрапленная и прожилковая полисульфидная минерализация, развитая в основном на южном фланге проявления, где наряду с пиритом, халькопиритом, сфалеритом изредка встречаются галенит, молибденит и Au-Ag теллуриды. Оценки поздних низкотемпературных карбонат-кварцевых преобразований дают 280–175 °C по  $C_{Co}$  в сульфидных парах (см. табл. 13). Эта, в основном жильная, полисульфидно-карбонат-кварцевая ассоциация включает халькопирит, сфалерит, гринокит, микровключения Au-Ag-минералов.

Рудная минерализация Василюновского проявления (участок Амфиболитовый) характеризуется Pt-Au-Pd-Co специализацией с второстепенной ролью Ti, V, Ni, Cu и Ag. Тогда как на Подгорненском участке вскрыта карьерами, вероятно, верхняя часть скарново-порфировой гидротермальной системы с халцедоновидным кварцем и выраженной медной геохимической специализацией (Fe-Cu-Au-Ag  $\pm$  W, Bi, Sn, Mo, Re). Такой геохимический спектр, обилие халькопирита, повышение, наряду с Au и Ag, среди элементов-примесей в Cu-Fe сульфидах участка Mo (до 51 ppm) и сопутствующего Re (0.3 ppm), подтвержденное находками микровключений молибденита (Викентьев и др., 2024), указывают на скарново-порфировую природу данной минерализации.

В рудах Волковского Fe-Ti-V-P-Cu месторождения (Аникина и др., 2004; Мурзин и др., 2021), сопоставляемого с Василюновским, вкрапленное и гнездово-вкрапленное халькопирит-борнит-титаномагнетитовое оруденение сопровождается благороднометальной минерализацией — теллуридами палладия (меренскитом, котульскитом и кейтконнитом) и самородным золотом. Развита в метагаббро Василюновского проявления платиноидная минерализация, представленная теллуридами палладия (меренскиит, теагамит, котульскит), антимонидами палладия (стибиопалладинит, садбериит), а также иными минералами благородных металлов — мончеитом, изомертиитом, самородным осмием и некоторыми другими (Викентьев и др., 2024) — вероятно также имеет мантийную природу.

По данным изучения газожиidких включений, ранняя гематит-магнетитовая ассоциация была отложена при участии флюидов, содержащих двухвалентные катионы (Ca, Mg, Fe и др.) и обладавших высокими температурой ( $T_{\text{гом}} = 300\text{--}330$  °C) и соленостью ( $C_{\text{соли}} = 20\text{--}23$  мас. % экв. NaCl). Поздние полисульфидные ассоциации формировались Na-хлоридными относительно

низкотемпературными (235–252 °С), довольно концентрированными (12–17 мас. % экв. NaCl) растворами. Давление при этом снижалось от ~0.9–1.3 до ~0.4–0.5 кбар. По минеральным ассоциациям (см. табл. 13), параметрам флюидов Василиновского проявления и изотопному составу серы и свинца его сульфидов просматривается частичная аналогия с Новогоненским рудным полем (Викентьев и др., 2017) — скарново-порфировой золотоносной системой.

#### *Перспективы поисков платиноидов на Полярном Урале*

Дунит-гарцбургитовый массив Рай-Из, как и во многом подобные ему иные массивы Полярного Урала (Войкаро-Сынынский, Харчерузь и Сыум-Кеу), а также ряд прочих массивов Урала, входят в состав офиолитовых серий, и их ультраосновные комплексы не содержат месторождений платины, но они несут промышленно-значимые, до крупных, хромитовые залежи, локализованные в дунитах. ЭПГ представлены микронными выделениями минералов тугоплавких, редких платиноидов — Os, Ir и Ru. В нашем случае Pt-Pd ( $\pm$  Au, Cu, Fe, Ti) минерализация развита в основном в габброидах, а не в ультрамафитах. Этим и объясняются отрицательные результаты поисков платиноидов в 1925 г. в районе Рай-Иза, поскольку А.Н. Заварицкий и бывший у него тогда помощником (начальником поисковой партии) А.Г. Бетехтин свои работы в основном сконцентрировали на выходах дунитов и хромитов.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассеянная Pt-Pd ( $\pm$  Au) малосульфидная минерализация рудопроявления Василиновское развита в габбро и амфиболитах краевой части офиолитовых массивов, где они контактируют с Собским батолитом. Некоторые петрологические признаки рудовмещающих габброидов указывают на их заметный метаморфизм. В них образовались ряд последовательных генераций амфиболов и плагиоклазов; затем по ним развились эпидот, хлорит и некоторые другие. Согласно минеральным геотермометрам, *PT*-параметры пика метаморфизма достигали ~6 кбар и ~700 °С; для более позднего парагенезиса — ~4 кбар и ~650 °С, снижаясь до 1 кбар и ~550 °С, таким образом можно говорить о заметной декомпрессии. В дальнейшем, при ~420–300 °С амфиболизация габброидов сопровождалась железооксидной минерализацией (+Ti, V). При

снижении температуры (~320–250 °С) преобладают эпидотизация и хлоритизация; отлагается магнетит-халькопирит-пиритовая ассоциация, для которой характерно устойчивое присутствие минералов палладия — его теллуридов (преобладают), антимонидов и арсеноантимонидов и некоторых других минералов ЭПГ — в виде зон малосульфидной (1–3 об. %) минерализации от первых см до 50 м. При близких температурах (~300–250 °С) на фоне полевошпатизации, хлоритизации, окварцевания образуется вкрапленная полисульфидная минерализация, развитая в основном на южном фланге, где наряду с пиритом, халькопиритом, сфалеритом изредка встречаются галенит, молибденит и Au-Ag теллуриды. Поздняя, в основном жильная, полисульфидно-карбонат-кварцевая ассоциация включает халькопирит, сфалерит, гринокит, микровключения Au-Ag-минералов (280–175 °С).

Описанная гидротермальная минерализация была отложена при участии флюидов: ранних, содержащих двухвалентные катионы (Ca, Mg, Fe и др.) и обладавших относительно высокими температурой ( $T_{\text{гом}} = 300\text{--}330$  °С) и солесностью ( $C_{\text{соли}} = 20\text{--}23$  мас. % экв. NaCl), вплоть до поздних полисульфидных ассоциаций, которые формировались Na-хлоридными флюидами с умеренными параметрами:  $T_{\text{гом}} = 235\text{--}252$  °С и  $C_{\text{соли}} = 12\text{--}17$  мас. % экв. NaCl. Изотопный состав серы  $\delta^{34}\text{S}$  (‰) в пирите проявления варьирует от –4.2 до +6.3, в халькопирите от –1.74 до +4.2. Образование парагенезисов благородных металлов связано с позднемагматическими процессами, а также с перераспределением последующими магматогенными гидротермальными флюидами, на фоне падения температуры и снижения давления от ~0.9–1.3 до ~0.4–0.5 кбар.

По Pb-Th-U изотопным характеристикам и изотопному составу серы сульфидов источник рудного вещества рудопроявления Василиновское может быть соотнесен с источниками мантийного типа. Таким образом, А.Н. Заварицкий был прав, интуитивно предсказывая обнаружение платиноидов на Полярном Урале в связи с базит-ультрабазитовыми массивами. В общем и целом его ожидания начинают оправдываться спустя столетие. Насущным является прослеживание по простиранию зон рассеянной Pt-Au-Pd минерализации, которая ассоциирует с малосульфидными зонами пирит-халькопиритовой вкрапленности и среднетемпературных гидротермальных изменений в габброидах и пироксенитах юго-восточного обрамления офиолитовых массивов арктической части Урала.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы признательны ЦКП “ИГЕМ-аналитика” (РСМА, Е.В. Ковальчук, СЭМ с ЭДС, Л.А. Левицкая и Л.А. Иванова), ЦКП многоэлементных и изотопных исследований СО РАН (изотопия серы, аналитик В.Н. Реутский), ЦКП “Геонаука” ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар и ИЭМ РАН г. Черноголовка (СЭМ с ЭДС) за помощь и поддержку в исследованиях.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работы выполнены при финансовой поддержке гранта РНФ 23-17-00266 (анализы химического состава пород, РСМА, стабильные и радиогенные изотопы, РТХ-расчеты и геодинамическая интерпретация) и частично — темы госзадания ИГЕМ РАН (полевые исследования, электронная микроскопия).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Аникина Е.В., Русин И.А., Кнауф В.В., Гарути Дж., Заккарины Ф., Пушкарев Е.В., Берсенов С.Я. Новые данные о составе золото-палладиевого оруденения в ультрамафит-мафитовом разрезе южного блока Волковской интрузии на Среднем Урале // Доклады Академии Наук. 2004. Т. 396. № 3. С. 377–382.
- Бетехтин А.Г. Платина и другие минералы платиновой группы. М.; Л.: АН СССР, 1935. 148 с.
- Викентьев И.В., Мансуров Р.Х., Иванова Ю.Н., Тюкова Е.Э., Соболев И.Д., Абрамова В.Д., Выхристенко Р.И., Трофимов А.П., Хубанов В.Б., Грознова Е.О., Двуреченская С.С., Кряжев С.Г. Золото-порфировое Петропавловское месторождение (Полярный Урал): геологическая позиция, минералогия и условия образования // Геология руд. месторождений. 2017. Т. 59. № 6. С. 501–541.
- Викентьев И.В., Тюкова Е.Э., Мокрый В.Д., Иванова Ю.Н., Варламов Д.А., Шуйский А.С., Грознова Е.О., Соболев И.Д., Бортников Н.С. Платино-палладиевое рудопроявление Василиновское: новый тип благороднометаллической минерализации на Урале // Докл. РАН. Науки о Земле. 2023. Т. 512. № 1. С. 45–55.
- Викентьев И.В., Тюкова Е.Э., Мокрый В.Д., Иванова Ю.Н., Варламов Д.А., Шуйский А.С., Соболев И.Д. Платино-палладиевое рудопроявление Василиновское — новый тип минерализации в офиолитах Полярного Урала. Сообщение 1. Геологическая позиция и минералогия // Геология руд. месторождений. 2024. Т. 66. № 6. С. 699–729.
- Волченко Ю.А. Парагенезисы платиноидов в хромитовых рудах Урала // Петрология и рудообразование. Свердловск, 1986. С. 56–63.
- Генкин А.Д. Последовательность и условия образования минералов платиновой группы в Нижне-Тагильском дунитовом массиве // Геология руд. месторождений. 1997. Т. 39. № 1. С. 41–48.
- Гурская Л.И., Смелова Л.В. Платинометальное минералообразование и строение массива Сыум-Кей (Полярный Урал) // Геология руд. месторождений. 2003. Т. 45. № 4. С. 353–371.
- Душин В. А. Магматизм и геодинамика палеоконтинентального сектора Севера Урала. М.: Недра, 1997. 213 с.
- Заварицкий А.Н. Отчет об исследованиях в платиноносном районе Н.-Тагильского округа в 1908 г. // Зап. Горн. ин-та. 1909. Т. 2. Вып. 3. С. 189–212.
- Заварицкий А.Н. Коренные месторождения платины на Урале. Л.: Геол. ком., 1928. 56 с. (Материалы по общей и прикладной геологии; Вып. 108).
- Заварицкий А.Н. Перидотитовый массив Рай-Из в Полярном Урале. М.-Л.: Гос. науч.-тех. геол.-развед. изд., 1932. 221 с.
- Золотов К.К., Волченко Ю.А., Коротеев В.А. и др. Платинометальное оруденение в геологических комплексах Урала. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2001. 198 с.
- Зылева Л.И., Коновалов А.Л., Казак А.П. и др. Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1 : 1 000 000. Сер. Зап.-Сибирская. Лист Q-42 — Салехард. Об. зап. СПб.: ВСЕГЕИ, 2014. 396 с.
- Иванов О.К. Концентрически-зональные пироксенит-дунитовые массивы Урала (Минералогия, петрология, генезис). Екатеринбург: Изд-во Уральского ун-та, 1997. 488 с.
- Кузнецов С.К., Котельников В.Г., Онищенко С.А., Филиппов В.Н. Медно-золото-палладиевая минерализация в ультрабазитах Войкаро-Сыньинского массива на Полярном Урале // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. № 5. 2004. С. 2–4.
- Кузнецов С.К., Шайбеков Р.И., Гайкович М.М., Ковалевич Р.А., Вокуев М.В., Шевчук С.С. Минералогические особенности хромовых руд Лагортинско-Кершорской площади на Полярном Урале // Вестник Коми НЦ УрО РАН. 2013. № 2. С. 73–82.
- Куренков С.Л., Диденко А.Н., Симонов В.Л. Геодинамика палеоспрединга. М.: ГЕОС, 2002. 294 с. (Тр. ГИН РАН; Вып. 490)
- Мурзин В.В., Пальянова Г.А., Аникина Е.В., Молошаг В.П. Минералогия благородных металлов (Au, Ag, Pd, Pt) Волковского Cu-Fe-Ti-V месторождения (Средний Урал) // Литосфера. 2021. Т. 21. № 5. С. 643–659.
- Основные черты геологического строения и минерально-сырьевой потенциал Северного, Приполярного и Полярного Урала. А.Н. Мельгунов, В.П. Водолаская, А.В. Жданов и др. Под ред. А.Ф. Морозова, О.В. Петрова, А.Н. Мельгунова. СПб.: ВСЕГЕИ, 2010. 274 с.



- Полтавец Ю.А., Сазонов В.Н., Полтавец З.И., Нечкин Г.С. Закономерности распределения благородных металлов в рудных парагенезисах Волковского габбрового массива (Средний Урал) // Геохимия. 2006. № 2. С. 167–190.
- Прямоносов А.П., Степанов А.Е., Телегина Т.В. и др. Государственная геологическая карта Российской Федерации. М-б 1 : 200 000 (изд. 2-е). Сер. Полярно-Уральская. Лист Q-41-XII. Об. зап. М.: МФ ВСЕГЕИ, 2013. 213 с.
- Пушкарёв Е.В., Аникина Е.В., Гарути Дж., Заккарини Ф. Хром-платиновое оруденение Нижнетагильского типа на Урале: структурно-вещественная характеристика и проблема генезиса // Литосфера. 2007. № 3. С. 28–65.
- Пыстин А.М., Потапов И.Л., Пыстина Ю.И., Генералов В.И., Онищенко С.А., Филиппов В.Н., Шлома А.А., Терешко В.В. Малосульфидное платинометаллическое оруденение на Полярном Урале. Екатеринбург: УрО РАН, 2011. 152 с.
- Рахимов И.Р., Савельев Д.Е. Природа амфиболов из габброидов кэршорского комплекса (Полярный Урал) // Изв. Отд. наук о Земле и природных ресурсов. Геология. 2023. № 31. С. 47–58.
- Ремизов Д.Н. Островодужная система Полярного Урала (петрология и эволюция глубинных зон). Екатеринбург: УрО РАН, 2004. 221 с.
- Савельев А.А., Савельева Г.Н. Офиолиты Войкаро-Сыньинского массива (Полярный Урал) // Геотектоника. 1977. № 6. С. 46–60.
- Савельева Г.Н. Габбро-ультрабазитовые комплексы офиолитов Урала и их аналоги в современной океанической коре. М.: Наука, 1987. 246 с. (Тр. ГИН АН СССР; Вып. 404).
- Строение, эволюция и минерагения гипербазитового массива Рай-Из. Отв. ред. В.Н. Пучков, Д.С. Штейнберг. Свердловск: УрО АН СССР, 1990.
- Чернышев И.В., Викентьев И.В., Чугаев А.В., Шатагин К.Н., Молошаг В.П. Источники вещества колчеданных месторождений Урала по результатам высокоточного MC-ICP-MS изотопного анализа свинца галенитов // Доклады Академии наук. 2008. Т. 418. № 4. С. 530–535.
- Чернышев И.В., Чугаев А.В., Шатагин К.Н. Высокоточный изотопный анализ Pb методом многоколлекторной ICP-масс-спектрометрии с нормированием по  $^{205}\text{Pb}/^{203}\text{Pb}$ : оптимизация и калибровка метода для изучения вариаций изотопного состава Pb // Геохимия. 2007. № 11. С. 1155–1168.
- Чугаев А.В., Знаменский С.Е. Свинцово-изотопные характеристики месторождения золота Миндяк (Южный Урал): к вопросу об источниках металлов // Геология руд. месторождений. 2018. Т. 60. № 1. С. 57–67.
- Шайбеков Р.И., Гайкович М.М., Шевчук С.С. Сульфидная минерализация в хромовых рудах Лагортинско-Кершорской площади (Полярный Урал) // Вестник Ин-та геологии КомиНЦ УрО РАН. 2012. № 8 (212). С. 13–17.
- Шишкин М.А., Астапов А.П., Кабатов Н.В. и др. Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1:1 000 000 (3-е поколение). Лист Q-41 (Воркута). Об. записка. Ред В.П. Водолазская. СПб.: ВСЕГЕИ, 2007. 541 с.
- Шмелев В.Р., Мон Ф.-Ц. Природа и возраст базитов офиолитового массива Рай-Из (Полярный Урал) // Докл. РАН. 2013. Т. 451. № 2. С. 211–215.
- Язева Р.Г., Бочкарев В.В. Войкарский вулкано-плутонический пояс (Полярный Урал). Свердловск: УНЦ АН СССР, 1984. 160 с.
- Chugaev A.V., Vanin V.A., Chernyshev I.V., Shatagin K.N., Rassokhina I.V., Sadasyuk A.S. Lead isotope systematics of the orogenic gold deposits of the Baikal-Muya belt (Northern Transbaikalia): contribution of the subcontinental lithospheric mantle in their genesis // *Geochem. Int.* 2022. V. 60. P. 1352–1379.
- Crawford M.L. Phase equilibria in aqueous fluid inclusions // *Fluid inclusions: Applications to Petrology: Mineral. Association of Canada. Short Course. Handbook* 6. 1981. P. 75–100.
- Czamanske G.K., Wones D.R. Oxidation during magmatic differentiation, Finnmarks Complex, Oslo Area, Norway: Part 2, the mafic silicates // *J. Petrology*. 1973. V. 14(3). P. 349–380.
- Davis D.W., Lowenstein T.K., Spenser R.J. Melting behavior of fluid inclusions in laboratory-grown halite crystals in the systems NaCl-H<sub>2</sub>O, NaCl-KCl-H<sub>2</sub>O, NaCl-MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O and CaCl<sub>2</sub>-NaCl-H<sub>2</sub>O // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1990. V. 54(3). P. 591–601.
- De Caritat P., Hutcheon I. A. N., Walshe J. L. Chlorite geothermometry: a review // *Clays and clay minerals*. 1993. V. 41. № 2. С. 219–239.
- Doe B.R., Zartman R.E. Chapter 2. Plumbotectonics I. The Phanerozoic // H.L. Barnes (Editor), *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*, 2nd Ed., New York: Wiley-Interscience, 1979. P. 22–70.
- Fleet M., Barnett R.L. Al<sup>IV</sup>/Al<sup>VI</sup> partitioning in calciferous amphiboles from the Frood mine, Sudbury, Ontario // *Canad. Mineral*. 1978. V. 16. P. 527–532.
- Gao X., Thiemens M. Isotopic composition and concentration of sulfur in carbonaceous chondrites // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1993. V. 57. P. 3159–3169.
- Henry D.J., Guidotti C.V., Thomson J.A. The Ti-saturation surface for low-to-medium pressure metapelitic biotites: implications for geothermometry and Ti-substitution mechanisms // *Amer. Mineral*. 2005. V. 90. P. 316–328.

- Holland T., Blundy J. Non-ideal interactions in calcic amphiboles and their bearing on amphibole-plagioclase thermometry // Contributions to mineralogy and petrology. 1994. T. 116. C. 433–447.
- Labidi J., Cartigny P., Birck J.L., Assayag N., Bourrand J.J. Determination of multiple sulfur isotopes in glasses: A reappraisal of the MORB  $\delta^{34}\text{S}$  // Chemical Geology. 2012. V. 334. P. 189–198.
- Labidi J., Cartigny P., Moreira M. Non-chondritic sulphur isotope composition of the terrestrial mantle // Nature. 2013. T. 501. №. 7466. C. 208–211.
- Leake B.E. On aluminous and edenetic amphiboles // Mineralog. Mag. 1971. V. 38. P. 389–407.
- Murzin V., Palyanova G., Mayorova T., Beliaeva T. The gold–palladium Ozernoe occurrence (Polar Urals, Russia): mineralogy, conditions of formation, sources of ore matter and fluid // Minerals. 2022. V. 12. Paper 765. <https://doi.org/10.3390/min12060765>
- Plotinskaya O.Y., Chugaev A.V., Selmann R. Lead isotope systematics of porphyry–epithermal spectrum of the Birgilda–Tomino ore cluster in the South Urals, Russia // Ore Geology Reviews. 2017. V. P. 204–215.
- Spenser R.J., Moller N., Weare J.H. The prediction of mineral solubilities in mineral waters: a chemical equilibrium model for the Na-K-Ca-Mg-Cl-SO<sub>4</sub> system at temperatures below 25 °C // Geochim. Cosmochim. Acta. 1990. V. 54. № 3. P. 575–590.
- Vikentyev I.V., Tyukova E.E., Vikent'eva O.V., Chugaev A.V., Dubinina E.O., Prokofiev V.Yu., Murzin V.V. Vorontsovka Carlin-style gold deposit in the North Urals: mineralogy, fluid inclusion and isotope data for genetic model // Chemical Geology. 2019. V. 508. P. 144–166.
- Zaccarini F., Garuti G., Pushkarev E., Thalhammer O. Origin of platinum group minerals (PGM) inclusions in chromite deposits of the Urals // Minerals. 2018. V. 8(9). Paper 379. P. 1–21.

## VASILINOVSKOE PLATINUM-PALLADIUM OCCURRENCE – A NEW TYPE OF MINERALIZATION IN THE OPHIOLITES OF THE POLAR URALS. COMMUNICATION 2. METAMORPHISM, PTX-PARAMETERS AND SOURCES OF MATTER

©2025. I. V. Vikentyev<sup>a, \*</sup>, E. E. Tyukova<sup>a, b</sup>, A. V. Chugaev<sup>a</sup>, I. D. Sobolev<sup>a</sup>, M. A. Yakushik<sup>a, c</sup>,  
E. O. Groznova<sup>a</sup>, Yu. N. Ivanova<sup>a</sup>, A. P. Kondrikova<sup>a</sup>, V. D. Mokry<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy, and Geochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119017 Russia

<sup>b</sup>Scientific Geoinformation Center, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119019 Russia

<sup>c</sup>Institute of Experimental Mineralogy, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow Oblast, 142432 Russia

In this paper, ore-containing amphibolized gabbroids from the new low–sulfide ore occurrence of noble metals (Pt–Au–Pd) Vasilinovskoe, located near the Kharp town in the Yamalo–Nenets Autonomous okrug, are studied in detail. These rocks presumably belong to the Kershorsky complex, which is dated mainly to the Late Ordovician. Due to metamorphism, up to the appearance of amphibolites, a number of generations of amphiboles and plagioclases occurred; then epidote, chlorite, and some other minerals crystallized. Peak *PT* parameters probably reached ~6 kbar and ~700 °C; for later paragenesis, ~4 kbar and ~650 °C, decreasing to 1 kbar and ~550 °C, thus decompression occurred. For the late low-temperature transformations, chlorite geothermometer estimations reveal *t* = 275–100 °C. Mineralization zones are developed in these rocks (from the first cm to 50 m, sulfides 1–3 vol.%). The platinum group elements in them are represented by micron–sized palladium minerals – tellurides (merenskiite, temagamite, kotulskite, sopcheite), antimonides (stibiopalladinite, sadberite) and arsenoantimonides (arsenic stibiopalladinite, isomerthite), as well as others – moncheite, native osmium and others. The formation of noble-metal parageneses was associated with late-magmatic processes, as well as with subsequent redistribution by magmatogenic hydrothermal fluids, at temperature decreasing down to ~250 °C; pressure decreased from ~0.9–1.3 to ~0.4–0.5 kbar. The sulfur isotopic composition  $\delta^{34}\text{S}$  (‰) in pyrite varies from –4.2 to +6.3, in chalcopyrite from –1.6 to +4.2. In pyrite of southern flank of the occurrence,  $\delta^{34}\text{S}$  = –2.02 ... +2.72 ‰; in chalcopyrite,  $\delta^{34}\text{S}$  = –1.74 ... +0.29. According to the Pb–Th–U isotopic parameters and the sulfur isotopic composition of sulfides, the sources of the studied low-sulfide mineralization are similar to mantle-type sources.

**Keywords:** gabbro, amphibolites, palladium tellurides, metamorphism, fluids, *PTX* conditions, sulfur and lead isotopic compositions, ore matter sources, Polar Urals

УДК 553.441:553.499

## “НЕВИДИМОЕ” ЗОЛОТО И ДРУГИЕ ЭЛЕМЕНТЫ-ПРИМЕСИ В ПИРИТЕ И АРСЕНОПИРИТЕ ВКРАПЛЕННЫХ РУД ЗОЛОТОРУДНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ МАЙСКОЕ (ЧУКОТКА)

© 2025 г. Н. В. Сидорова<sup>а, \*</sup>, А. В. Волков<sup>а, \*\*</sup>, Е. Э. Тюкова<sup>а, b</sup>, Е. Н. Кайгородова<sup>а</sup>,  
Е. В. Ковальчук<sup>а, c</sup>, Е. А. Минервина<sup>а</sup>

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

<sup>b</sup>Научный геоинформационный центр РАН, ул. Новый Арбат, 11, Москва, 119091 Россия

<sup>c</sup>Российский государственный геологоразведочный университет имени Серго Орджоникидзе,  
ул. Миклухо-Маклая, 23, Москва, 117997 Россия

\*E-mail: nsidorova989@mail.ru

\*\*E-mail: tma2105@mail.ru

Поступила в редакцию 08.08.2024 г.

После доработки 28.10.2024 г.

Принята к публикации 01.11.2024 г.

С помощью современных прецизионных методов (рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и лазерным пробоотбором (ЛА-ИСП-МС)) проведено изучение состава золотоносных сульфидов (пирита и арсенопирита) вкрапленных упорных руд золоторудного месторождения Майское (Центральная Чукотка). Установлены закономерности распределения как макрокомпонентов (As, Fe, S), так и элементов-примесей (Ni, Zn, Sb, Co, Cu, Ag) в пирите и арсенопирите, в том числе определено содержание “невидимого” Au и его корреляционные связи с другими элементами. На основании полученных данных установлена последовательность кристаллизации и взаимоотношения золотоносных сульфидов для основного и самого продуктивного золото-сульфидного этапа образования месторождения.

**Ключевые слова:** Чукотка, месторождение Майское, пирит, арсенопирит, “невидимое” золото, РСМА, ЛА-ИСП-МС

**DOI:** 10.31857/S0016777025020025, **EDN:** TWJPVH

### ВВЕДЕНИЕ

Майское месторождение (Чукотка), наряду с такими объектами, как Олимпиада, Ведуга (Красноярский край); Нежданинское, Кючус (Якутия), Албазино (Хабаровский край), является одним из наиболее известных отечественных месторождений, содержащих основную или значительную часть золота в рассеянном виде в сульфидах (так называемое “невидимое” золото) (Волков, Сидоров, 2007). Исследование золотоносных сульфидов для этих объектов актуально как с научной, так и с практической точки зрения. Присутствие невидимого золота в сульфидах придает рудам упорные свойства, поэтому данные по распределению такого золота в отдельных минералах имеют ценность для разработки схем обогащения руд. Изучение распределения микроэлементов в золотоносных

сульфидах, образующих промышленные скопления, может дополнить известную информацию об условиях формирования таких уникальных объектов.

Золотоносные сульфиды вкрапленных руд Майского месторождения, в особенности тонкоигльчатый арсенопирит, привлекали внимание многих исследователей. Одним из первых был А.М. Гаврилов (ЦНИГРИ). В арсенопирите А.М. Гавриловым и А.П. Плешаковым (Гаврилов и др., 1982) с помощью методов растровой электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа выявлено неравномерное, кучное скопление округлых включений золота размером 0.04–0.3 мкм. Было установлено, что тонкодисперсное золото распределено по всему объему зерен арсенопирита. По данным атомно-абсорбционного и нейтронно-активационного

анализов, средние содержания золота для арсенипирита составили 620 г/т, а для пирита — 40 г/т (Новожилов, Гаврилов, 1999).

Кроме того, исследования золотоносных сульфидов месторождения Майское проводились сотрудниками МГУ под руководством М.С. Сахаровой, результаты подробно рассмотрены в монографии (Шило и др., 1992). Геохимические особенности сульфидов изучались лазерным микроспектральным анализом мономинеральных фракций. По данным авторов, максимальная концентрация золота в арсенипирите составляет 500 г/т. В пирите максимальные концентрации золота (до 156 г/т) отмечены в округлых осадочно-диагенетических разновидностях.

Сканирующим электронным микроскопом на поверхности кристаллов тонкокристаллического арсенипирита и, в меньшей степени, пирита обнаружены мелкие частицы округлой и изометричной формы размером до 6 мкм, обладающие повышенной эмиссией вторичных электронов. Поскольку это явление характерно для самородных химических элементов с высоким средним атомным номером (Au, Ag, Pt), а также по сходству с морфологией видимого золота было сделано предположение, что это и есть частицы тонкодисперсного золота (Шило и др., 1992).

В работе (Бортников и др., 2004) приведены результаты рентгеноспектрального и атомно-абсорбционного исследования пирита и арсенипирита кварц-пирит-арсенипиритовой минеральной ассоциации с тонкодисперсным золотом Майского месторождения. По данным РСМА, в удлиненно-призматическом арсенипирите отношение S/As колеблется от 1.054 до 1.482, а содержание золота достигает 1.2 мас. %. В пирите этим методом установлено до 6.5 мас. % As и до 0.4 мас. % Au. Диапазон концентраций золота, полученный атомно-абсорбционным анализом, составляет 182.4–1030 г/т для арсенипирита и 1.44–42.74 г/т для пирита. Авторами отмечено, что в зернах арсенипирита с максимальным содержанием золота при микроскопических исследованиях самородного золота не было обнаружено.

Согласно (Волков и др., 2007), в арсенипирите из образцов вкрапленных руд Майского месторождения микрорентгеноспектральным методом было установлено содержание золота от 0 до 1100 г/т при среднем 320 г/т по 10 зернам. По данным нейтронно-активационного анализа, содержание золота в арсенипирите варьирует

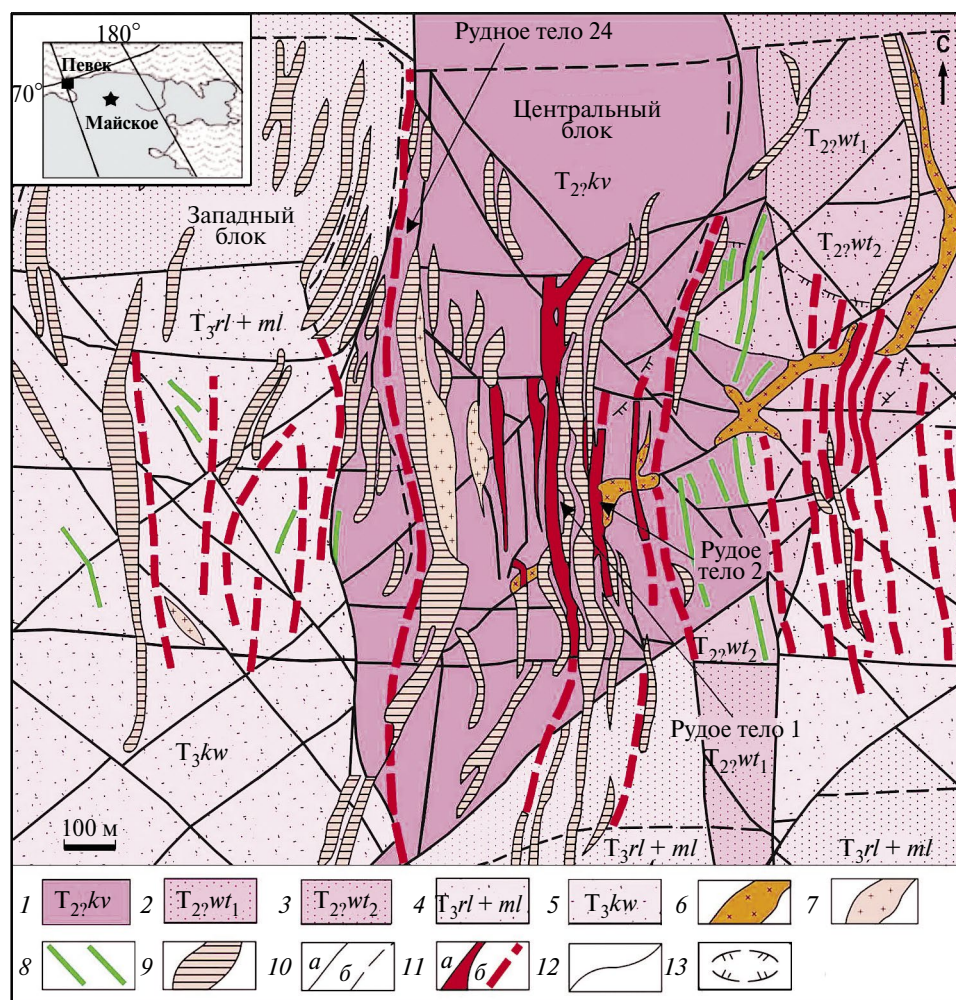
от 300 до 1975 г/т. Также авторами отмечено, что максимальную золотоносность имеют арсенипириты с наиболее высоким серно-мышьяковым отношением. По данным авторов, в пирите вкрапленных руд Майского месторождения содержание золота оказалось ниже предела обнаружения рентгеноспектральным микроанализатором. Однако были установлены высокие содержания мышьяка на периферии метакристаллов пирита.

В данной работе изложены результаты исследования золотоносных сульфидов (пирита и арсенипирита) Майского месторождения рентгеноспектральным методом и масс-спектрометрией с индуктивно-связанной плазмой и лазерным пробоотбором. Основной целью работы являлось определение типоморфных характеристик распределения микроэлементов в золотоносных сульфидах с “невидимым” золотом.

### ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ И МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ ЗОЛОТОРУДНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ МАЙСКОЕ

Месторождение Майское расположено в 180 км восточнее г. Певек — административного центра Чаунского района Чукотского автономного округа (фиг. 1, врезка). Месторождение открыто в 1972 г. в результате геологической съемки масштаба 1 : 50000 геологами Чаунской ГРЭ ПГО “Севвостгеология” С.А. Григоровым и Н.М. Саморуковым (Григоров и др., 1973). Разведка месторождения осуществлялась до 1982 г. (Новожилов и др., 1983). Майское — одно из пяти крупнейших золоторудных месторождений России по запасам. В 2009 г. оно было приобретено компанией «Полиметалл», с 2010 г. на месторождении работает подземный рудник, а с 2016 г. — карьер. Флотационная фабрика мощностью 850 тыс. тонн в год вступила в строй в 2013 г. Запасы и ресурсы месторождения, по данным компании ([www.polymetal.ru](http://www.polymetal.ru)), на конец 2021 г. составляют 155 т золота. В 2021 г. рудник произвел 4.3 т золота.

Упорные руды Майского месторождения перерабатываются методом флотации с получением сульфидного золотосодержащего концентрата, который затем транспортируется морем на Амурский металлургический комбинат для извлечения золота методом автоклавного окисления и цианирования или продается на мировом рынке ([www.polymetal.ru](http://www.polymetal.ru)).



**Фиг. 1.** Схематическая геологическая карта Майского месторождения по (Новожилов, Гаврилов, 1999; Волков и др., 2006), дополненная. На врезке показано географическое местоположение месторождения.

Средний триас: 1 – алевролиты кевеемской свиты; 2 – разноразмерные песчаники ватапваамской свиты, нижней подсвиты; 3 – разноразмерные песчаники ватапваамской свиты, верхней подсвиты. Верхний триас: 4 – переслаивающиеся песчаники и алевролиты рельекуеемской и мелюеемской свит; 5 – переслаивающиеся песчаники и алевролиты кувеемской свиты; 6–9 – магматические породы ранне-позднемеловые: 6 – гранодиориты и гранит-порфиры; 7 – аплиты; 8 – лампрофиры; 9 – риолит-порфиры; 10 – разломы установленные (а) и предполагаемые (б); 11 – рудные тела, выходящие на поверхность (а), слепые (б); 12 – геологические границы; 13 – контур серицитовых метасоматитов (березитов).

### Геологическое строение

Майское рудное поле находится в границах Кукенейской сателлитной интрузивно-купольной структуры (ИКС), расположенной в центральной части Чукотской складчатой системы мезозой в пограничной зоне с Охотско-Чукотским вулканическим поясом (Волков и др., 2006). Рудное поле сложено дислоцированными песчано-сланцевыми породами среднего и верхнего триаса, прорванными многочисленными дайками и субвулканическими телами кислого состава и единичными дайками лампрофиров мелового возраста.

Месторождение Майское приурочено к дочернему купольному поднятию в пределах ИКС. Структура месторождения определяется горст-антиклинальной складкой (эродированным куполом) северо-восточного простирания с южным погружением шарнира под углом 15°–20°, осложненной блоковыми подвижками по широтным и субмеридиональным разломам, обусловившим возникновение линейных зон динамометаморфизма, вмещающих рудные тела.

Около 30% объема месторождения занимают дайки, которые представлены полем 3 × 3 км сближенных субпараллельных тел общего



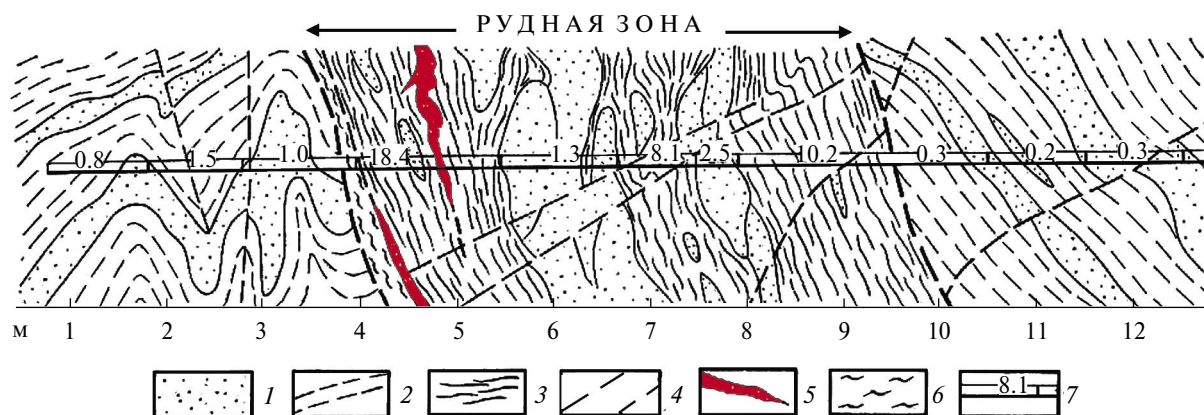
меридионального простирания. Выделяются две генерации даек, последовательно сменявших друг друга: 1) гранит-гранодиорит-порфиры, аплиты и лампрофиры; 2) субвулканические риолит-порфиры. Мощность даек варьирует от первых метров до 50–60 м, падение их в основном юго-восточное, под углами 50–70°. Основную массу магматических пород месторождения составляют поздние дайки риолит-порфиров. Время внедрения дайковых тел, по данным определений изотопного возраста (К-Аг метод, лаборатория изотопной геохронологии СВКНИИ ДВО РАН (Волков и др., 2006)), относится к рубежу раннего и позднего мела. На месторождении поле даек сопровождается широким развитием эксплозивных брекчий, распространенных преимущественно в центральной его части. Брекчии залегают в виде сближенных ветвящихся тел жилообразной формы и распространяются на глубину более 700 м от поверхности. Общее их простирание также субмеридиональное, преобладающее падение восточное, под углом 60–75°. Брекчии состоят из обломков всех типов осадочных пород разреза, сцементированных в различной степени измельченными и плотно соприкасающимися частицами тех же пород, которые встречаются в обломках.

В центральной части месторождения распространены осветленные метасоматические породы кварц-серицитового состава (редко с карбонатом), отнесенные к березитам (Новожилов, Гаврилов, 1999; Артемьев, 2016), с которыми парагенетически связано редкометальное

оруденение. Переход к неизмененным породам постепенный на расстоянии 30–50 м. Контур метасоматитов имеет форму овала, вытянутого в северо-восточном направлении и расширяющегося книзу. По данным (Волков и др., 2006), золоторудные тела находятся вне поля метасоматитов данного типа.

В пределах месторождения установлено более 30 рудных тел, 70% которых не выходят на поверхность. Длина рудных тел по простиранию от 200 до 1200 м. По падению большинство из них не оконтурено. Средняя мощность тел – 2 м, среднее содержание золота – 11.5 г/т. Рудные тела имеют четкие геологические границы и представлены минерализованными зонами дробления пород, местами подвергшихся сульфидизации, прожилковому окварцеванию и в меньшей степени серицитизации и каолинизации. Контуров рудных тел определяют как геологическими границами, выделяющими зоны наиболее динамометаморфически переработанных сульфидизированных пород (фиг. 2), так и по данным опробования (Новожилов и др., 1988).

Рудовмещающими породами служат алевролиты, глинистые сланцы и мелкозернистые песчаники кевеевской, релькувеевской-мелювеевской, реже – ватапваамской свит, редко дайки риолит-порфиров, импрегнированные тонкокристаллической вкрапленностью золотоносных сульфидов (пирита и арсенопирита).



**Фиг. 2.** Строение рудной зоны (рудное тело 1) Майского месторождения (Новожилов и др., 1988). 1 – мелкозернистые песчаники; 2 – переслаивающиеся алевролиты и алевро-глинистые сланцы; 3 – интенсивно кливажированные алевролиты с вкрапленной рудной минерализацией; 4 – разрывные нарушения; 5 – кварц-антимонитовые жилы; 6 – зоны милонитизации с зеркалами скольжения; 7 – бороздовые пробы и результаты их пробирного анализа на золото (г/т).

### Минеральный состав руд

Минералогия руд месторождения Майское подробно рассмотрена в ряде работ (Андреев, 1984; Шило и др., 1992; Новожилов, Гаврилов, 1999; Бортников и др., 2004:).

Было установлено (Гаврилов и др., 1982; Гаврилов и др., 1986), что золото на месторождении встречается как в свободной форме, так и в “невидимой” в сульфидах. Основная масса золота в рудах (до 90%) заключена в сульфидах, преимущественно в арсенопирите.

Первичные руды представлены вкрапленностью мельчайших (десятые-сотые-тысячные доли миллиметра) кристаллов и сростков золотоносного арсенопирита и пирита в темноокрашенных, нередко слабо окварцованных осадочных породах (фиг. 3). Встречаются также микропрожилки кварца, содержащие золотоносные сульфиды.

Содержание сульфидов во вкрапленных рудах составляет в среднем 6–8 об. %, при заметном (в 2–3 раза) преобладании пирита. Содержание в руде сурьмы достигает 0.2 мас. %, органического углеродистого вещества в среднем 0.3 мас. %, мышьяка 1.5 мас. %, серебра 4 г/т. Пирит содержит до 5–7 мас. % мышьяка.

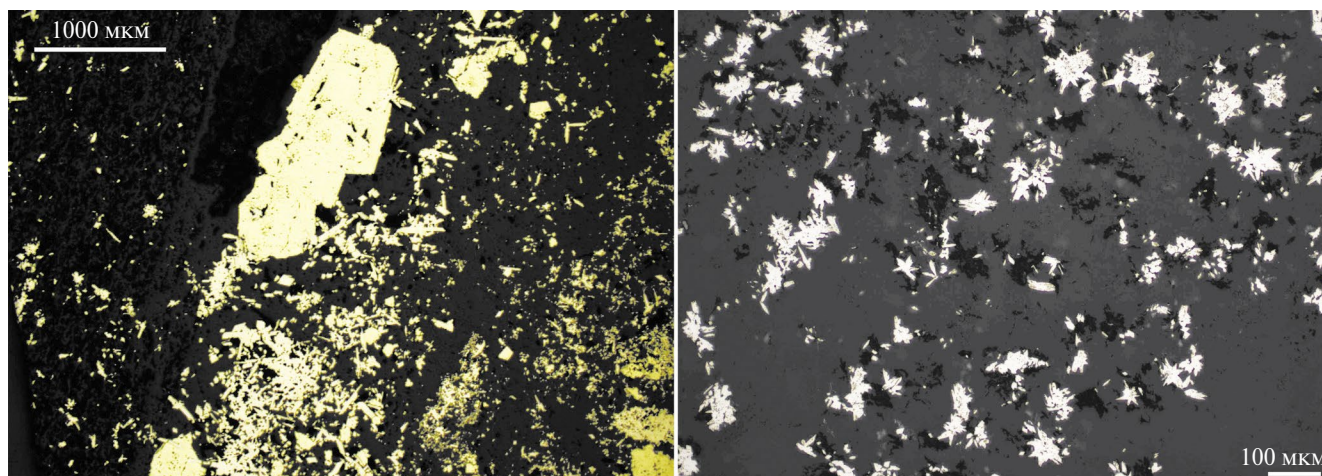
В пределах некоторых рудных тел наблюдаются также кварц-сульфидно-полиметаллические и кварц-антимонитовые жилы, прожилки и гнезда, нередко с мелкой вкрапленностью самородного золота, содержание которого более 20 г/т, а содержание серебра местами достигает 700 г/т. Золото в этих рудах крупное > 1 мм, пробность – 850–950‰.

Верхняя часть рудных тел месторождения, выходящих на поверхность, окислена до глубины 80 м. Среднее содержание золота в окисленных рудах – 22 г/т. Размеры выделений золота в окисленных рудах – 0.01–0.1 мм, пробность – 950‰. (Новожилов, Гаврилов, 1999; Волков и др., 2006).

По данным исследований Андреева Б.С. (Андреев, 1984), на стадии разведки месторождения установлено в самом общем виде зональное распределение ассоциаций двух минеральных комплексов: редкометалльно-полиметаллического (Mo-W-Sn-Zn-Pb) и сурьмяного с преимущественным смещением редкометалльного к восточному флангу проявления, а сурьмяного – к западному.

В результате минералогических исследований сотрудников ЦНИГРИ (Новожилов, Гаврилов, 1999) была предложена следующая схема развития рудного процесса на месторождении Майское: 1) формирование штокверкового пирротин-молибденит-кварцевого редкометалльного оруденения, связанного с плутоногенной группой даек в центральной части месторождения; 2) образование золото-сульфидных (золото-пирит-арсенопиритовых) вкрапленных руд в минерализованных зонах дробления; 3) развитие сереброносной кварц-полисульфидной жильной минерализации; 4) формирование кварц-антимонитовых жил и самородно-мышьяковой минерализации.

Согласно исследованиям сотрудников кафедры минералогии МГУ (Бортников и др., 2004), предполагается, что Майское месторождение сформировалось в три следующих этапа: 1) золото-сульфидный с вкрапленной



Фиг. 3. Богатая вкрапленная пирит-арсенопиритовая руда Майского месторождения, рудное тело 1. Фото в отраженном свете поляризационного микроскопа.

пирит-арсенопиритовой ассоциацией с “невидимым” золотом; 2) редкометальный, с кварц-молибденитовой кварц-вольфрамитовой ассоциацией и сульфидами (галенит, сфалерит, сульфосоли Pb и Cu); 3) золото-антимонитовый с кварц-антимонитовой ассоциацией с блеклой рудой, халькостибитом, халькопиритом.

Петрография и минералогия рудоносных метасоматитов охарактеризована в (Артемьев, 2016). Технологические свойства упорных золото-сульфидных руд приведены в работе (Толканов и др., 2019).

Совмещение различных минеральных и структурных типов оруденения в пределах Майского месторождения обуславливает морфологическое разнообразие руд и существенно затрудняет их генетическую интерпретацию

### ФАКТИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для изучения были взяты образцы из коллекции Б.С. Андреева (СВКНИИ ДВО РАН) (Андреев, 1984), отобранные из рудного тела 1, они представлены окварцованными алевритами с вкрапленной пирит-арсенопиритовой минерализацией.

Химический состав исследуемых сульфидов был определен с помощью рентгеноспектрального микроанализатора JXA-8200 (JEOL) (метод РСМА) в ИГЕМ РАН (аналитик — Ковальчук Е.В.). Помимо макрокомпонентов (As, Fe, S) и основных элементов-примесей (Ni, Zn, Sb, Co, Cu, Ag) в пирите и арсенопирите было измерено содержание Au (предел обнаружения (3 $\sigma$ ) 45 ppm) по методике, подробно описанной в (Ковальчук и др., 2019).

Элементы-примеси в сульфидах изучались методом ЛА-ИСП-МС на квадрупольных масс-спектрометрах Agilent 7700х в ИМинУрО РАН (аналитик — Д.А. Артемьев) и ThermoXSeries 2 в лаборатории ИГЕМ РАН (аналитик — Минервина Е.А.), оснащенных лазерной абляционной системой NewWaveResearch UP-213. Настройки плотности потока составляют 1.8–5.5 Дж/см<sup>2</sup> для пирита и 3.0–4.5 Дж/см<sup>2</sup> для арсенопирита. Каждый анализ проводился точечно или линией с размером лазерного пятна 30–55 мкм. С помощью лазерного пробоотбора было проанализировано 15 точечных и 13 профильных проб пирита и 12 точечных и 11 профильных проб арсенопирита. Внешний калибровочный стандарт USGS MASS-1 и UQAC FeS-1.

Внутренний стандарт (IS) для пирита и арсенопирита — <sup>57</sup>Fe. Для количественного расчета использовалось содержание железа, полученное методом РСМА.

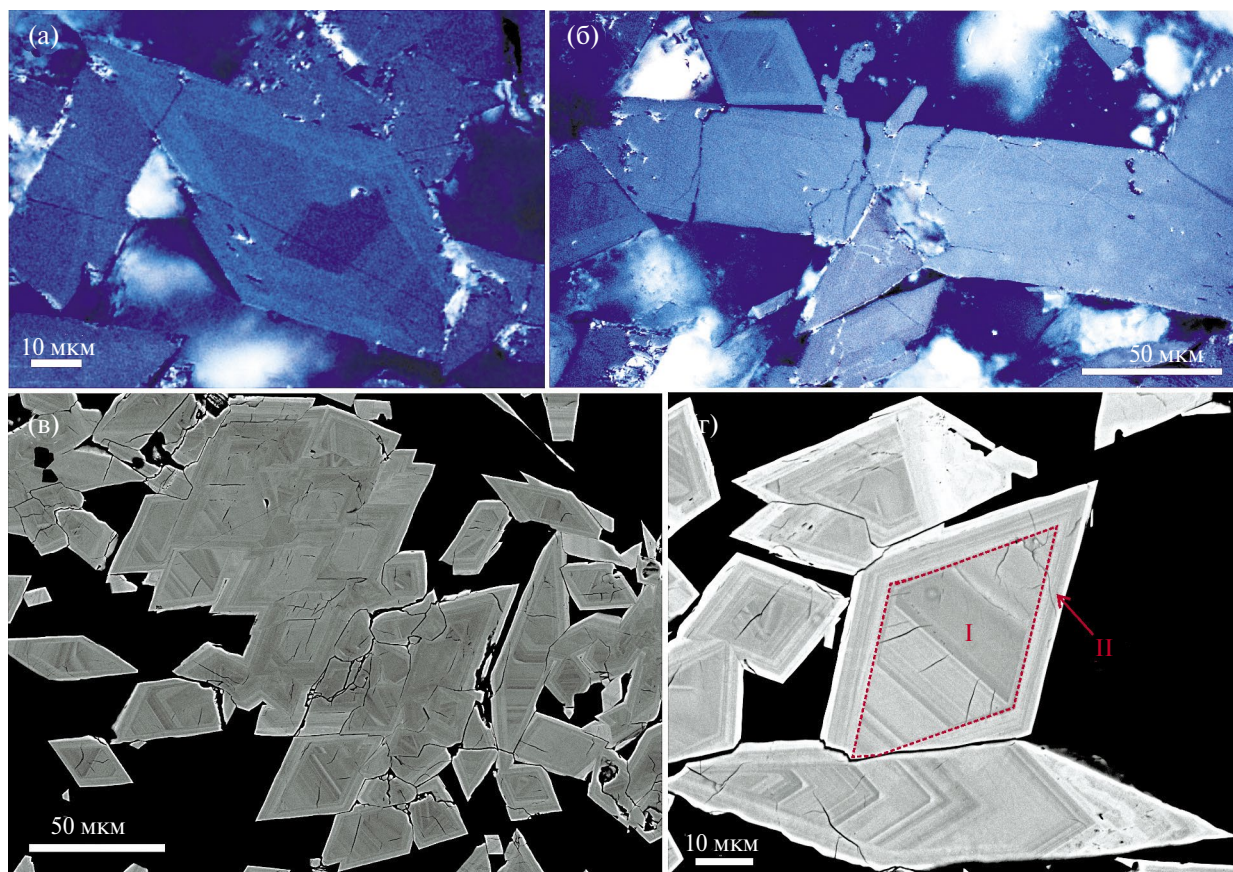
### РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ АРСЕНОПИРИТА

Арсенопирит представлен идиоморфными и гипидиоморфными кристаллами удлиненно-призматического габитуса длиной ~150 мкм (коэффициент удлинения до 1 : 10), образующими характерные звездчатые агрегаты (фиг. 3).

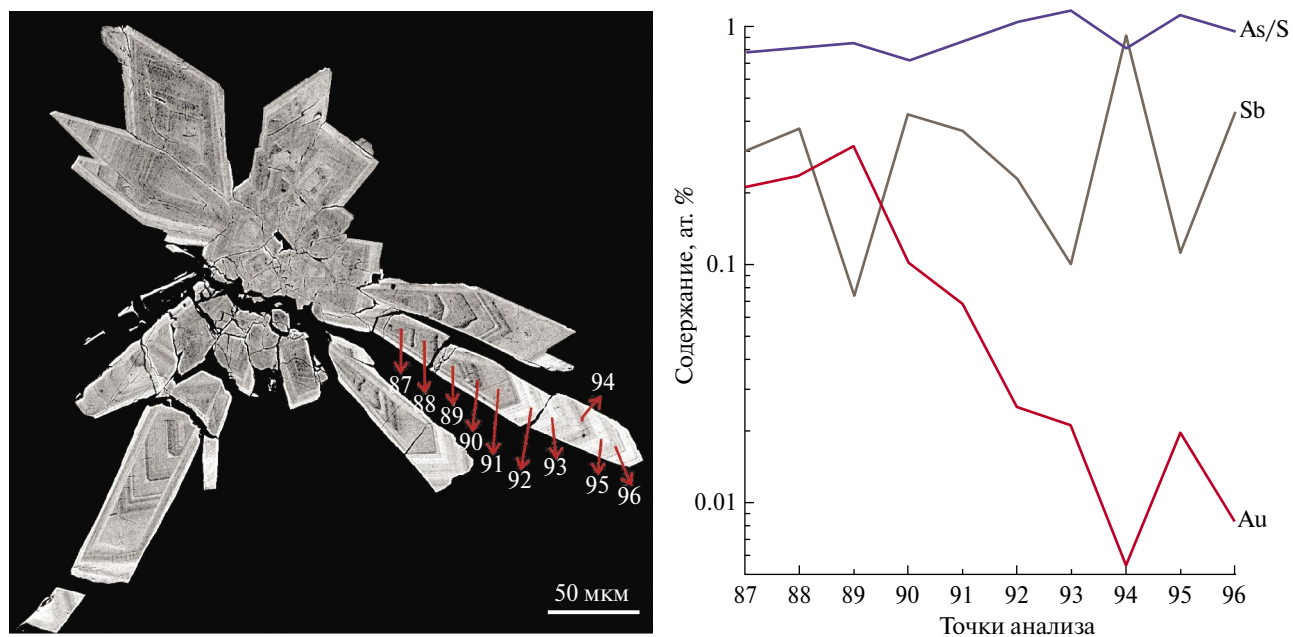
Арсенопирит имеет, как правило, сложное зональное строение, видимое при скрещенных николях поляризационного микроскопа (фиг. 4а, б). Помимо тонкой осцилляторной зональности, в кристаллах арсенопирита наблюдается изменение кристаллографической ориентировки роста, из-за чего четко прослеживаются центральная (I) и внешняя (II) зоны (фиг. 4в, г). Сканирование поверхности поперечных ромбовидных срезов кристаллов арсенопирита в обратно-рассеянных электронах подтвердило этот рисунок зональности (фиг. 4–6), вызванный вариацией количества As и S. Соотношение As/S в центральной, более темной (в обратно-рассеянных электронах) зоне-I составляет 0.7–0.8. К краям кристаллов, в более светлой зоне-II, соотношение As/S скачкообразно увеличивается до 1.17. Количество Fe в зоне-I варьирует (ат. %) от 34.8 до 35.2, в светлой внешней зоне-II — от 34.07 до 35.4. По данным РСМА, в единичных аналитических точках арсенопирит содержит Co (0.07–0.08 мас. %), Ni (0.07–0.08 мас. %) и Cu (0.09–0.15 мас. %). Повсеместной примесью является сурьма (0.06–2.06 мас. %), при этом ее распределение имеет осцилляторный характер с тенденцией увеличения содержания от центра к краю кристаллов (фиг. 5).

По данным РСМА, золото в арсенопирите установлено выше предела обнаружения в 75% всех аналитических точек и достигает 0.47 мас. %. При профильном зондировании продольных срезов индивидуальных кристаллов по основным макрокомпонентам и золоту было выявлено, что последним обогащены более темные (в обратно-рассеянных электронах), то есть более сернистые, центральные части кристаллов. К краям, в более светлых (в BSE), соответственно более мышьяковистых, зонах содержание золота уменьшается на порядок (фиг. 5, 6). При этом распределение Au крайне неравномерно даже в пределах центральных зон кристаллов и, как видно из графиков

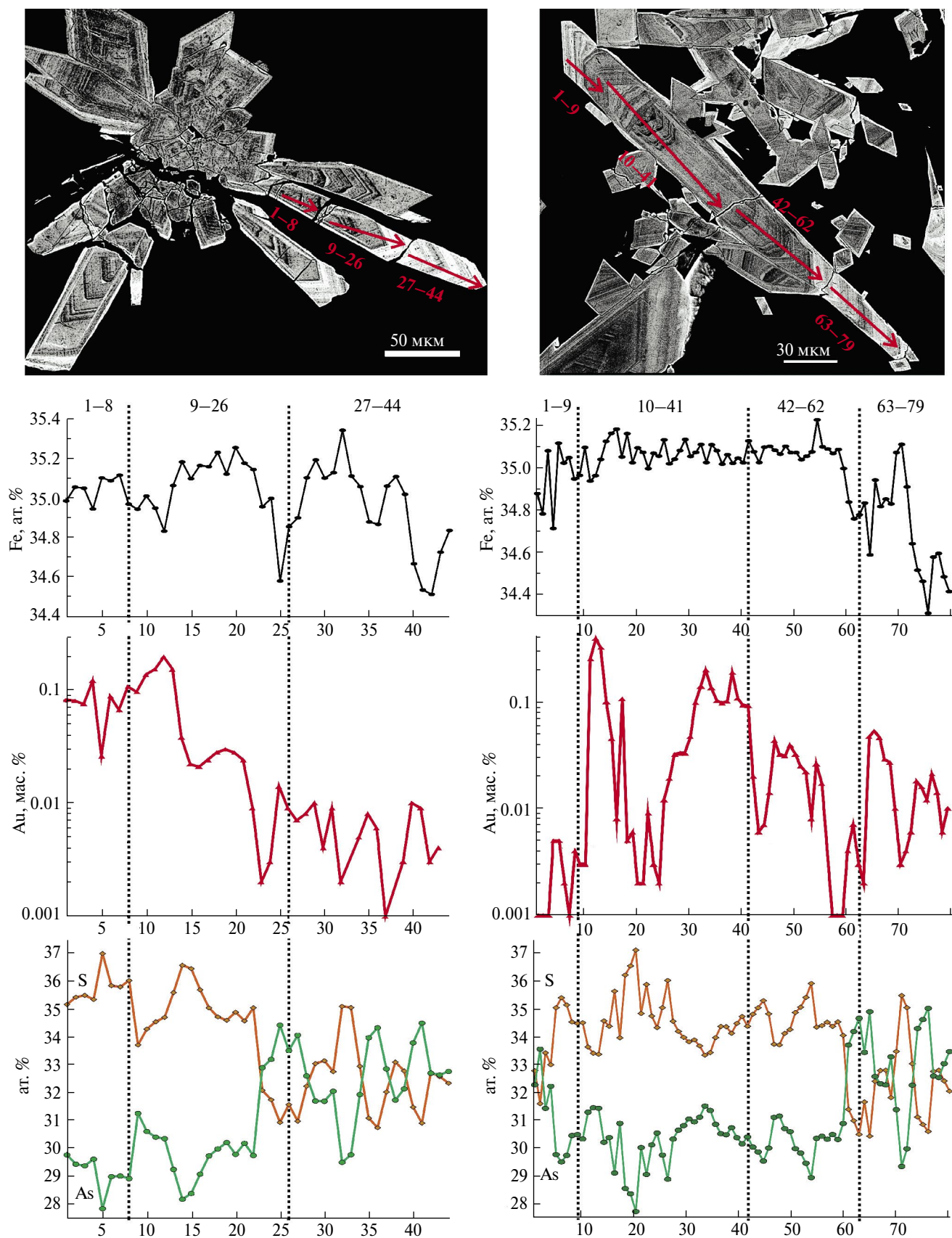




**Фиг. 4.** Зональный арсенопирит месторождения Майское: (а), (б) — фото при скрещенных николях поляризационного микроскопа в отраженном свете; (в), (г) — изображение в обратно-рассеянных электронах, красным цветом обозначены центральная зона-I и внешняя зона-II.



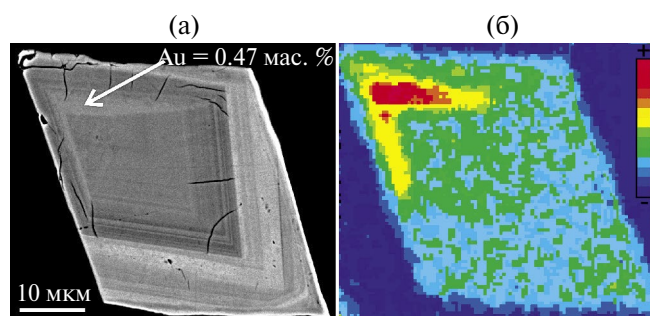
**Фиг. 5.** Распределение золота, сурьмы, мышьяка и серы (соотношение As/S) в кристалле арсенопирита (BSE-изображение), по данным РСМА. Цифры на фото соответствуют точкам анализа на графике.



**Фиг. 6.** Профили зондирования в кристаллах арсенопирита с графиками распределения Fe, S, As (ат. %) и Au (мас. %). Цифрами отмечены номера анализов, указанные на профиле.



на фиг. 6, максимальные содержания золота приурочены к определенным участкам в зоне-I. На карте распределения золота (фиг. 7) по площади поперечного среза кристалла арсенопирита также видно, что максимальные содержания Au сконцентрированы в более светлых (=более мышьяковистых) тонких участках в пределах центральной зоны-I.



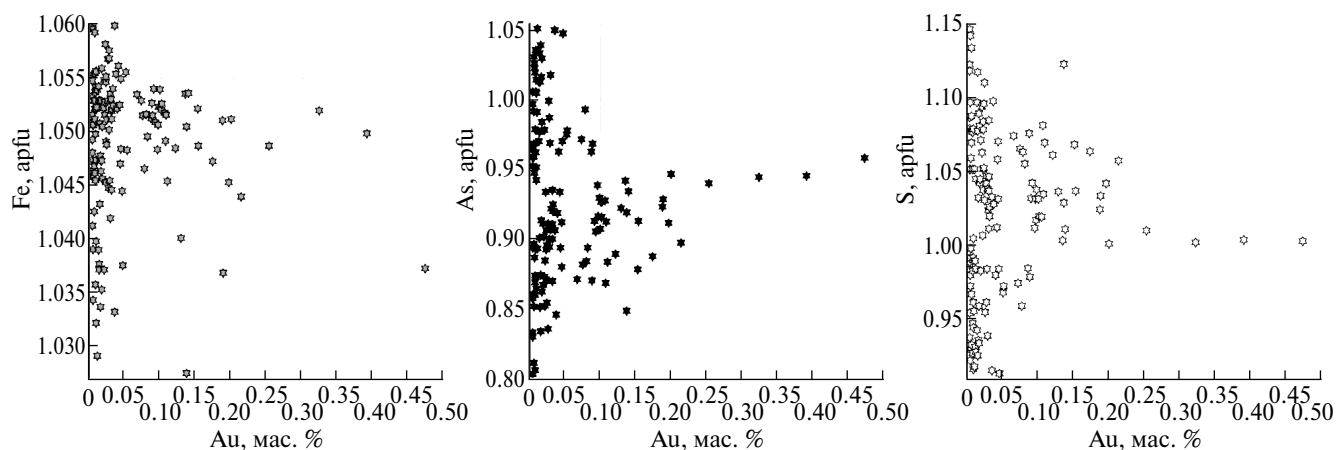
**Фиг. 7.** Зональный метакристалл арсенопирита. а — изображение в обратно-рассеянных электронах, б — карта распределения Au, полученная при условии съемки РСМА: Au (Mα, РЕТН), ток 20 нА, время в точке 100 мс.

По всей выборке полученных данных не отмечено значимой корреляции золота с макрокомпонентами (фиг. 8), хотя при содержании золота > 0.1 мас. % коэффициент корреляции для пары Au-As составляет 0.5 (при  $n=24$ ). Максимальным содержаниям золота (от 0.25 до 0.47 мас. %) соответствуют значения As/S, равные 0.93–0.96. Содержаниям Au от 0.1 до 0.21 мас. % отвечает диапазон значений As/S = 0.8–0.95. Содержаниям Au от 0.0045

до 0.1 мас. % соответствует диапазон значений As/S = 0.7–0.92. В профилях зондирования индивидуальных кристаллов прослеживается обратная корреляция золота и сурьмы (фиг. 5).

В поперечных срезах кристаллов арсенопирита отчетливо видны трещины, не выходящие за пределы темной зоны. Это позволяет предположить, что внешние мышьяковистые зоны нарастали на ранние более сернистые с некоторым перерывом. В подтверждение этому на фиг. 4г заметны неровные пористые светлые участки, разделяющие внешние и внутренние зоны, что может указывать на растворение кристалла при перерыве или изменении условий кристаллизации.

Методом ЛА-ИСП-МС было выполнено 35 анализов арсенопирита. Содержания наиболее распространенных элементов-примесей (Co, Ni, Cu, Ag, Sb, Au, Tl, Pb, Bi), встречающихся в 70–90% проб, указаны в таблице 1. В 20–40% проб обнаружены следующие элементы (максимальное значение, в г/т): Zn (40); Se (39); Sn (12); W (9); Hg (30). Хотя аналитический пучок лазера не улавливает тонких зон, тем не менее по результатам лазерного профилирования были выявлены некоторые закономерности распределения микроэлементов. Центральные, более сернистые зоны арсенопирита содержат повышенные концентрации золота и свинца. Содержания Co и Ni здесь ниже предела обнаружения. Также в центральных темных (BSE) частях зерен обычно наблюдается пониженное содержание Cu (50–60 г/т). Во внешних мышьяковистых зонах концентрируются Co, Ni, растет содержание сурьмы. Медь и висмут имеют относительно равномерное распределение, однако повышенные концентрации также приурочены к краям



**Фиг. 8.** Диаграммы содержаний макрокомпонентов (в формульных единицах) и золота (в мас. %) в арсенопирите, по данным РСМА.

**Таблица 1.** Содержание элементов-примесей в арсенопирите и пирите месторождения Майское по данным ЛА-ИСП-МС.

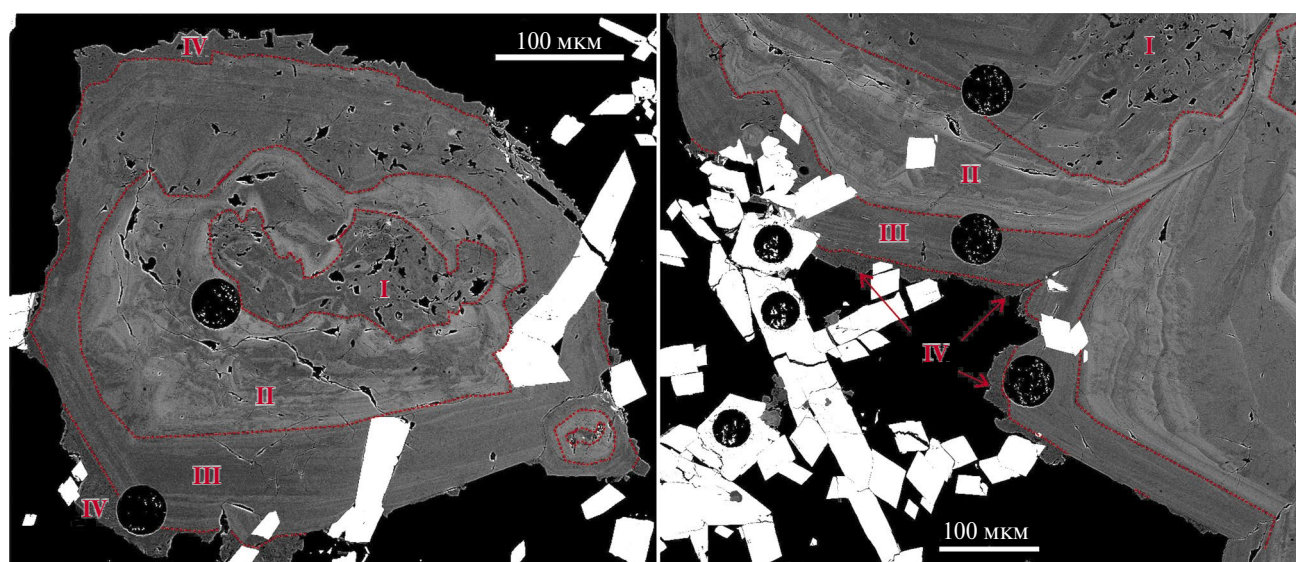
| Минерал                         | C, г/т      | Co   | Ni  | Cu  | Ag  | Sb     | Au  | Tl   | Pb  | Bi   |
|---------------------------------|-------------|------|-----|-----|-----|--------|-----|------|-----|------|
| Арсенопирит<br>( <i>n</i> = 35) | мин.        | 0.4  | 8.6 | 50  | 0.7 | 978    | 52  | 0.01 | 2.3 | 1.7  |
|                                 | макс.       | 70   | 370 | 892 | 117 | 10 702 | 922 | 42   | 270 | 32.3 |
|                                 | ср. геом.   | 11   | 84  | 202 | 3.7 | 4 409  | 340 | 1.7  | 37  | 8.0  |
|                                 | ч. встр., % | 79   | 85  | 97  | 74  | 100    | 100 | 91   | 100 | 91   |
| Пирит<br>( <i>n</i> = 46)       | мин.        | 0.3  | 4   | 47  | 0.1 | 1      | 0.3 | 0.01 | 0.7 | 0.2  |
|                                 | макс.       | 83   | 307 | 693 | 6.1 | 321    | 55  | 13   | 716 | 18   |
|                                 | ср. геом.   | 10.5 | 46  | 169 | 1   | 40     | 8   | 0.2  | 25  | 1.5  |
|                                 | ч. встр., % | 100  | 98  | 100 | 78  | 100    | 100 | 80   | 100 | 70   |

*Примечание.* Содержания элементов указаны в г/т; ср. геом. — среднее геометрическое, определяется как корень *n*-й степени из произведения *n* чисел; ч. встр. — частота встречаемости компонента.

зерен. При прохождении профиля через трещины и пористые зоны в арсенопирите, или при захвате вмещающей арсенопирит среды, группа элементов Tl-Co-Ni-Pb-Cu±Bi±Ag±W образуют в спектрах абляции совместные всплески сигналов. Значимая положительная корреляция в арсенопирите установлена для пар Ni-Co ( $r = 0.95$ ); Co-Bi ( $r = 0.71$ ); Ni-Bi ( $r = 0.77$ ); Cu-Ag ( $r = 0.84$ ); Cu-Tl ( $r = 0.7$ ); Ag-Tl ( $r = 0.76$ ) при  $n = 35$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПИРИТА

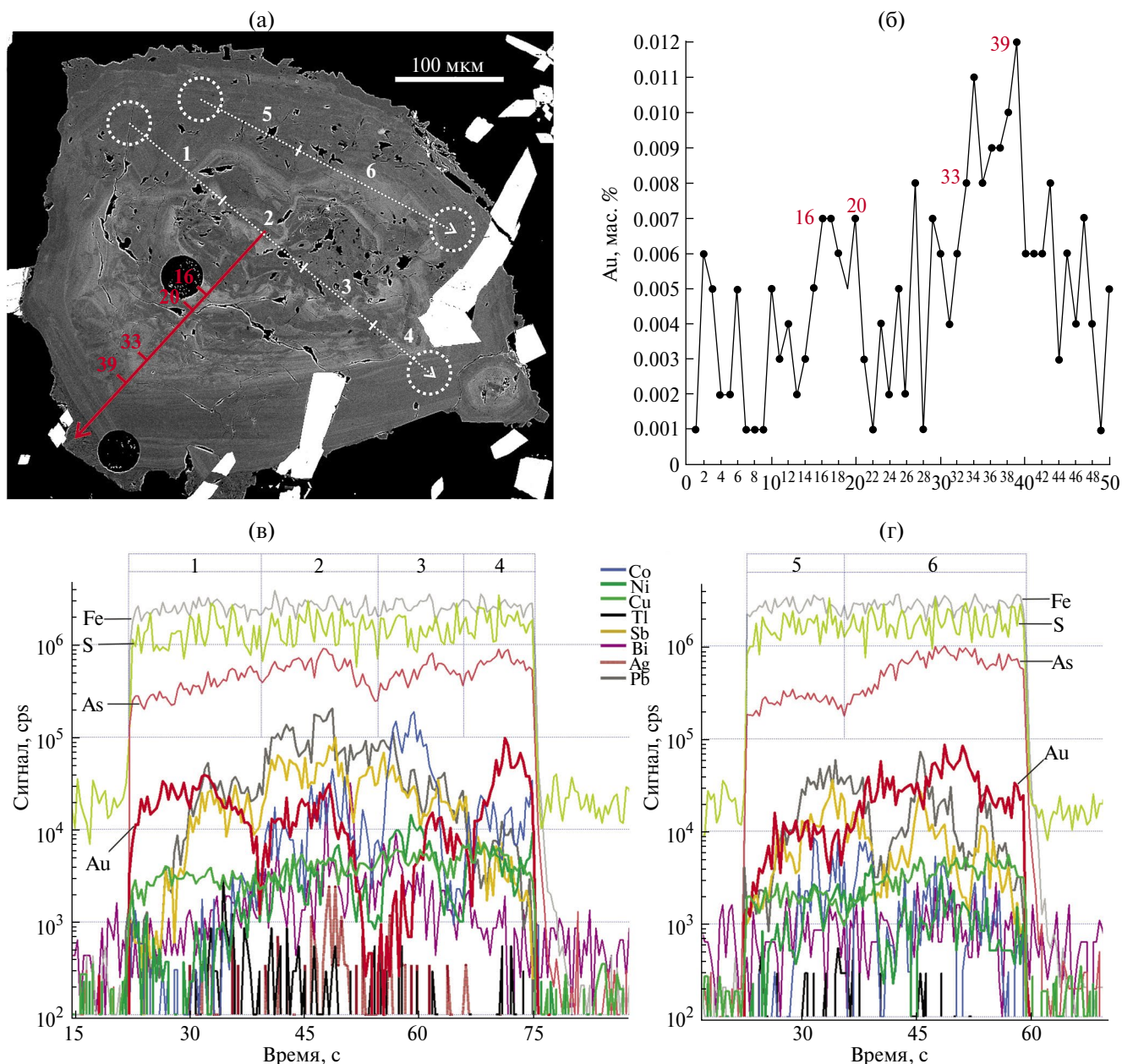
Ксеноморфные агрегаты пирита имеют зональное строение с пористыми центральными и ровными внешними зонами с кристаллографическими очертаниями. В обратно-рассеянных электронах выявлен неоднородный состав зерен пирита с варьирующим содержанием мышьяка. По составу и текстурным особенностям в пирите выделено 4 зоны (фиг. 9): I — центральная



**Фиг. 9.** BSE-изображение метакристаллов пирита (темное) в сростании с арсенопиритом (светлое); пунктирными линиями разграничены зоны в пирите, обозначенные римскими цифрами (см. текст).

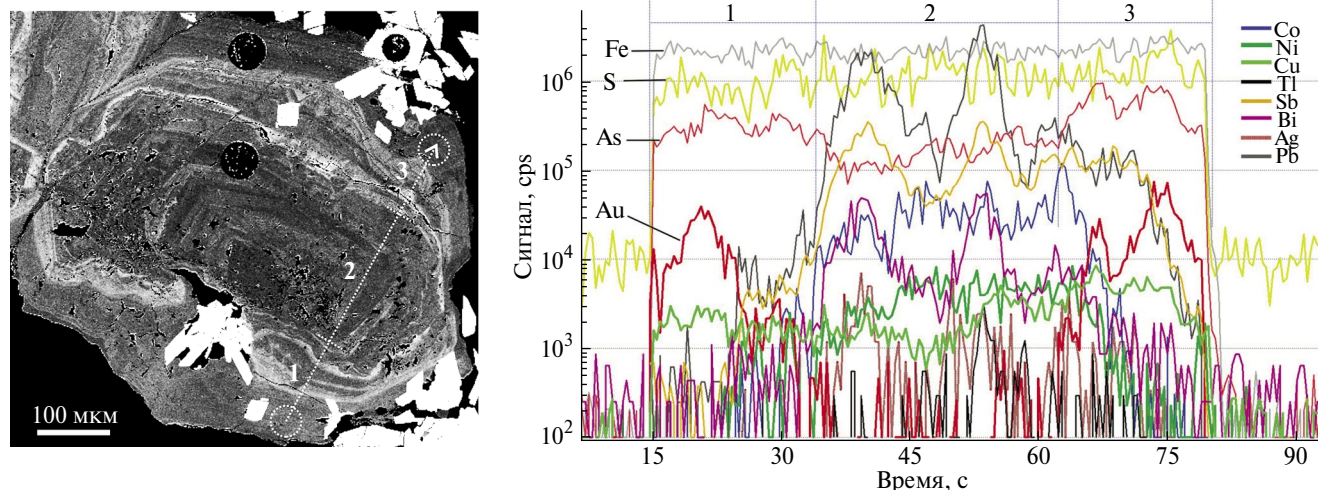
пористая зона, содержание мышьяка не превышает 0.5 мас. %; II — нарастающие на пористые зоны тонкие ореолы, мощностью 2–30 мкм, обогащенные As (до 5.3 мас. %); III — тонкозональная внешняя зона с кристаллографическими очертаниями и содержанием мышьяка до 1.8 мас. %; IV — внешняя пористая зона невыдержанной мощности (0–20 мкм), содержит менее 0.06 мас. % As. Из примесей в пирите (по данным РСМА) обнаружены: Cu до 0.11 мас. % — в единичных

точках; Co до 0.08 мас. % — в 30% анализах; содержание золота превышает предел обнаружения (0.0045 мас. %) в половине аналитических точек и достигает 0.012 мас. %. На фиг. 10 показано изменение содержания золота по профилю электронного зондирования зерна пирита. Максимальные концентрации Au приурочены к светлым зонам с повышенным содержанием As. Однако значимой корреляционной зависимости As и Au по всей выборке не установлено.

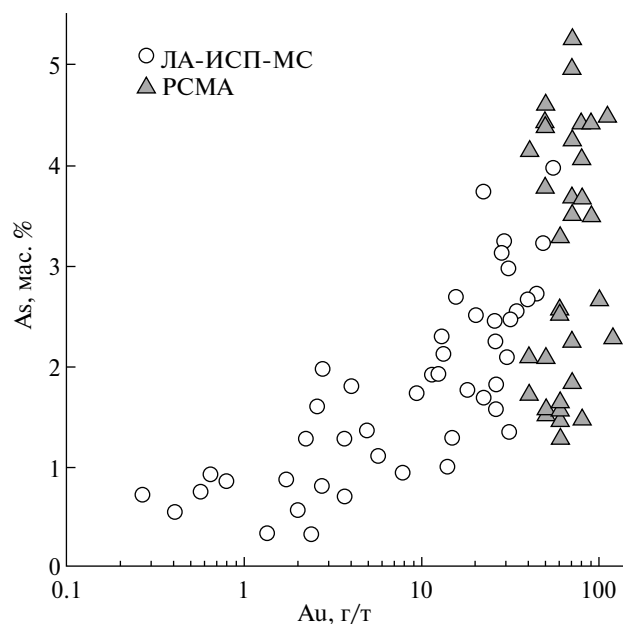


**Фиг. 10.** (а) BSE-изображение метакристалла пирита (темное) в сростании с арсенипиритом (светлое); красной стрелкой обозначен профиль электронного зондирования с шагом 5 мкм, изображенный на рисунке (б); белые пунктирные стрелки — положение профилей лазерной абляции с интервалами (1–6), изображенными на рисунках (в) и (г).





Фиг. 11. Слева – BSE-изображение метакристалла пирита (темное) в сростании с арсениопиритом (светлое); белая пунктирная стрелка – положение профиля лазерной абляции с интервалами (1–3), изображенного справа.



Фиг. 12. Диаграмма содержаний Au (в г/т) и As (в мас. %) в пирите месторождения Майское, по данным PCMA и ЛА-ИСП-МС.

Методом ЛА-ИСП-МС выполнено 46 анализов пирита, диапазон концентраций и средние значения основных наиболее распространенных элементов-примесей (Co, Ni, Cu, Ag, Sb, Au, Tl, Pb, Bi) указаны в таблице 1. В 20–50% проб обнаружены следующие элементы (макс, в г/т): Zn (13); Se (15); Sn (4); W (23); Hg (6). В единичных пробах обнаружены Ga, Ge, In, Te в незначительных концентрациях. По результатам

ЛА-ИСП-МС в центральных, пористых частях пиритовых агрегатов установлены повышенные содержания (в г/т): Pb (17–716 при ср. геом. 117); Sb (45–320 при ср. геом. 121); Bi (0.4–18 при ср. геом. 3.2); Tl (до 0.8); Ag (0.4–6 при ср. геом. 2); Zn (до 13); частично – Co (10–83 при ср. геом. 30) и Ni (21–237 при ср. геом. 75); (фиг. 10, 11). Здесь же встречаются V, Zn, Ga, Ge, Te, W. Отмечено пониженное содержание As и Au (0.3–4 г/т) (фиг. 11). К краям зерен увеличивается концентрация Au, в среднем до 30 г/т. Содержание Co, Ni, Ag, Tl, Bi к краям снижается вплоть до предела обнаружения. До минимальных значений снижается содержание Pb (0.7 г/т) и Sb (1.13 г/т). Судя по высоким коэффициентам корреляции в группе Pb–Bi–Sb ( $r = 0.9$ ), Ag–Bi и Ag–Pb ( $r = 0.7$ ), при  $n = 46$ , можно предположить, что эти элементы входят в состав пирита в виде микровключений галенита или висмутовых и сурьмяных сульфоселей. Значимая корреляция отмечена для пар Co–Ni ( $r = 0.7$ ) и Au–As ( $r = 0.8$ ) (фиг. 12). Медь – единственный примесный микроэлемент, распределение которого в спектрах абляции пирита можно считать относительно равномерным.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

*Золотоносный арсениопирит* вкрапленных руд Майского месторождения, как правило, имеет зональное строение с более сернистой (As/S = 0.7–0.8) центральной зоной-I и более мышьяковистой (As/S до 1.17) внешней зоной-II (фиг. 4). При этом его состав меняется

скачкообразно и наблюдается смена кристаллографической ориентировки роста кристаллов. Подобный сложный рисунок зональности описан для золотоносного арсенопирита на месторождении Виллеранджес (Benzazaoua et al., 2007). Однако здесь высоко-золотоносными являются более мышьяковистые внешние зоны. В арсенопирите Майского месторождения максимальные содержания золота (до 0.47 мас. %) сконцентрированы в тонких (5–10 мкм) более мышьяковистых участках в пределах центральной зоны-I (фиг. 6, 7). В более мышьяковистых внешних зонах концентрация золота на порядок ниже (фиг. 5, 6).

Для арсенопирита вкрапленных руд месторождения Майское установлена тенденция обратной корреляции Au–Fe и Au–Sb и прямой – Au–As.

Корреляционная связь золота с макрокомпонентами обсуждается как для природных, так и для синтетических кристаллов арсенопирита (Fleet and Mumin; 1997; Genkin et al., 1998; Cabri et al., 2000; Викентьев, 2015; Ковальчук и др. 2019). Так, прямая зависимость содержаний Au–As и обратная – Au–Fe в арсенопирите отмечена для ряда месторождений, например, Воронцовского, (Ковальчук и др., 2019; Vikentyev et al., 2019; Tyukova et al., 2022), Виллеранджес и Ле Шателе (Франция) (Marcoux et al., 1989; Cathelineau et al., 1989) и др. Об антагонистическом распределении сурьмы и золота в золотоносном арсенопирите указано для многих месторождений (Marcoux et al., 1989; Genkin et al., 1998; Генкин, 1998; Ashley et al., 2000; Li et al., 2019; Сидорова и др., 2022 и др.).

*Пирит* вкрапленных золото-сульфидных руд Майского месторождения также имеет зональное строение, в котором четко прослеживаются четыре зоны (фиг. 9, 10, 11): 1) центральная пористая, с пониженным содержанием мышьяка и золота и повышенным – Pb–Sb–Co–Ni–Bi–Tl–Ag; 2) тонкие, обогащенные мышьяком (до 5.3 мас. %) и золотом (до 0.012 мас. %) ореолы; 3) внешняя тонкозональная, обедненная другими элементами и содержащая мышьяк до 1.8 мас. % и золото до 30 г/т с понижением концентрации к краю зёрен до 6 г/т; 4) внешняя пористая зона, мощностью до 20 мкм, содержит менее 0.06 мас. % As.

Классический случай концентрирования “невидимого” золота в тонких мышьяковистых каймах в пирите известен также для месторождений карлинского типа. Здесь на ранний дорудный пирит нарастает обогащенный элементами-примесями, в том числе мышьяком и золотом,

рудный пирит (Palenik et al., 2004; Muntean et al., 2011; Large et al., 2009; Gopon et al., 2019; Large, Maslennikov, 2020; Liang et al., 2021). Золотоносный пирит Майского месторождения отличается от “карлинского” пирита тем, что внешние, обогащенные золотом и мышьяком зоны обеднены другими элементами.

*Взаимоотношения сосуществующих  
золотоносных сульфидов на Майском и других  
месторождениях с “невидимым” золотом*

Согласно экспериментальным данным (Кларк, 1966), парагенезис пирит-арсенопирит устойчив в интервале температур примерно 200–491°C. На примере ряда месторождений Северо-Востока России установлено, что ассоциации с арсенопиритом образуются не ниже 250±50 °C (Тюкова, Ворошин, 2007). Опираясь на полученные нами данные, можно предположить, что зона-I в пирите сформировалась до поступления богатых As и Au растворов в рудообразующую систему, а тонкие зоны-II высозолотоносного мышьяковистого пирита Майского месторождения росли в условиях быстрой кристаллизации при повышении температуры и увеличении концентрации As и Au. Арсенопирит начал кристаллизоваться в конце роста второй и далее формировался одновременно с третьей зонами пирита. Внешние пористые зоны-IV пирита значительно обеднены Au и As, и вероятно, образовалось при пострудных процессах.

При достижении определенной температуры начинает расти сернистый арсенопирит с наиболее высокими концентрациями золота, при этом содержание золота в зоне-III пирита падает. Как установлено для многих месторождений и подтверждено эмпирически (Mumin et al., 1994; Fleet and Mumin, 1997; Morey et al., 2008; Sung et al., 2009; Cook et al., 2013), при равновесной кристаллизации сосуществующих пирита и арсенопирита повышенные концентрации золота будут свойственны арсенопириту. Далее прослеживается резкая смена условий кристаллизации, о чем свидетельствуют размытые зоны роста в пирите (фиг. 9–11) и арсенопирите (фиг. 4г), а также смена состава и ориентировки роста в арсенопирите и трещины в центральных сернистых зонах (фиг. 7). Некоторое обогащение мышьяком внешних зон арсенопирита и, напротив, обеднение им внешних зон и частичное растворение пирита может быть обусловлено повышением щелочности растворов (Колонин и др., 1988).



Для месторождений Олимпиада и Кючус аналогичного золото-сульфидно-сурьмяного промышленного типа с “невидимым” золотом в сульфидах ранее были получены следующие данные по составу и распределению микроэлементов. По данным (Генкин и др., 1994; Genkin et al., 1998), в арсенопирите месторождения Олимпиада наиболее высокие содержания золота соответствуют участкам с обедненным As и Sb составом. Анализ методом мессбауэровской спектроскопии выявил как химически связанную, так и металлическую форму золота в арсенопирите. По последним данным (Sazonov et al., 2019; Сильянов, 2020; Сильянов и др., 2021), для арсенопирита месторождения Олимпиада установлена прямая корреляция между золотом и железом и обратная тенденция для Au–Sb и S/As–Sb. В пирите месторождения Олимпиада указаны низкие концентрации As и Au.

Для зонального арсенопирита и пирита месторождения Кючус установлено обогащение золотом и мышьяком краевых частей кристаллов обоих минералов, но при этом по всей выборке отсутствует значимая корреляция Au с другими элементами (Сидорова и др., 2022). Отмечено, что часть золота была сконцентрирована в сульфидах в процессе их роста, главным образом — в игольчатом арсенопирите. Другая часть золота вместе с группой элементов (As–Sb–Tl–Hg–Pb–Bi–Ag–Cu–Zn и др.) присутствует во фрагментах углеродисто-силикатной матрицы в ячеистых и ситовидных зонах пирита и арсенопирита.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С применением современных прецизионных методов установлены закономерности поведения элементов-примесей и “невидимого” золота в золотоносных сульфидах вкрапленных руд месторождения Майское (Центральная Чукотка). На основании полученных данных установлена последовательность кристаллизации и взаимоотношения золотоносных сульфидов для основного и наиболее продуктивного золото-сульфидного этапа образования месторождения.

Арсенопирит вкрапленных руд имеет зональное строение с более сернистой центральной зоной и более мышьяковистой внешней, при этом максимальные содержания золота (до 0.47 мас. %) сконцентрированы в тонких (5–10 мкм) мышьяковистых участках в центральных, более сернистых, зонах кристаллов. Для арсенопирита установлена тенденция обратной корреляции Au–Fe и Au–Sb и прямой — Au–As.

Для пирита отмечается сложное зональное строение ксеноморфных агрегатов с центральными “реликтовыми” зонами (с повышенными содержаниями микроэлементов (Pb, Sb, Co, Ni, Bi, Tl, Ag, Zn и низкими содержаниями As и Au) и последующим нарастанием более мышьяковистого и золотоносного пирита (зоны-II, III). При этом для зоны-II характерно развитие тонких ореолов с максимальными концентрациями мышьяка (до 5.3 мас. %) и золота (до 0.012 мас. %). Поскольку более поздняя зона-III равновесна с золотоносным арсенопиритом, последний концентрирует основную часть Au, вследствие чего содержание золота в ней не превышает 30 г/т при равномерном распределении Au и As.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность рецензентам и редакции журнала ГРМ за внимательные прочтение и замечания, которые помогли значительно улучшить статью.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке темы Госзадания ИГЕМ РАН (№ 124022400144-6).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Андреев Б.С. Минералого-геохимические особенности и условия формирования редкометально-сурьмяного проявления. Дисс. ... канд. геол.-мин. наук. Ленинград, 1984. 224 с.
- Артёмьев Д.С. Петрография и минералогия рудоносных гидротермально-метасоматических образований Майского золоторудного месторождения (Центральная Чукотка) // Региональная геология и металлогения. № 67. 2016. С. 118–123.
- 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.

- Волков А.В., Генкин А.Д., Гончаров В.И. О формах нахождения золота в рудах месторождений Наталкинское и Майское (Северо-Восток России) // Тихоокеанская геология. 2007. Т. 25. № 6. С. 18–29.
- Волков А.В., Гончаров В.И., Сидоров А.А. Месторождения золота и серебра Чукотки. М.: ИГЕМ РАН; Магадан: СВКНИИ ДВО РАН, 2006. 221 с.
- Волков А.В., Сидоров А.А. Невидимое золото // Вестник РАН. 2017. Т. 87. № 1. С. 40–49.
- Гаврилов А.М., Новожилов Ю.И., Сидоров А.А. О принадлежности золото-мышьяково-сурьмяной минерализации к формации “вкрапленных сульфидных руд с тонкодисперсным золотом” // Тихоокеанская геология. 1986. № 3. С. 108–111.
- Гаврилов А.М., Плешаков А.П., Бернштейн П.С., Сандомирская С.М. Субмикроскопическое золото в сульфидах некоторых месторождений вкрапленных руд // Сов. геология. 1982. № 8. С. 81–86.
- Генкин А.Д., Лопатин В.А., Савельев Р.А., Сафонов Ю.Г., Сергеев Н.Б., Керзин А.Л., Цепин А.И., Амштутц Х., Афанасьева З.Б., Вагнер Ф., Иванова Г.Ф. Золотые руды месторождения Олимпиада (Енисейский край, Сибирь) // Геология руд. месторождений. 1994. Т. 36. № 2. С. 111–136.
- 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.
- Григорьев С.А., Саморуков Н.М., Саморукова Л.Н., Томилов В.Л. Отчет о работе Тамнеквунской геологической партии масштаба 1 : 50000 за 1971–1972 гг. Певек. 1973. 779 с.
- Кларк Л. Фазовые отношения в системе Fe–As–S // Проблемы эндогенных месторождений. 1966. Вып. 3. С. 160–250.
- Ковалев К.Р., Кузьмина О.Н., Дьячков Б.А., Владимиров А.Г., Калинин Ю.А., Наумов Е.А., Кириллов М.В., Анникова И.Ю. Золото сульфидная вкрапленная минерализация месторождения Жайма (Восточный Казахстан) // Геология руд. месторождений. 2016. Т. 58. № 2. С. 134–153.
- Ковальчук Е.В., Тагиров Б.Р., Викентьев И.В., Чареев 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. 461. № 5. С. 62–63.
- Колонин Г.Р., Пальянова Г.А., Широносова Г.П. Устойчивость и растворимость арсенопирита в гидротермальных растворах // Геохимия. 1988. № 6. С. 843–855.
- Новожилов Ю.И., Гаврилов А.М. Золото-сульфидные месторождения в терригенных углеродистых толщах. М.: ЦНИГРИ, 1999. 220 с.
- Новожилов Ю.И., Гаврилов А.М., Сидоров А.А. и др. Изучение структурных условий локализации и минералого-геохимических особенностей оруденения на Майском золоторудном месторождении. М.: ЦНИГРИ, 1983. 204 с.
- Новожилов Ю.И., Сидоров А.А., Гаврилов А.М., Волков А.В., Григорьев С.А., Процкий А.Г. Майское месторождение // Золоторудные месторождения СССР. Том IV. Геология золоторудных месторождений Востока СССР. М.: ЦНИГРИ, 1988. С. 167–188.
- 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 месторождения Кючус (республика Саха-Якутия) // Геология руд. месторождений. 2022. Т. 64. № 5. С. 451–461.
- Сильянов С.А. Геология и минералого-геохимические индикаторы генезиса золоторудного месторождения Олимпиада (Енисейский край). Дисс. ... канд. геол.-мин. наук. Красноярск, 2020. 185 с.
- Сильянов С.А., Сазонов А.М., Тишин П.А., Лобастов Б.М., Некрасова Н.А., Звягина Е.А., Рябуха М.А. Элементы-примеси в сульфидах и золоте месторождения Олимпиада (Енисейский край): источники вещества и параметры флюида // Геология и геофизика. 2021. № 3. С. 382–402.
- Толканов О.А. Неоднородность вещественного состава золото-сульфидных руд месторождения Майское, Северо-Восток России // Минералогия. 2019. Т. 5. № 2. С. 69–82.
- 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. 107 с.
- Шило Н.А., Сахарова М.С., Кривицкая Н.Н., Ряховская С.К., Брызгалов И.А. Минералогические и генетические особенности золото-серебряного оруденения северо-западной части Тихоокеанского обрамления. М.: Наука, 1992. 256 с.
- Ashley P.M., Creagh C.J., Ryan C.G. Invisible gold in ore and mineral concentrates from the Hillgrove gold-antimony deposits, NSW, Australia // Miner. Deposita. 2000. V. 35. P. 285–301.
- Benzaazoua M., Marion P., Robaut F., Pinto A. Gold-bearing arsenopyrite and pyrite in refractory ores: analytical refinements and new understanding of gold mineralogy // Mineralogical Magazine. 2007. V. 71. P. 123–142.

- Cabri L. J., Newville M., Gordon R. A., Crozier E. D., Sutton S. R., McMahon G., Jiang D.-T.* Chemical speciation of gold in arsenopyrite // *Canad. Mineralogist*. 2000. V. 38. P. 1265–1281.
- Cook N. J., Ciobanu C. L., Meria D., Silcock D., Wade B.* Arsenopyrite-Pyrite Association in an Orogenic Gold Ore: Tracing Mineralization History from Textures and Trace Elements // *Econ. Geol.* 2013. V. 108. P. 1273–1283.
- Fleet M. E., Mumin A. H.* Gold-bearing arsenian pyrite and marcasite and arsenopyrite from Carlin Trend gold deposits and laboratory synthesis // *Amer. Mineral.* 1997. V. 82. P. 182–193.
- Genkin A.D., Bortnikov N.S., Cabri L.J., Wagner F.E., Stanley C.J., Safonov Y.G., McMahon G., Friedl J., Kerzin A.L., Gamyagin G.N.* A Multidisciplinary Study of Invisible Gold in Arsenopyrite from Four Mesothermal Gold Deposits in Siberia, Russian Federation // *Econ. Geol.* 1998. V. 93. P. 463–487.
- Gopon P., Douglas J.O., Auger M.A., Hansen L., Wade J., Cline J.S., Robb L.J., Moody M.P.* A Nanoscale Investigation of Carlin-Type Gold Deposits: An Atom-Scale Elemental and Isotopic Perspective. *Econ. Geol.* 2019. V. 114. P. 1123–1133.
- Large R.R., Danyushevsky L., Hollit C., Maslennikov V., Meffre S., Gilbert S., Bull S., Scott R., Emsbo P., Thomas H., et al.* Gold and trace element zonation in pyrite using a laser imaging technique: Implications for the timing of gold in orogenic and Carlin-style sediment-hosted deposits // *Econ. Geol.* 2009. V. 104. P. 635–668.
- Large R.R., Maslennikov V.V.* Invisible gold paragenesis and geochemistry in pyrite from orogenic and sediment-hosted gold deposits // *Minerals*. 2020. V. 10. P. 1–21.
- Li W., Cook N.J., Xie G.Q., Mao J.W., Ciobanu C.L., Li J.W., Zhang Z. Y.* Textures and trace element signatures of pyrite and arsenopyrite from the Gutaishan Au–Sb deposit, South China // *Miner. Deposita*. 2019. V. 54. P. 591–610.
- Liang Q.L., Xie Z., Song X.Y., Wirth R., Xia Y., Cline J.* Evolution of invisible Au in arsenian pyrite in Carlin-type Au deposits // *Econ. Geol.* 2021. V. 116. № 2. P. 515–526.
- Marcoux É., Bonnemaison M., Braux C., Johan Z.* Distribution de Au, Sb, As et Fe dans l’arsénopyrite aurifère du Çhâtelet et de Villeranges (Greuse, Massif Central français) // *Comptes rendus de l’Académie des sciences*. 1989. 308. Série II. P. 293–300.
- Morey A.A., Tomkins A.G., Bierlein F.G., Weinberg R.F., Davidson G.J.* Bimodal distribution of gold in pyrite and arsenopyrite: examples from the Archean Boorara and Bardoc shear zones, Yilgarn craton, Western Australia // *Econ. Geol.* 2008. V. 103. P. 599–614.
- Mumin A. H., Fleet M. E., Chryssoulis S. L.* Gold mineralization in As-rich mesothermal gold ores of the Bogosu–Prestea mining district of the Ashanti Gold Belt, Ghana: remobilization of “invisible” gold // *Miner. Deposita*. 1994. V. 29. P. 445–460.
- Muntean J.L., Cline J.S., Simon A.C., Longo A.A.* Magmatic-hydrothermal origin of Nevada’s Carlin-type gold deposit // *Nature Geos.* 2011. № 4. P. 122–127.
- Palenik C.S., Utsunomiya S., Reich M., Kesler S.E., Wang L.M., Ewing R.C.* “Invisible” gold revealed: direct imaging of gold nanoparticles in a Carlin type deposit // *Amer. Mineral.* 2004. V. 89. P. 1359–1366.
- Sazonov A.M., Silyanov S.A., Bayukov O.A., Knyazev Y.V., Zvyagina Y.A., Tishin P.A.* Composition and ligand microstructure of arsenopyrite from gold ore deposits of the Yenisei Ridge (Eastern Siberia, Russia) // *Minerals*. 2019. V. 9. P. 737.
- Sung Y.H., Brugger J., Ciobanu C.L., Pring A., Skinner W., Nugus M.* Invisible gold in arsenian pyrite and arsenopyrite from a multistage Archean gold deposit: Sunrise Dam, Eastern Goldfields Province, Western Australia // *Miner. Deposita*. 2009. V. 44. P. 765–791.
- Tyukova E.E., Vikentyev I.V., Kovalchuk E.V., Borisovsky S.E., Tagirov B.R.* Gold-bearing arsenian pyrite and arsenopyrite from Vorontsovka Carlinstyle gold deposit in the North Urals // *German International Journal of Modern Science*. 2022. № 25. P. 4–9.
- Vikentyev I.V., Tyukova E.E., Vikent’eva O.V., Chugaev A.V., Dubinina E.O., Prokofiev V.Yu., Murzin V.V.* Vorontsovka Carlin-style gold deposit in the North Urals: mineralogy, fluid inclusion and isotope data for genetic model // *Chemical Geology*. 2019. V. 508. P. 144–166.

## **“INVISIBLE” GOLD AND OTHER IMPURITY ELEMENTS IN PYRITE AND ARSENOPYRITE FROM THE MAYSKOYE DEPOSIT (CHUKOTKA)**

**N. V. Sidorova<sup>a, \*</sup>, A. V. Volkov<sup>a, \*\*</sup>, E. E. Tyukova<sup>a, b</sup>, E. N. Kaigorodova<sup>a</sup>, E. V. Koval'chuk<sup>a, c</sup>,  
E. A. Minervina<sup>a</sup>**

<sup>a</sup>*Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy, and Geochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow*

<sup>b</sup>*Scientific Geoinformation Center, Russian Academy of Sciences, Moscow*

<sup>c</sup>*Sergo Ordzhonikidze Russian State University for Geological Prospecting, Moscow*

<sup>\*</sup>*E-mail: nsidorova989@mail.ru*

<sup>\*\*</sup>*E-mail: tma2105@mail.ru*

The gold-bearing sulphides (pyrite and arsenopyrite) from disseminated refractory ores of the Mayskoe gold deposit (Central Chukotka) were studied using modern precision methods (electron microprobe analysis and laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry). The distribution patterns of macro elements (As, Fe, S), as well as trace elements (Ni, Zn, Sb, Co, Cu, Ag), in pyrite and arsenopyrite, including the content of “invisible” Au and its correlation with other elements were studied. Based on received data, the sequence of crystallization and the relationships of gold-bearing sulphides at the main and most productive gold–sulphide stage of the deposit formation were established..

**Keywords:** Chukotka, Mayskoye deposit, pyrite, arsenopyrite, “invisible” gold, EMPA, LA-ICP-MS



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<sup>а, \*</sup>, А. С. Макшаков<sup>а, \*\*</sup>, В. Л. Таусон<sup>а</sup>, О. Ю. Белозерова<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт 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, Chrissyoulis, 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.

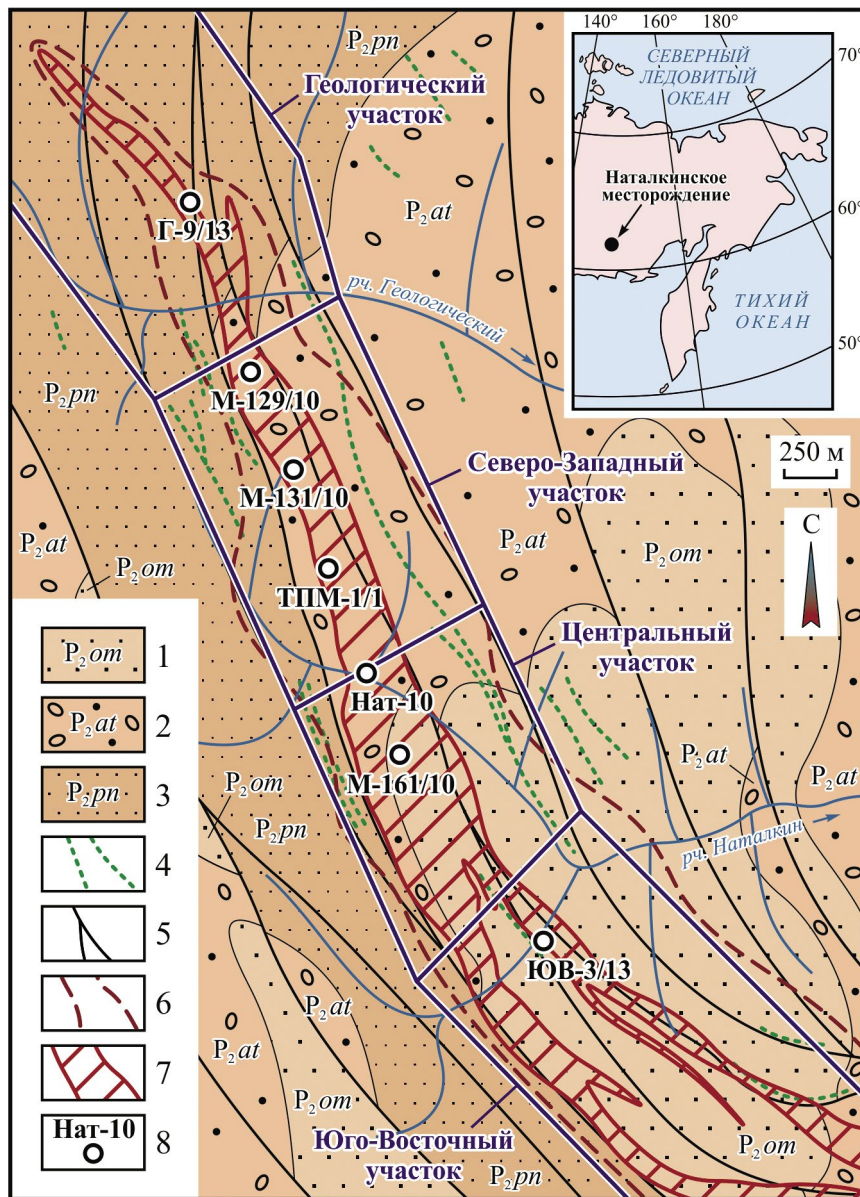
Месторождение отличается сложным и длительным характером развития и, по мнению большинства исследователей, метаморфогенно-магматогенным генезисом при активном участии магматического источника (Ворошин и др., 2000; Гончаров и др., 2002; Григоров, 2006; Горячев и др., 2008; Волков и др., 2016; Михалицына,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



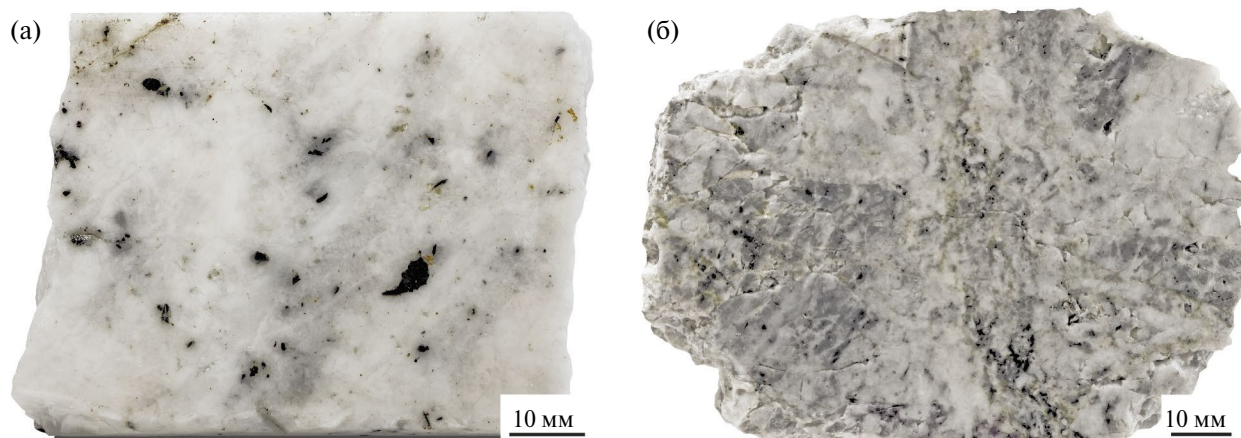


**Фиг. 2.** Наталкинское золоторудное месторождение. Центральный участок, опытно-промышленный карьер. Жилы и прожилки кварцевого состава в окварцованных и сульфидизированных диамикритах.

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.

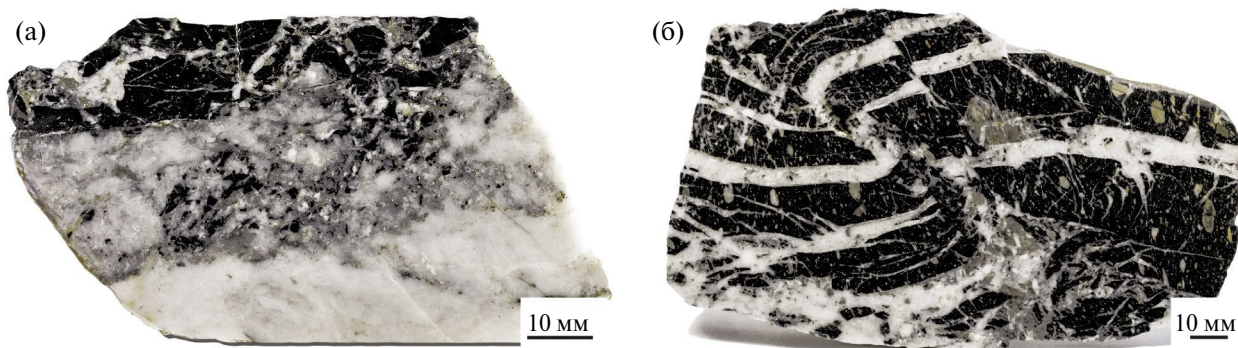
В жильных и прожилково-жильных рудах из нерудных минералов главным является кварц, реже встречаются карбонаты. Калиевый полевой шпат, альбит и серицит имеют подчиненное

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 диамикритах, 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

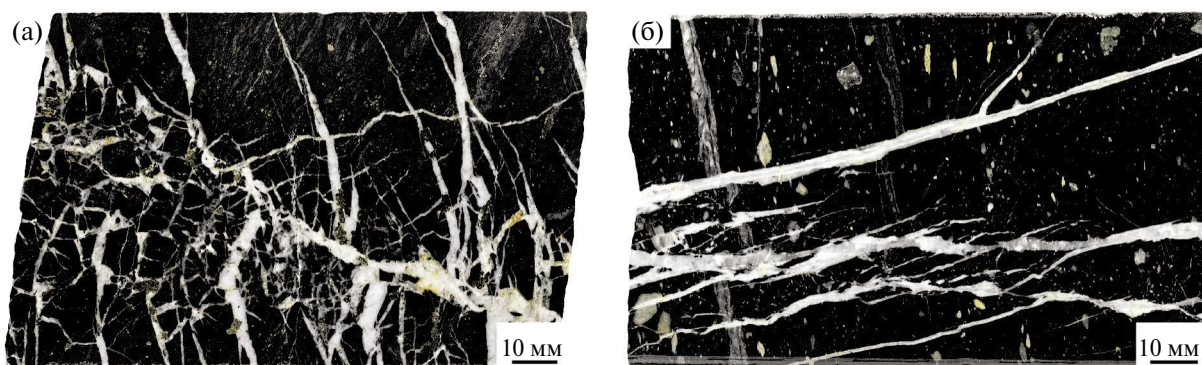


**Фиг. 3.** Жильный тип руд Наталкинского месторождения: а — массивная кварцевая жила с небольшим количеством обломков вмещающих алевролитов, гнездами и вкраплениями арсенопирита (Северо-Западный участок, скважина ДН-20/11п, глубина 566–569 м); б — катаклазированная кварцевая жила с небольшим количеством 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 жилой (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 золотин 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

| №№<br>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

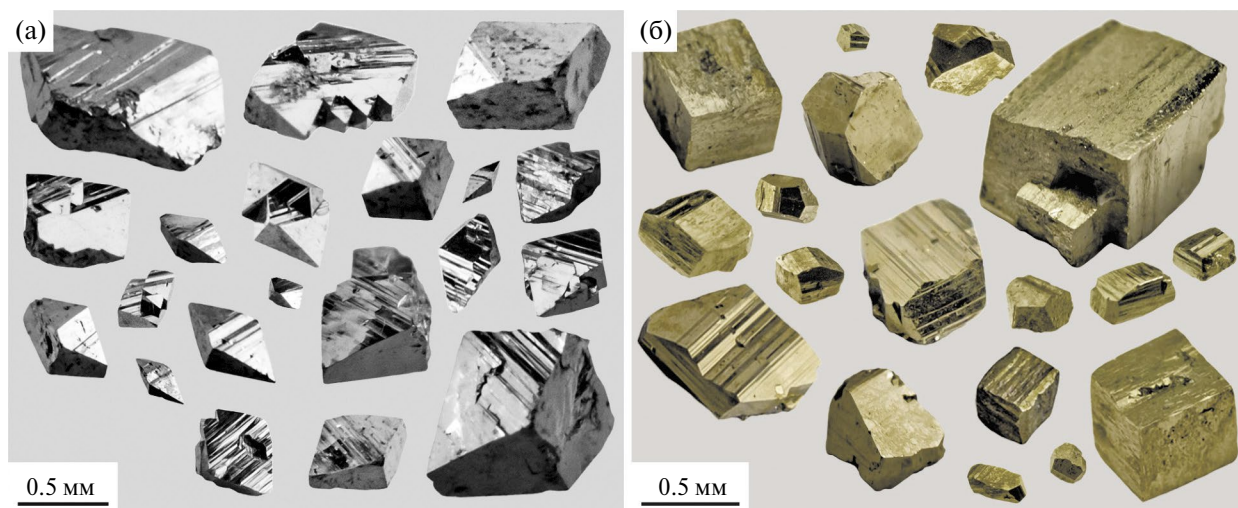
самородного золота в матрице сульфидного минерала, был применен специально разработанный для этого способ РСМА, исключаящий влияние сульфидной матрицы на определение концентраций Au и Ag (Finkelshtein et al., 2018).

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,

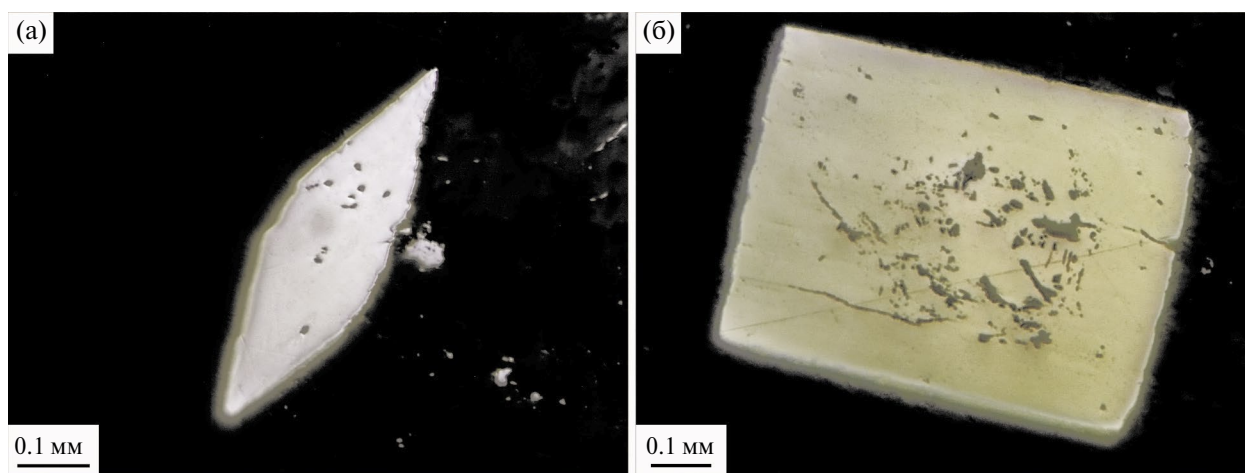
**Таблица 2.** Содержание тонкодисперсного и “невидимого” золота в мономинеральных фракциях арсенопирита и пирита из жильных, прожилково-жильных и прожилково-вкрапленных руд по данным ФХА-ААС. Месторождение Наталкинское

| №№ 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 СВ АДМ-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  $\pm 20$ –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.

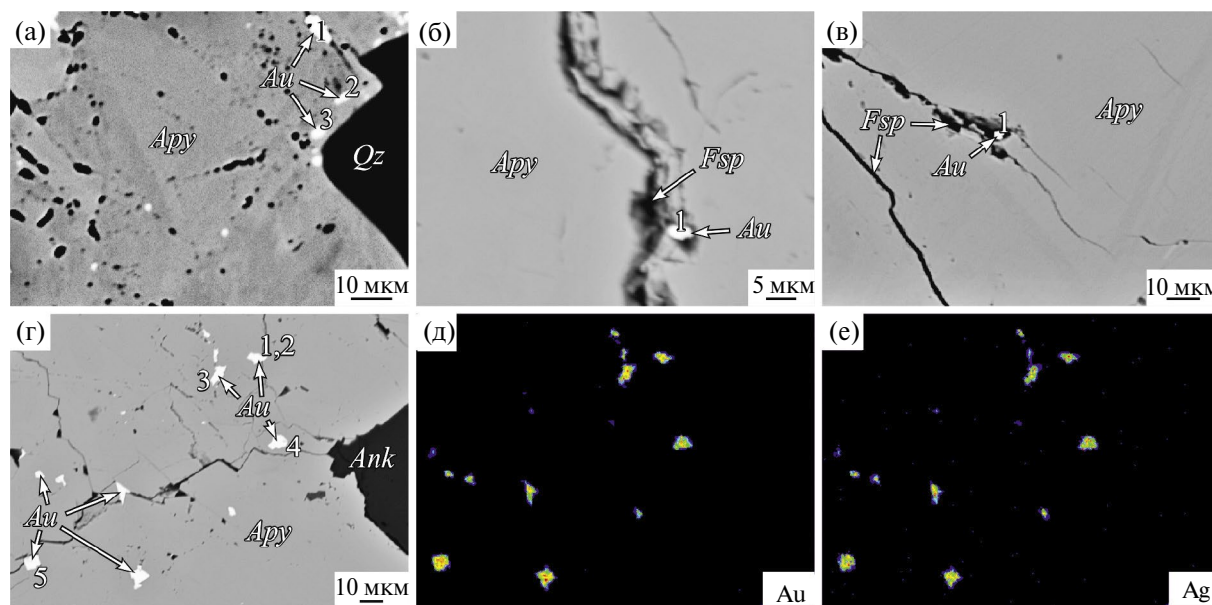
В 57 кристаллах было найдено и проанализировано методом РСМА 75 тонкодисперсных зерен золота. Выполнено 95 замеров состава (пробности) этих золотин и более 100 определений основного состава соответствующей им сульфидной матрицы, в 47 точках которой было установлено примесное “невидимое” золото. Необходимо 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.

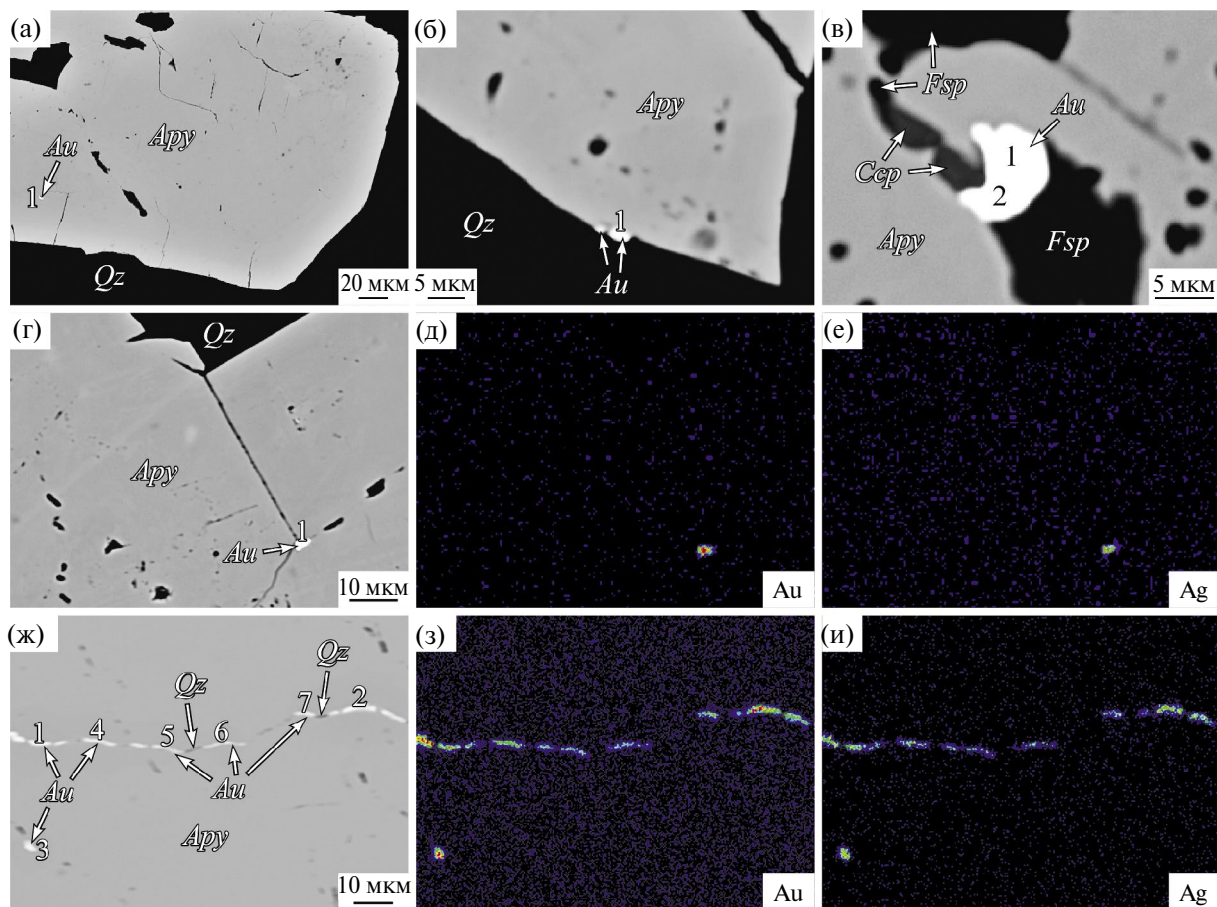
По данным предыдущих исследователей Наталкинского месторождения, на долю тонкодисперсного (<10 мкм) самородного золота, большая часть которого заключена в сульфидных минералах, в основном в арсенопирите и пирите, приходится до 15%. По нашим данным, количество тонкодисперсного золота в этих минералах 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.





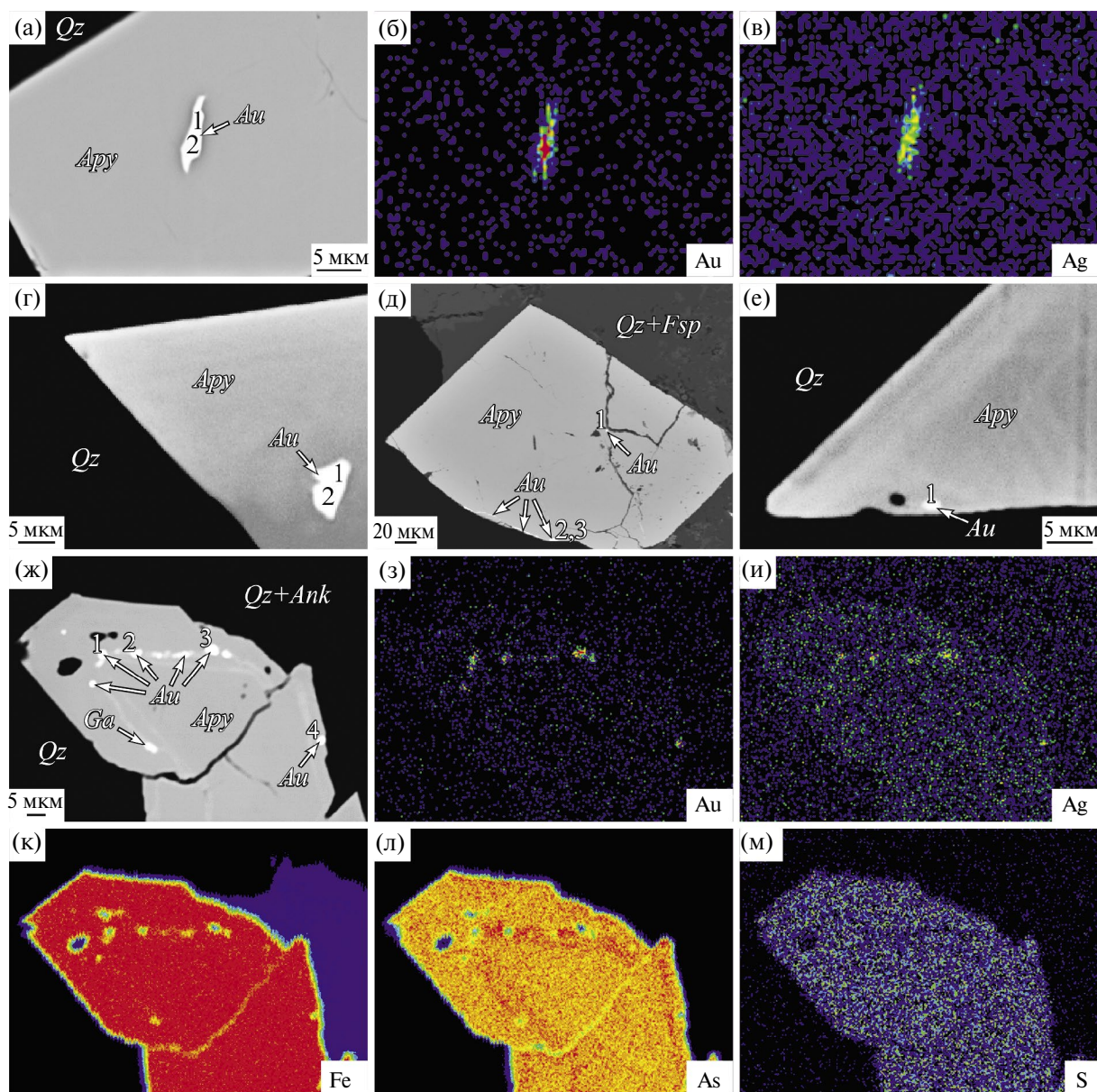
**Фиг. 9.** Прожилково-жильный тип руд. Включения тонкодисперсного и микронного золота в матрице кристаллов арсенопирита (а), на гранях (б), кавернах, дефектах (в–е) и микропрожилках (ж–и) в этих кристаллах, заполненных кварцем и полевым шпатом. Изображения даны: а–г, ж – в обратно рассеянных электронах; 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 <sub>1</sub>                          | r, мкм | n | Золотины |       |       | N <sub>2</sub> | 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<br>30.80<br>30.58                   | 49.94<br>50.05<br>50.26                   | 19.27<br>19.15<br>19.16                   | 100<br>100<br>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<br>29.94<br>30.79<br>30.78<br>29.76 | 50.12<br>50.31<br>50.07<br>49.86<br>50.72 | 19.24<br>19.75<br>19.14<br>19.36<br>19.52 | 100<br>100<br>100<br>100<br>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                                     | 50.08                                     | 19.70                                     | 99.93                           |
| 2                                       | 5×6    | 2 | 85.55    | 14.40 | 99.95 |                | 30.20                                     | 50.25                                     | 19.61                                     | 100.06                          |
| Кристалл 7 (см. фиг. 8б)                |        |   |          |       |       |                |                                           |                                           |                                           |                                 |
| 1                                       | 2×4    | 1 | 98.80    | 1.15  | 99.95 | 2 (2)          | 28.59<br>29.31                            | 49.89<br>50.28                            | 21.34<br>20.25                            | 99.82<br>99.84                  |
| Кристалл 15 (см. фиг. 8в)               |        |   |          |       |       |                |                                           |                                           |                                           |                                 |
| 1                                       | 2.5×3  | 1 | 95.60    | 4.34  | 99.94 | 3 (2)          | 29.65<br>29.81                            | 51.21<br>50.61                            | 19.10<br>19.52                            | 99.96<br>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

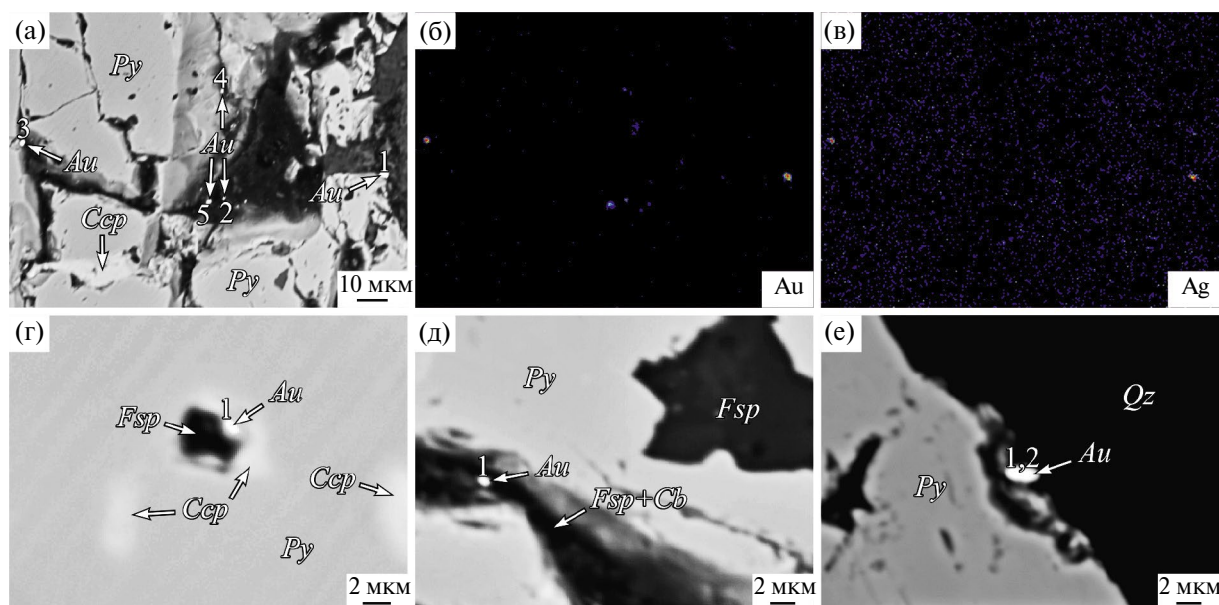
| N <sub>1</sub>                        | r, мкм | n | Золотины |       |       | N <sub>2</sub> | Арсенопириты                              |                                           |                                           |                                           |
|---------------------------------------|--------|---|----------|-------|-------|----------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|
|                                       |        |   | 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<br>30.21<br>30.15<br>30.27<br>30.30 | 49.22<br>50.10<br>50.20<br>50.25<br>50.22 | 19.82<br>19.61<br>19.45<br>19.35<br>19.45 | 99.84<br>99.92<br>99.80<br>99.87<br>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<br>30.20<br>30.74<br>30.14          | 50.60<br>50.55<br>49.48<br>50.09          | 19.46<br>19.20<br>19.70<br>19.71          | 99.91<br>99.95<br>99.92<br>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                                     |



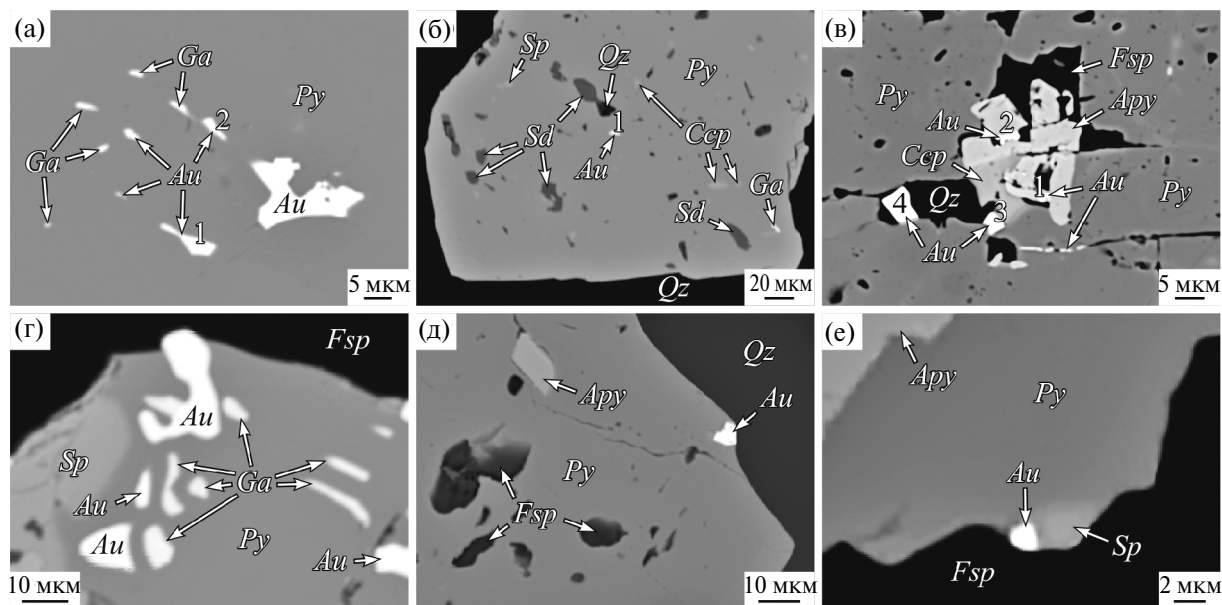
Таблица 3. Окончание

| N <sub>1</sub>                          | r, мкм  | n | Золотины |       |        | N <sub>2</sub> | 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<br>30.89<br>30.80<br>31.25 | 51.53<br>52.04<br>52.03<br>51.51 | 17.21<br>17.01<br>17.04<br>17.20 | 99.99<br>99.94<br>99.87<br>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<br>31.01                   | 49.43<br>50.01                   | 19.31<br>18.90                   | 99.95<br>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: N<sub>1</sub> – порядковый номер золотин в кристалле; r – размер золотин; n – точки определения основного состава золотин; N<sub>2</sub> – 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<sub>α</sub>, AgL<sub>α</sub>, FeK<sub>α</sub>, AsL<sub>α</sub>, SK<sub>α</sub>.



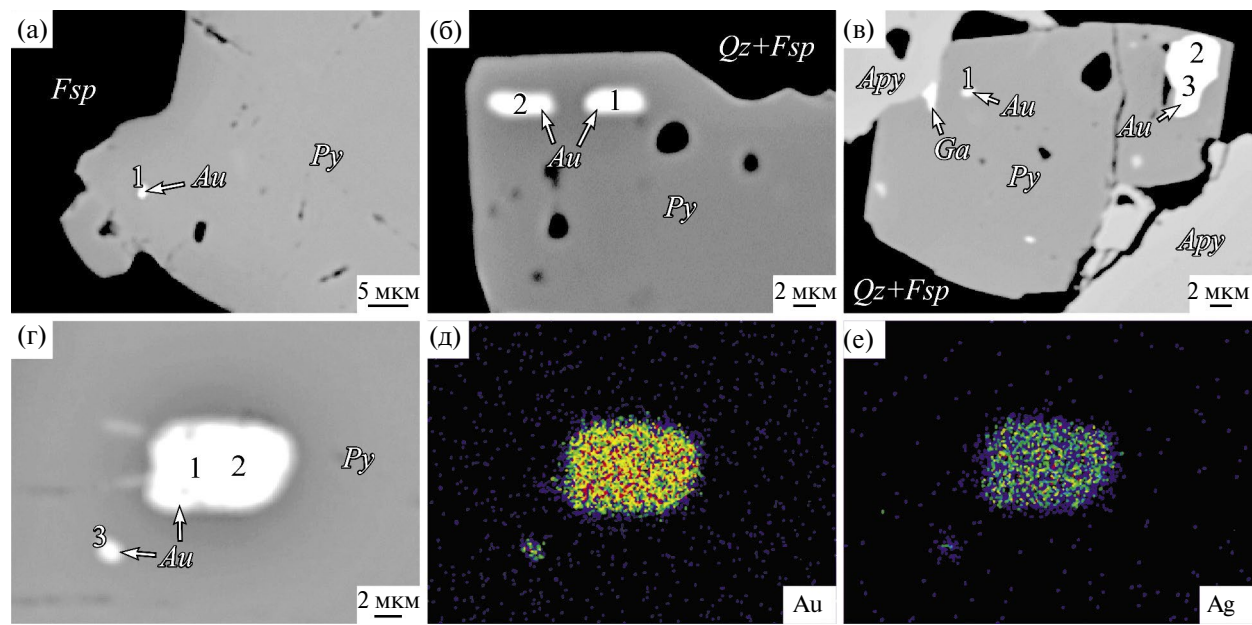
**Фиг. 11.** Жильный тип руд. Включения тонкодисперсного, микронного и субмикронного золота по трещинам и кавернам (а–д), заполненным полевым шпатом и карбонатом, а также на гранях (е) кристаллов пирита. Изображения даны: а, г–е – в обратно рассеянных электронах; б, в – в рентгеновских лучах характеристического 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 <sub>1</sub>                          | r, мкм | n      | Золотины |       |       | N <sub>2</sub> | 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<br>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<br>45.77<br>45.49<br>45.65<br>45.43 | 0.14<br>0.21<br>0.40<br>0.16<br>0.15 | 54.22<br>53.98<br>53.10<br>53.60<br>54.45 | 99.99<br>99.96<br>98.99<br>99.41<br>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 <sub>1</sub>                        | r, мкм | n | Золотины |       |       | N <sub>2</sub> | 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<br>45.16<br>45.04<br>45.92 | 0.87<br>0.54<br>0.32<br>0.39 | 53.90<br>53.81<br>53.51<br>53.13 | 99.79<br>99.51<br>98.87<br>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 <sub>1</sub>                        | r, мкм | n      | Золотины |       |       | N <sub>2</sub> | 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<br>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 |

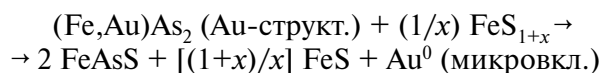
*Примечание.* Расположение точек определения основного состава золотин см. на фиг. 11–13. Из элементов-примесей в пирите приводятся данные только по мышьяку.

#### “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 FeAs<sub>2</sub> 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 нанофазы, 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

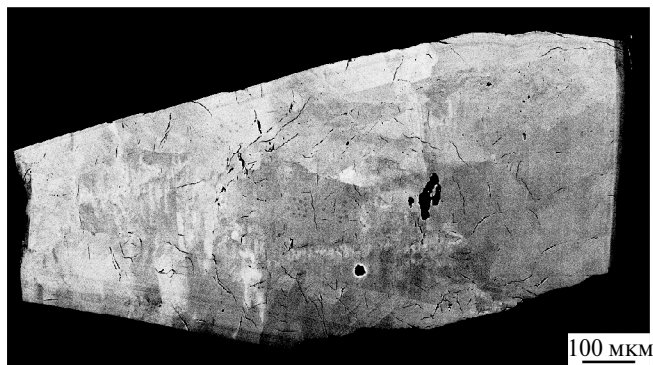
| № п.п.      | Au   | Ag   | Cu | Zn   | Pb   | Fe    | As    | S     | Сумма |
|-------------|------|------|----|------|------|-------|-------|-------|-------|
| Кристалл 6  |      |      |    |      |      |       |       |       |       |
| 27          | 0.45 | 0.12 | —  | —    | —    | 30.81 | 49.87 | 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 —  $AuM_{\alpha}$ ,  $AgL_{\alpha}$ ,  $FeK_{\alpha}$ ,  $AsL_{\alpha}$ ,  $SK_{\alpha}$ ,  $CuK_{\alpha}$ ,  $ZnK_{\alpha}$ ,  $PbM_{\alpha}$ .

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 ( $\text{Au}^0$ ) или электрума ( $\text{AuAg}$ ), как преобладающую. Ранее к такому же выводу в отношении примесного золота в арсенопиритах Наталкинского и Майского 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  $\text{Au}^{3+}$  и  $\text{Au}^{1+}$  из растворов может адсорбироваться поверхностью сульфидов, в том числе пирита, а затем быстро восстанавливается до  $\text{Au}^0$ ,

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  $[AuAs_{10}]$ . Сопоставление результатов эксперимента с данными по природному золотоносному пириту показывает, что увеличение содержания Au при  $C(As) > 0.5$ –1.0 мас. % также обусловлено внедрением кластеров Au и As.

Для сульфидов Наталкинского месторождения присутствие такой формы золота  $[AuAs_{10}]$  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  $\pm 0.2$ .

**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  $3 \pm 1$  г/т при 500 °С, но эта величина

может возрасти до  $\sim 10$  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  $450^\circ\text{C}$  и давлении 100 МПа в растворах  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 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).

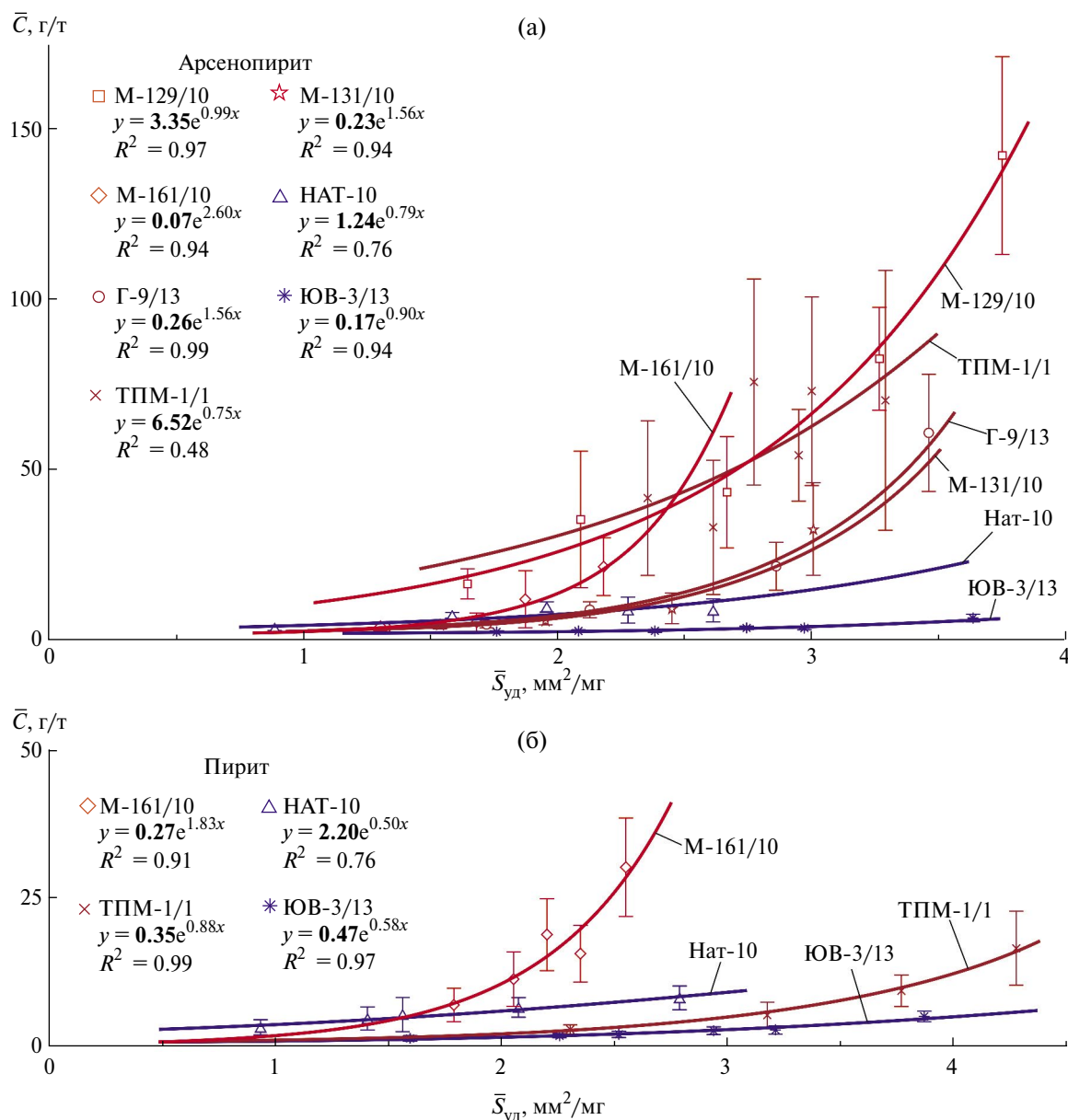
Несмотря на существующие различия в подходах к изучению золота в природных арсенопиритах и пиритах и в этих сульфидах, полученных экспериментальным путем, и на разную интерпретацию, у имеющих данных есть много общего. Так, для большей части золотоносных арсенопиритов характерен дефицит Fe и избыток As, 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 СВАДМ-ААС*

При изучении “невидимого” примесного золота в арсенопиритах Наталкинского месторождения методом СВАДМ-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

| №№<br>проб                 | N         | Характеристики конечной выборки |                      |                |                |                                      |                            | Содержания, г/т |                  |                  |                 | Р <sub>стр</sub> ,<br>% | Р <sub>пов</sub> ,<br>% |
|----------------------------|-----------|---------------------------------|----------------------|----------------|----------------|--------------------------------------|----------------------------|-----------------|------------------|------------------|-----------------|-------------------------|-------------------------|
|                            |           | n                               | Интервал<br>масс, мг | $\bar{m}$ , мг | $\bar{r}$ , мм | $\bar{S}_{уд}$ , мм <sup>2</sup> /мг | $\bar{C} \pm \Delta$ , г/т | $\bar{C}_{общ}$ | $\bar{C}_{равн}$ | C <sub>стр</sub> | $\bar{C}_{пов}$ |                         |                         |
| 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 Au<sup>0</sup> 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

| №№<br>проб                     | N     | Характеристики конечной выборки |                      |                |                |                                      |                            | Содержания, г/т |                  |                  |                 | Р <sub>стр</sub> ,<br>% | Р <sub>пов</sub> ,<br>% |
|--------------------------------|-------|---------------------------------|----------------------|----------------|----------------|--------------------------------------|----------------------------|-----------------|------------------|------------------|-----------------|-------------------------|-------------------------|
|                                |       | n                               | Интервал<br>масс, мг | $\bar{m}$ , мг | $\bar{r}$ , мм | $\bar{S}_{уд}$ , мм <sup>2</sup> /мг | $\bar{C} \pm \Delta$ , г/т | $\bar{C}_{общ}$ | $\bar{C}_{равн}$ | C <sub>стр</sub> | $\bar{C}_{пов}$ |                         |                         |
| 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 Au<sup>0</sup> (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 Au<sup>0</sup> (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 разного 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 ( $\text{Au}^0$ ,  $\text{AuAg}$ ). 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. Татаринова 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: СВКНИИ 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., Gamyranin 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](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(01)00791-8)
- Wu Y.-F., Evans K.A., Hu S.-Y., Fougere 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<sup>a,\*</sup>, A. S. Makshakov<sup>a,\*\*</sup>, V. L. Tauson<sup>a</sup>, O. Yu. Belozerova<sup>a</sup>

<sup>a</sup>A.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

УДК 552.3:549.3

СОСТАВ И УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ СУЛЬФИДНЫХ ГЛОБУЛ  
В ПИРОКСЕНИТАХ ШИГИРСКИХ СОПОК, СРЕДНИЙ УРАЛ© 2025 г. С. В. Прибавкин<sup>а</sup>, \*, Е. В. Пушкарев<sup>а</sup>, А. П. Бирюзова<sup>а</sup><sup>а</sup>Институт геологии и геохимии УрО РАН, ул. Академика Вонсовского, 15, Екатеринбург, 620016, Россия

\*E-mail: pribavkin@igg.uran.ru

Поступила в редакцию 31.08.2024 г.

После доработки 28.10.2024 г.

Принята к публикации 28.10.2024 г.

Впервые установлено наличие Ni-Cu сульфидных капель (глобул) в докембрийских ультрамафитах Шигирских сопкок на Западном склоне Среднего Урала. Ультрамафиты представлены верлитами и пироксенитами, являющимися продуктами кристаллизации анкармитового расплава, формирование которого, по-видимому, связано с рифтогенезом на краю Восточно-Европейской платформы. По петрогеохимическим особенностям шигирские пироксениты сходны с высокоизвестковистыми ультрамафитами из комплексов Урало-Аляскинского типа, формирующих, в том числе, и Платиноносный пояс Урала. Глобулы сложены полиминеральным агрегатом зерен троилита, пирротина, пентландита, халькопирита, реже встречаются борнит, кубанит, пирит, галенит, молибденит. Составы сульфидных фаз отражают низкотемпературное равновесие менее 300 °С. Составы глобул отвечают моносульфидным твердым растворам. Они содержат 48–60% железа, 1–12% никеля, 1–8% меди и менее 1% кобальта. Позиция глобул в кристаллизационном ряду отражает сульфидное насыщение расплава, возникшее после кристаллизации большей части оливина и клинопироксена. Тесная ассоциация глобул с минералами позднего этапа кристаллизации пород (энстатитом, керсутитом, плагиоклазом, богатым титаном хромшпинелидом) указывает на их образование при температуре выше 900–1000° С и давлении 5 кбар. Значения  $\delta^{34}\text{S}$  в сульфидах (–0.4–+0.3‰) предполагают мантийный источник серы. Наличие сульфидных капель в пироксенитах шигирского комплекса может рассматриваться в качестве одного из поисковых признаков и критериев продуктивности интрузий Урало-Аляскинского типа на магматогенное сульфидно-платинометальное оруденение.

**Ключевые слова:** пироксенит, анкармит, комплексы Урало-Аляскинского типа, сульфидные глобулы, троилит, пентландит, халькопирит, Уфалейский блок, Урал

DOI: 10.31857/S0016777025020044, EDN: TVUXDZ

## ВВЕДЕНИЕ

Мафит-ультрамафитовые интрузии, вмещающие экономически-значимые месторождения никеля, меди и элементов платиновой группы (ЭПГ), преимущественно тяготеют к внутриплитным обстановкам — платформенным областям с зонами развития рифтового или плюмового магматизма, включая траппы и зеленокаменные пояса (Налдретт, 2003; Naldrett, 2004). Первичные мантийные расплавы продуктивных комплексов соответствуют коматиитам, пикритам, базальтам различного состава (Processes..., 2018). Для островодужного магматизма формирование магматогенных месторождений цветных металлов не характерно, что связывают с окисленностью магм и с высокой растворимостью в них серы, затрудняющей магматическую кристаллизацию

сульфидов (Nixon et al., 1998; Jugo et al., 2005; Thakurta, 2008; Ripley, Li, 2013). Последнее утверждение справедливо и в отношении дунит-клинопироксенит-габбровых комплексов Урало-Аляскинского типа (КУАТ), формирование которых происходит преимущественно в конвергентных обстановках (Irvine, 1974; Батанова и др., 1991; Himmelberg, Loney, 1995; Иванов, 1997; Naldrett, 2004; Batanova et al., 2005; Thakurta, 2008). Дуниты КУАТ специализированы на хром-платиновое оруденение и служат главным источником уникальных платиновых россыпей на Урале, в Сибири, в Корякии и в других регионах (Высоцкий, 1913; Заварицкий, 1928; Платинометальное..., 2001; Мочалов и др., 2002; Назимова и др., 2003), а клинопироксениты вмещают титаномагнетитовые месторождения (Фоминых и др., 1987).

Природа и состав родоначальных расплавов для комплексов Урало-Аляскинского типа остается дискуссионной проблемой (Himmelberg, Loney, 1995; Иванов, 1997; Пушкарев, 2000; Ферштатер и др., 2002; Krause et al., 2007). Отсутствие связанной с ними заметной магматической сульфидной минерализации позволило З. Йохану (Johan, 2002) и другим исследователям предположить, что первичные расплавы КУАТ могли быть изначально бедны серой.

Оценки составов первичных расплавов для КУАТ можно свести к трем вариантам: 1) первичный расплав соответствует толеитовым базальтам, в разной степени обогащенным оливином, кристаллизация которых проходила при повышенном общем и водном давлении (Himmelberg, Loney, 1995); 2) расплав имеет ультраосновной верлитовый или пикритовый состав (Batanova et al., 2005; Перцев, Савельева, 2005); 3) первичный расплав соответствует анкарамитам, близким к пикритам по содержанию  $MgO$ , но обладающим высоким  $CaO/Al_2O_3 > 1$  и отвечающим оливин-клинопироксеновой котектике (Irvine, 1974; Пушкарев, 2000, 2018; Krause et al., 2007). Третья модель находит свое независимое подтверждение при объяснении генезиса платиноносного комплекса Гринхиллс в Новой Зеландии (Mossman, 2000; Spandler et al., 2000, 2003), мафит-ультрамафитовых интрузий и высокоизвестковистых эффузивов хребта Тумрок на Камчатке (Chaika et al., 2023), анкарамитов и некоторых ультраосновных интрузий Алтая (Клиф и др., 2020). Изучение примитивных эффузивных анкарамитов Урала показало, что на ликвидусе этих расплавов кристаллизуются диопсид и форстерит совместно с хромшпинелидом, железо-платиновыми сплавами и сульфидами ЭПГ и Fe-Ni-Cu (Kamenetsky et al., 2015; Пушкарев и др., 2018). Это доказывает вероятную роль анкарамитов в образовании платиноносных комплексов Урало-Аляскинского типа и свидетельствует об участии серы в ликвидусной кристаллизации минералов благородных металлов.

За последние полвека в интрузиях Дюк Айленд и Салт Чак в Юго-Восточной Аляске, Турнагайн в Британской Колумбии, которые относятся к Урало-Аляскинскому типу, были выявлены сульфидные Pt-Pd-Cu-Ni месторождения с прогнозными запасами в несколько миллионов тонн руды (Thakurta, 2008). Это свидетельствует о более восстановленных условиях кристаллизации пород по сравнению с теми, которые предполагались для островодужных магм. Высокие содержания сульфидов и изотопный

состав их серы ( $\delta^{34}S$ ) для пород массива Турнагайн и Дюк Айленд позволили исследователям предположить, что сера, вероятно, была добавлена в первичный расплав на уровне магматической камеры. Присутствие графита в ультраосновных породах и изотопный состав углерода являются дополнительным аргументом того, что первичный расплав был загрязнен коровым материалом. Однако изотопия кислорода и геохимия редкоземельных элементов в клинопироксенах свидетельствуют об отсутствии контаминации. Для объяснения этого парадокса был предложен механизм селективной контаминации ультраосновным расплавом сульфидов из углеродсодержащих осадков, типа черных сланцев или из колчеданных руд, связанных с островодужными эффузивами (Thakurta, 2008). Такая модель выглядит реалистичной для комплексов Урало-Аляскинского типа фанерозойского и мезозойского возраста.

В настоящей работе впервые представлены результаты изучения капель сульфидного расплава (глобул) в оливиновых пироксенитах Шигирских сопков в Уфалейском метаморфическом блоке на Среднем Урале. Каплевидная форма сульфидных агрегатов и их состав указывают на магматическое образование и раннее насыщение серой расплава, что позволяет ставить вопрос о потенциальной продуктивности этих пород на ЭПГ-сульфидное оруденение. Пироксениты имеют протерозойский возраст (Краснобаев, 2013) и, предположительно, связаны с проявлениями раннедокембрийского анкарамитового магматизма, сопряженного с рифтогенной обстановкой на краю Восточно-Европейской платформы. На структурно-вещественное сходство пироксенитов уфалейского метаморфического комплекса с анкарамитами указывал в своих публикациях А.М. Пыстин (Пыстин, 1976). Кроме того, они имеют много общего с клинопироксенитами из палеозойских интрузий Платиноносного пояса Урала, обладающих островодужными геохимическими характеристиками. Это позволяет обсудить вопрос о возможных механизмах насыщения ультраосновных и основных магм серой и формирования в них ЭПГ-сульфидного оруденения, в том числе и в надсубдукционной обстановке.

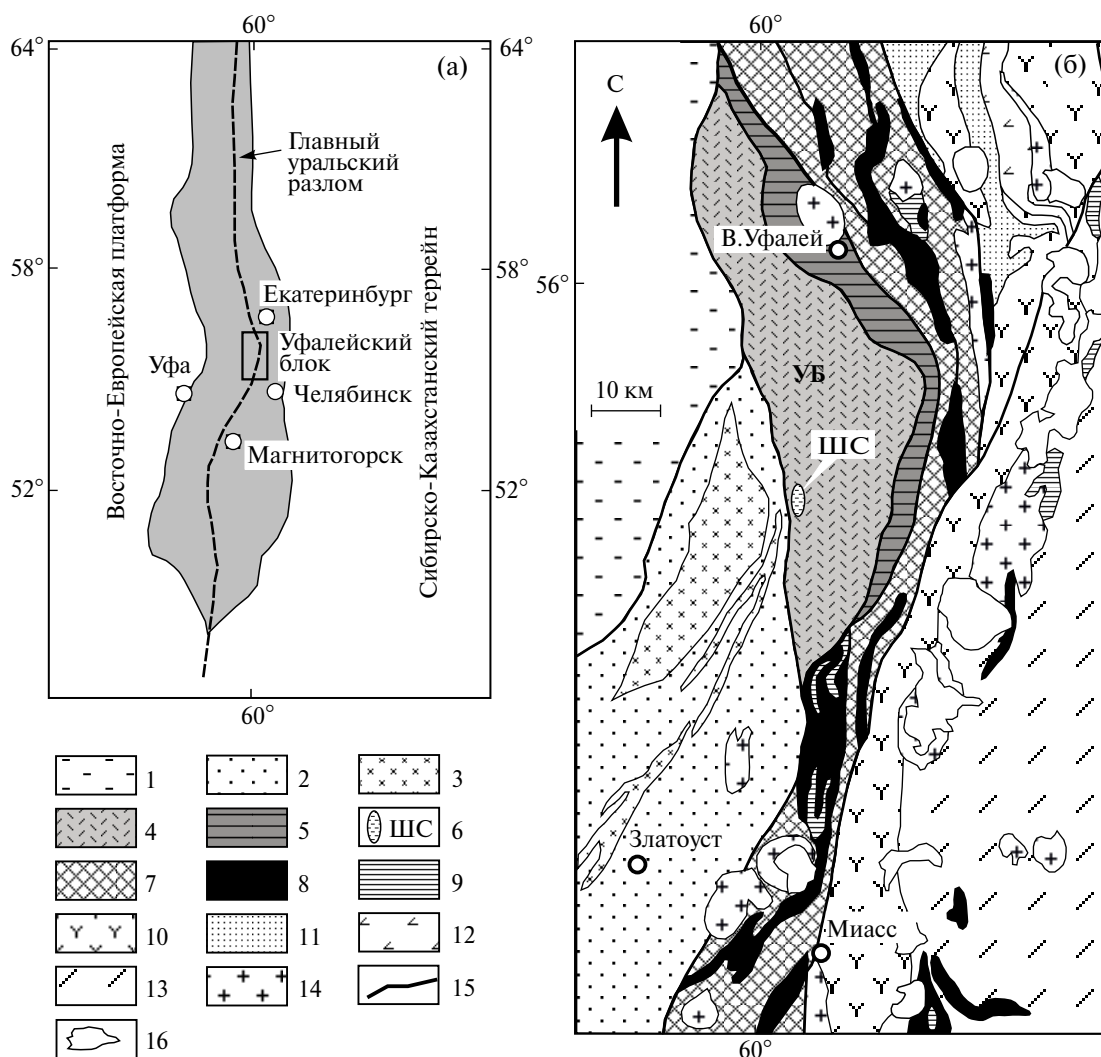
## ГЕОЛОГИЯ УЛЬТРАМАФИТОВ

Уфалейский блок (УБ) (в литературе часто встречается под именем метаморфического комплекса с таким же названием), сложенный

преимущественно метаморфическими породами, расположен в передовой части Уфимского выступа Восточно-Европейской платформы, который на востоке по зоне Главного уральского разлома контактирует со структурами складчатого Урала (фиг. 1). Этот район является областью сочленения Башкирского, Уралтаусского и Сысертско-Ильменогорского антиклинориев, Тагильской и Магнитогорской островодужно-вулканогенных зон (Пучков, 2000), что делает его одним из наиболее сложных и ключевых для понимания геологического развития всего

Урала. Ранее считалось, что УБ представляет собой гнейсово-мигматитовый купол (Кейльман, 1974). Современные данные о составе, строении, возрасте и тектонической эволюции метаморфических пород Уфалейского блока приведены в следующих публикациях (Echtler et al, 1997; Коротеев и др., 2010; Белковский, 2011; Государственная..., 2021).

В строении УБ выделяются две структурные единицы (зоны): центральное ядро и сланцевое обрамление (см. фиг. 1). Ядро, преобладающая



**Фиг. 1.** Положение (а) и упрощенная схема геологического строения (б) Уфалейского блока (Echtler et al., 1997).

1 – палеозойские комплексы осадочного чехла Восточно-Европейской платформы; 2 – протерозойские осадочные комплексы; 3 – Тараташский и Александровский блоки (AR-PR); 4–5 – Уфалейский блок (УБ): 4 – амфиболиты и гнейсы егустинской и слюдяногорской свит, нерасчлененные, 5 – куртинская эклогит-сланцевая свита; 6 – пироксениты Шигирских сопок; 7–9 – зона Главного Уральского разлома с фрагментами комплексов Магнитогорской и Тагильской островных дуг (7), серпентинизированных офиолитовых перидотитов (8) и габброидов (9); 10–12 – комплексы Сысертско-Ильменогорского антиклинория: 10 – метаморфические и щелочные породы, 11 – метасадочные породы, 12 – метавулканогенные породы; 13 – средне-верхнепалеозойские осадочно-вулканогенные породы; 14 – диориты и гранодиориты; 15 – тектонические нарушения; 16 – озера.

по объему зона, сложенная гнейсово-амфиболитовыми толщами егустинской и слюдяногорской свит, предположительно протерозойского возраста. Сланцевое обрамление представлено куртинской свитой, превращенной в высокобарические сланцы и эклогиты вдоль восточной периферии блока на контакте с меланжем Главного уральского разлома. Амфиболиты и гнейсы ядра прорываются многочисленными жилами и небольшими массивами гранитоидов венд-кембрийского и палеозойского возрастов (Шардакова, 2016). Считается, что субстратом для метаморфических пород ядра служили докембрийские преимущественно вулканогенные породы Восточно-Европейской платформы (Echtler et al., 1997; Белковский, 2011; Государственная..., 2021 и др.). Описываемое сланцевое обрамление сформировалось либо в результате «всплывания» гранито-гнейсового купола (Кейльман, 1974), либо при метаморфизме пород в процессе палеозойской субдукции и дальнейших орогенных событий, сформировавших современный облик зоны ГУР (Echtler et al., 1997). Интенсивные процессы тектоно-метаморфических преобразований в палеозое привели к существенному омоложению изотопных характеристик пород. Согласно последним опубликованным данным, U-Pb возраст цирконов (SHRIMP, ЦИИ ВСЕГЕИ) из гнейсов куртинской свиты не превышает 516 млн лет; для цирконов из амфиболитов разных частей УБ характерны еще более «молодые» цифры (474–343 млн лет) (Краснобаев и др., 2010).

Оливиновые пироксениты, выделенные при геологосъемочных работах в качестве шигирского комплекса (Государственная..., 2021), залегают среди гнейсов и амфиболитов егустинской свиты. Они формируют вытянутое в меридиональном направлении тело протяженностью около 4 км и видимой мощностью 0.4–0.5 км, выраженное в рельефе северной и южной Шигирскими сопками (см. фиг. 1). Сопки расположены примерно в 30 км к западу от города Кыштым Челябинской области, на правом берегу реки Уфа, южнее Долгобродского водохранилища. Коренные скальные обнажения пироксенитов отмечаются только на вершинах возвышенностей, а на склонах они образуют крупноглыбовые делювиальные выходы. У подножия и по склонам сопки, вдоль контакта пироксенитов с гнейсово-амфиболитовой толщей, обнаружены элювиально-делювиальные развалы богатых оливином верлитов, сильно амфиболитизированных и хлоритизированных. Взаимоотношения ультрамафитов с вмещающими породами УБ не

установлены. По данным А.И. Белковского с соавторами (Белковский и др., 1981), пироксениты образуют бескорневую тектоническую пластину, интегрированную субсогласно в слоистую метаморфическую толщу, но доказательств этому не приводится. Структурные наблюдения предполагают субвертикальное залегание ультрамафитов, дискордантное по отношению к ориентировке вмещающих метаморфических пород, имеющих пологое восточное падение. Вероятно, это послужило основанием для заключения, что шигирские пироксениты прорывают породы егустинской свиты (Государственная..., 2021), хотя доказательств для такого заключения также не приводится. Раннепротерозойский возраст пироксенитов УБ был принят на основании определения в ЦИИ ВСЕГЕИ методом SHRIMP U-Pb изотопного возраста выделенного из них циркона. По двум зернам был получен конкордантный возраст  $1444 \pm 46$  млн лет, а реликтовое ядро в одном из зерен имело возраст  $1651 \pm 47$  млн лет (Краснобаев, 2013). Генетический тип уфалейских пироксенитов остается неопределенным, хотя в литературе высказывались разные мнения по этому вопросу (Белковский и др., 1981, Пушкарев, Готтман, 2011).

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Все аналитические процедуры по изучению состава пород и минералов были проведены в ЦКП «Геоаналитик» ИГГ УрО РАН, Екатеринбург. Состав пород определялся рентгенофлуоресцентным методом на приборах CPM-35, XRF 1800 и EDX-8000. Определение редких и редкоземельных элементов проведено методом ICP-MS на спектрометре PE ELAN-9000 с использованием In в качестве внутреннего стандарта. Определение состава минералов проводилось на рентгеноспектральном микроанализаторе Cameca SX100 с пятью волновыми спектрометрами и на сканирующем электронном микроскопе TESCAN MIRA LMS (S6123), оснащенном спектрометром INCA Energy 450 X-Max 80 фирмы Oxford Instruments и программным обеспечением AZtecOne при ускоряющем напряжении 20 кВ и времени экспозиции 5 мс на пиксель. Условия измерения на Cameca SX100: давление в камере образцов  $6 \times 10^{-4}$  Па, ускоряющее напряжение 15 кВ, сила тока 30 нА, диаметр пучка электронов на образце 5 мкм. В качестве эталонов использовались пироп, рутил, жадеит, хромит, гранат, диопсид и ортоклаз. Для определения всех пиков использовались наиболее интенсивные



K $\alpha$  линии. Na, Mg, Al и Si измерялись на кристаллах ТАР, калий и кальций на кристалле LPET, марганец, титан, железо и хром — на LIF. Время набора импульсов на пиках аналитических линий в два раза больше, чем время набора импульсов фона с двух сторон от пика и составляло 10 с для всех элементов. Стандартное отклонение (в мас. %) колеблется: от 0.24 до 0.30 для Si; от 0.03 до 0.10 для Ti; от 0.03 до 0.25 для Al; от 0.06 до 0.10 для Cr; от 0.15 до 0.71 для Fe; от 0.06 до 0.36 для Mn; от 0.08 до 0.18 для Mg; от 0.04 до 0.22 для Ca; от 0.02 до 0.07 для Na; от 0.01 до 0.03 для K.

Изотопный анализ серы выполнен в ЦКП ДВГИ ДВО РАН, лаборатория стабильных изотопов. Подготовка образцов для масс-спектрометрического изотопного анализа серы проведена локальным лазерным методом с использованием фемтосекундного комплекса лазерной абляции NWR Femto (Ignatiev et al., 2018; Velivetskaya et al., 2019). Соотношение изотопов серы измеряли на массах 127 ( $^{32}\text{SF}_5^+$ ) и 129 ( $^{34}\text{SF}_5^+$ ) на масс-спектрометре MAT-253 (Thermo Fisher Scientific, Germany). Измерения проведены относительно лабораторного рабочего стандарта, калиброванного по международным стандартам IAEA-S-1, IAEA-S-2 и IAEA-S-3. Результаты измерений указываются как  $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$  в промилле (‰) относительно соотношения в стандарте V-CDT (Венский Каньон Дьябло, Троилит), выраженного как:  $\delta^{34}\text{S} = (^{34}\text{S}/^{32}\text{S}_{\text{sample}} / ^{34}\text{S}/^{32}\text{S}_{\text{V-CDT}}) \times 1000$ . Точность анализов составляла  $\pm 0.2$  ‰ (2 $\sigma$ ).

## ПЕТРОГРАФИЯ УЛЬТРАМАФИТОВ

**Верлиты** имеют средне-, крупнозернистую структуру. Породы интенсивно деформированы и рассланцованы. Единственным сохранившимся первичным минералом является оливин, образующий субидiomорфные, короткопризматические зерна, размером от 2–3 до 5–8 мм. Количество оливина составляет 40–60%. Межзерновое пространство между оливином, как мы предполагаем, первоначально было сложено клинопироксеном, который был полностью замещен агрегатом актинолита, тремолита и хлорита, насыщенным пылевидным магнетитом (фиг. 2а, б). Рудные минералы представлены хроммагнетитом, магнетитом, ильменитом, акцессорные — апатитом.

**Оливиновые пироксениты** однородные, мелко-, среднезернистые породы с массивной текстурой. Микроструктура пироксенитов порфировидная, пойкилитовая, обусловленная

наличием пойкилокристов ортопироксена размером до 1 см с многочисленными включениями более мелких зерен клинопироксена и оливина (фиг. 2в, г). Основная масса сложена мелко-среднезернистым агрегатом оливина и клинопироксена, различных по размеру и степени идиоморфизма. Интерстиции между ними заполняет агрегат ксеноморфных зерен коричневого амфибола и плагиоклаза. Постоянно в единичных зернах или в небольших количествах отмечается красный флогопит. Акцессорные минералы представлены апатитом, а рудные — хромшпинелидом, ильменитом, герцинитом и сульфидами. Модальное количество клинопироксена 60–70%, оливина 10–15%, ортопироксена 10–15%, амфибола 5–10%, плагиоклаза до 5–8%. Количество рудных минералов, в отдельных случаях, может достигать 1–2 об. %.

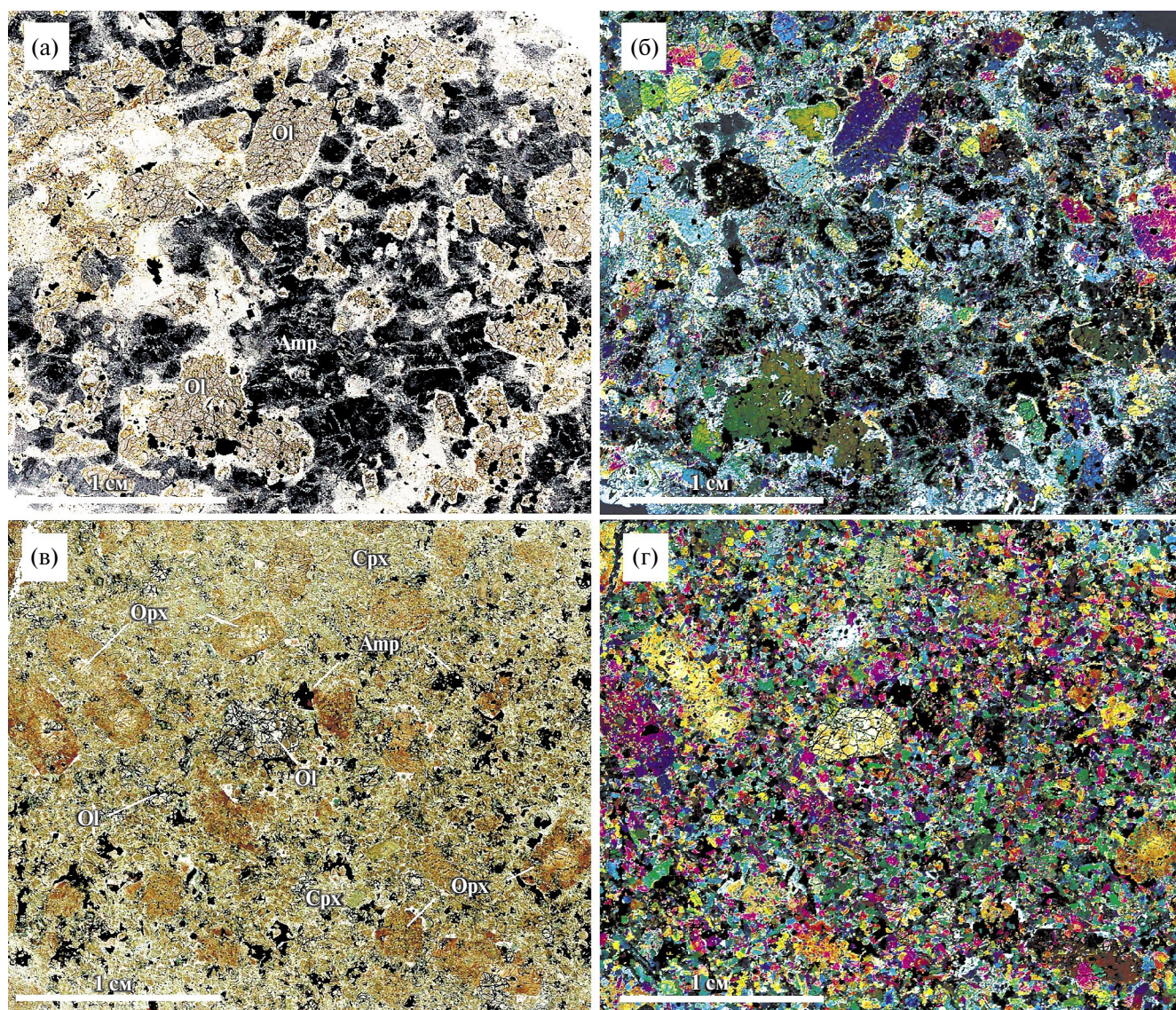
## СОСТАВ ПОРОД И МИНЕРАЛОВ

Существенное преобладание в составе ультрамафитов Шигирских сопот клинопироксена определяет химический состав пород (табл. 1). Он характеризуется примерно равными и высокими содержаниями MgO и CaO, на уровне 16–17 мас. %. Среднее содержание глинозема составляет 3.5 мас. %, а TiO<sub>2</sub> — 1 мас. %. Железистость пород варьирует слабо, в пределах 0.19–0.23. Породы характеризуются высоким CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в интервале 4–6. По химическому составу пироксениты Шигирских сопот сходны с клинопироксенитами из комплексов Урало-Аляскинского типа в Платиновом поясе Урала или в других регионах мира. Их фигуративные точки располагаются на эволюционных петрохимических трендах КУАТ (фиг. 3).

Верлиты, по сравнению с пироксенитами, характеризуются более высокими содержаниями MgO от 26 до 31 мас. %, невысокими и сильно варьирующими концентрациями CaO и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в пределах 1.5–6 мас. % (табл. 1), что может быть связано с сильными низкотемпературными изменениями ультрамафитов с образованием хлорита и тремолита.

Химический состав главных породообразующих минералов из пироксенитов приведен в табл. 2. Согласно принятой номенклатуре (Morimoto, 1989), *клинопироксен* представлен диопсидом и авгитом. Во многих случаях он содержит тонкие ламеллы ортопироксена, появление которых связано с распадом твердого раствора первичного высокотемпературного клинопироксена. Его железистость  $f = \text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Mg})$  варьирует



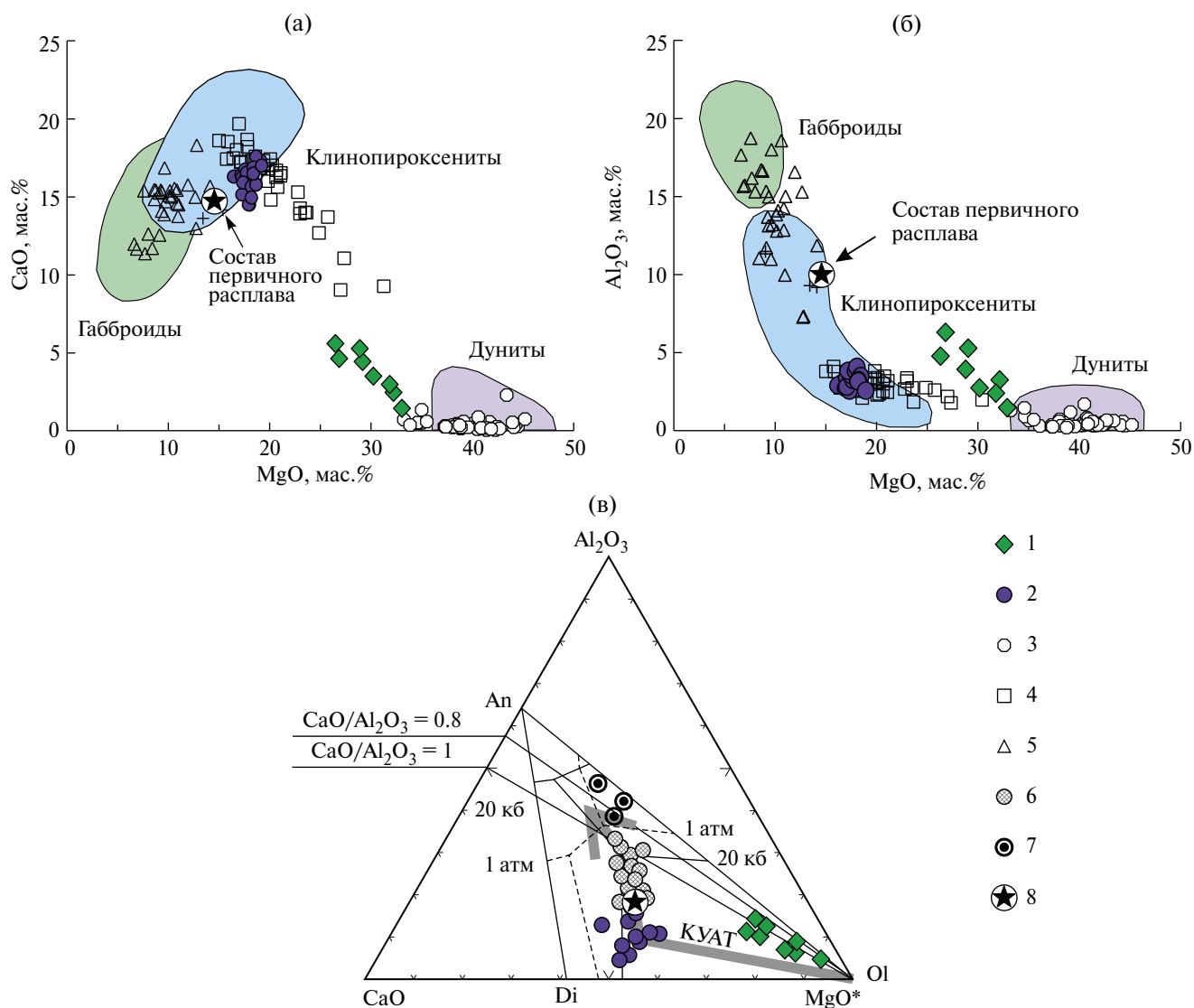


**Фиг. 2.** Микрофотографии структур вермита и пироксена в параллельных (а, в) и скрещенных (б, г) николях. а, б – вермит с крупными кристаллами оливина среди замещенного низкоглиноземистым амфиболом с пылевидными частицами магнетита пироксена. В оливинах и пироксене видны крупные зерна хроммагнетита. в, г – пироксенит с пойкилокристами ортопироксена в основной массе из субидiomорфных зерен оливина и клинопироксена. Интерстициальное пространство между зернами занимают плагиоклаз и ксерсит. Последний испытал окисление и распад твердого раствора с выделениями Fe-Ti оксидных фаз. Индексы минералов: Ol – оливин, Орх – ортопироксен, Срх – клинопироксен, Амр – амфибол.

в узких пределах 0.15–0.20. Содержание  $Al_2O_3$  изменяется в интервале 2.0–3.5 мас.%, а  $Cr_2O_3$  – находится на уровне 0.4–0.6 мас.%.  $TiO_2$  варьирует от 0.6 до 1.4 мас.% при среднем значении около 0.9 мас.%. Оливин имеет железистость 0.15–0.18 в вермитах и 0.20–0.32 в пироксенитах. Содержания MnO варьируют в интервале 0.2–0.4 мас.%, а NiO, в среднем, соответствует 0.2 мас.%; CaO близок к порогу обнаружения. Ортопироксен относится к энстатиту. В его пойкилокристах от центра к краю растет

железистость от 0.17 до 0.23, увеличиваются содержания алюминия (от 1.5 до 2.0 мас.%  $Al_2O_3$ ), титана (от 0.35 до 0.55 мас.%  $TiO_2$ ), падает концентрация хрома (от 0.40 до 0.15 мас.%  $Cr_2O_3$ ). Содержания CaO варьируют от 1 до 2 мас.%. Амфибол по химическому составу может быть отнесен к ферриксерситу или богатому титаном магнезиогастингситу (Hawthorne et al., 2012), хотя из-за интенсивно проявленного в нем окислительного распада с образованием ламелл ильменита, его первичный состав нарушается,





**Фиг. 3.** Диаграммы MgO–CaO (а), MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (б) и CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–MgO\* (в) для составов верлитов и пироксенитов Шигирских сопок Уфалейского блока.

1–2 – ультрамафиты Шигирских сопок: 1 – верлит, 2 – пироксенит; 3–5 – составы пород Платиноносного пояса Урала (ППУ): 3 – дуниты, 4 – клинопироксениты, 5 – габброиды; 6 – составы эффузивных анкармитов юго-западной Пацифики (Barsdell, Berry, 1990; Della-Pasqua, Varne, 1997); 7 – средние составы габбровых котектиков (Ферштатер, 1987); 8 – расчетный состав первичного расплава для Уктусского дунит-клинопироксенит-габбрового массива и комплексов Урало-Аляскинского типа (Пушкарев, 2000). Серая стрелка – эволюционный тренд пород в комплексах Урало-Аляскинского типа (КУАТ) (Пушкарев, 2000). Полями околнурены составы пород из интрузий юго-восточной Аляски (Irvine, 1974; Himmelberg, Loney, 1995). В диаграмму (в) встроены фазовые поля экспериментально изученной системы Di–An–Fo (Presnall et al., 1978).  $MgO^* = MgO + 0.5Fe_2O_3 + 0.55FeO$ .

а неоднородность возрастает. Содержания TiO<sub>2</sub> широко варьируют от 1 до 5 мас.%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от 10 до 15 мас.%, а Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от 0.5 до 1.2 мас.%. В верлитах весь амфибол вторичный и соответствует по составу актинолиту и тремолиту. Флогопит, так же как и амфибол, испытывает окислительный распад с образованием ламелл Fe–Ti оксидов. Из-за этого его состав сильно варьирует. Первичный флогопит имеет железистость 0.26–0.39,

при содержаниях TiO<sub>2</sub> около 4.5 мас.%. Интерстициальный *плаггиоклаз* соответствует лабрадору An<sub>60–55</sub>. Акцессорный *апатит* относится к хлористому типу и содержит 2.5–4.5 мас.% Cl. Для него характерно наличие мелких (менее 2 мкм) включений монацита и сульфида железа, придающего минералу коричневую или черную окраску. Fe–Ti оксидные минералы представлены *ильменитом* и *хромшпинелидом* (табл. 3).

**Таблица 1.** Химический состав представительных проб пироксенитов и верлитов Шигирских сопков Уфалейского блока, мас.%

| № п/п                              | 1      | 2      | 3      | 4      | 5      | 6      | 7      | 8      | 9      |
|------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| № обр.                             | Пе1059 | Пе1060 | Пе1061 | Пе1064 | Пе1337 | Пе1338 | Пе2905 | Пе2910 | Пе2912 |
| SiO <sub>2</sub>                   | 52.52  | 50.74  | 52.42  | 51.90  | 49.60  | 50.00  | 41.76  | 39.87  | 41.92  |
| TiO <sub>2</sub>                   | 0.93   | 1.12   | 0.91   | 0.91   | 1.24   | 1.22   | 0.85   | 1.01   | 1.76   |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>     | 3.13   | 3.62   | 3.00   | 3.06   | 4.05   | 3.79   | 4.18   | 3.48   | 2.93   |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>     | 3.27   | 4.34   | 3.13   | 2.38   | 4.35   | 4.75   | 3.92   | 4.39   | 9.47   |
| FeO                                | 5.10   | 5.30   | 5.10   | 5.80   | 4.60   | 4.30   | 8.90   | 9.20   | 4.10   |
| MnO                                | 0.14   | 0.15   | 0.15   | 0.15   | 0.13   | 0.14   | 0.19   | 0.24   | 0.20   |
| MgO                                | 16.21  | 17.04  | 16.93  | 17.03  | 17.41  | 17.46  | 28.72  | 32.06  | 30.07  |
| CaO                                | 16.51  | 15.32  | 16.64  | 16.43  | 16.43  | 16.75  | 5.51   | 2.72   | 3.77   |
| Na <sub>2</sub> O                  | 0.70   | 0.80   | 0.60   | 0.50   | 0.91   | 0.71   | 0.31   | 0.36   | 0.59   |
| K <sub>2</sub> O                   | 0.07   | 0.11   | 0.04   | 0.09   | 0.11   | 0.09   | 0.02   | 0.01   | 0.01   |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>      | 0.10   | 0.08   | 0.05   | 0.08   | 0.04   | 0.04   | 0.01   | н.о.   | н.о.   |
| п.п.п.                             | 0.80   | 0.74   | 0.76   | 0.92   | 0.76   | 0.43   | 4.19   | 5.42   | 5.02   |
| Сумма                              | 99.48  | 99.36  | 99.74  | 99.25  | 99.63  | 99.68  | 98.56  | 98.76  | 99.85  |
| Fe/(Fe + Mg)                       | 0.22   | 0.23   | 0.21   | 0.20   | 0.21   | 0.21   | 0.19   | 0.18   | 0.19   |
| CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 5.28   | 4.23   | 5.55   | 5.36   | 4.06   | 4.42   | 1.32   | 0.78   | 1.28   |

Примечание. 1–6 – пироксениты, 7–9 – верлиты. н.о. – компонент не обнаружен.

**Таблица 2.** Представительные химические составы породообразующих минералов пироксенитов, мас.%

| № п/п                          | 1    | 2    | 3    | 4     | 5     | 6     | 7     | 8     | 9    |
|--------------------------------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| SiO <sub>2</sub>               | 39.8 | 39.2 | 51.8 | 51.4  | 55.1  | 54.4  | 43.2  | 43.5  | 53.8 |
| TiO <sub>2</sub>               | н.о. | н.о. | 0.7  | 1.3   | 0.4   | 0.5   | 5.3   | 4.7   | н.о. |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | н.о. | н.о. | 3.1  | 3.6   | 1.8   | 1.9   | 12.2  | 11.6  | 28.4 |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | н.о. | н.о. | 0.7  | 0.5   | 0.3   | 0.2   | 0.8   | 1.0   | н.о. |
| FeO*                           | 22.1 | 24.1 | 5.6  | 6.5   | 11.2  | 13.3  | 9.5   | 11.1  | 0.2  |
| MnO                            | 0.3  | 0.3  | н.о. | 0.3   | 0.2   | 0.3   | н.о.  | н.о.  | н.о. |
| MgO                            | 37.7 | 35.8 | 16.1 | 14.3  | 29.2  | 28.4  | 13.8  | 13.5  | н.о. |
| CaO                            | н.о. | н.о. | 21.6 | 21.8  | 2.1   | 1.4   | 12.3  | 12.2  | 11.8 |
| Na <sub>2</sub> O              | н.о. | н.о. | 0.3  | 0.4   | н.о.  | н.о.  | 2.3   | 1.7   | 4.9  |
| K <sub>2</sub> O               | н.о. | н.о. | н.о. | н.о.  | н.о.  | н.о.  | 0.7   | 0.7   | 0.1  |
| Сумма                          | 99.9 | 99.4 | 99.9 | 100.1 | 100.3 | 100.4 | 100.1 | 100.0 | 99.2 |
| $f/An$                         | 0.24 | 0.27 | 0.16 | 0.20  | 0.17  | 0.20  | 0.27  | 0.31  | 0.57 |

Примечание. Оливин (1–2), клинопироксен (3–4), ортопироксен (5–6), амфибол (7–8), плагиоклаз (9). н.о. – компонент не обнаружен.  $f = \text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Mg})$ ,  $An = \text{Ca}/(\text{Ca} + \text{Na} + \text{K})$ , мол.%. FeO\* – все железо в виде FeO.

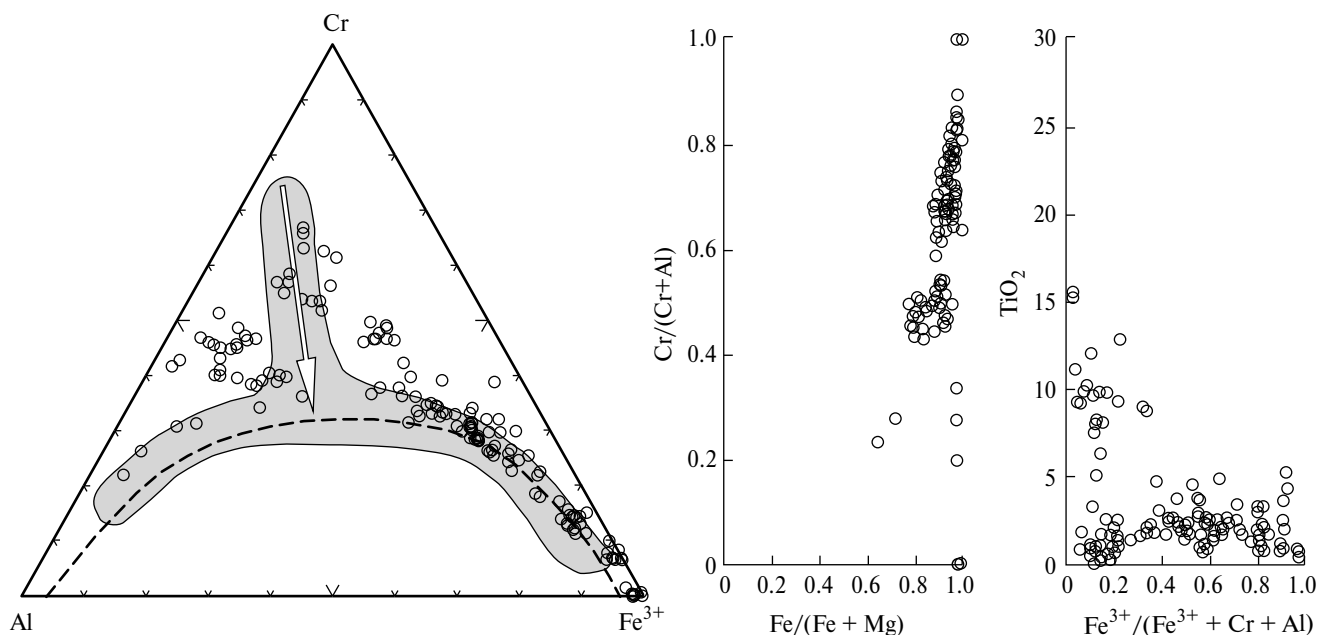
**Таблица 3.** Представительные составы хромшпинелида (1–7) и ильменита (8–9) пироксенитов, мас.%

| № п/п                          | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     | 8     | 9     |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| SiO <sub>2</sub>               | н.о.  | 0.04  | 0.05  | 0.09  | н.о.  | 0.03  | 0.07  | 0.50  | 0.66  |
| TiO <sub>2</sub>               | 7.04  | 4.53  | 2.23  | 1.08  | 0.84  | 3.77  | 2.66  | 47.43 | 51.09 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 16.99 | 6.63  | 8.7   | 32.54 | 5.72  | 4.95  | 1.47  | 1.86  | 0.00  |
| V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0.79  | н.о.  | н.о.  | 0.17  | 0.7   | 0.48  | 0.34  | 0.51  | 0.52  |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 30.54 | 19.61 | 23.76 | 25.03 | 20.26 | 16.95 | 6.98  | 2.81  | 0.67  |
| FeO*                           | 41.55 | 63.05 | 57.1  | 31.67 | 67.78 | 67.41 | 82.05 | 41.93 | 42.93 |
| MnO                            | н.о.  | 0.27  | 0.31  | 0.23  | н.о.  | 0.3   | 0.12  | 0.51  | 0.61  |
| MgO                            | 1.7   | 1.68  | 1.01  | 8.39  | 0.69  | 1.66  | 0.34  | 3.54  | 3.01  |
| ZnO                            | н.о.  | н.о.  | н.о.  | 0.6   | н.о.  | 0.14  | 0.03  | н.о.  | н.о.  |
| Сумма                          | 98.61 | 95.81 | 93.16 | 99.8  | 95.99 | 95.69 | 94.06 | 99.1  | 99.5  |

Примечание. FeO\* – все железо в виде FeO. н.о. – компонент не обнаружен.

Ильменит обычно содержат ламелли гематита, реже хромовой шпинели. Основными примесями в нем являются MgO до 4 мас.%, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до 3 мас.%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до 2.5 мас.%. Зерна хромшпинелида имеют размер от 20 до 400 мкм. Они испытали распад на богатые Al или Fe шпинелиды и ильменит. Их валовые составы образуют серию от алюмохромита до хроммагнетита. Содержание

Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> изменяется от 33 до 9 мас.%; TiO<sub>2</sub> – от 1.4 до 10.0 мас.%; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от 7 до 13 мас.%; MgO от 0.5 до 2.3 мас.%; величина Cr/(Cr + Al) от 0.58 до 0.80, а отношения Fe<sup>2+</sup>/(Fe<sup>2+</sup> + Mg) от 0.86 до 1.00, Fe<sup>3+</sup>/(Fe<sup>3+</sup> + Cr + Al) от 0.1 до 0.9 (фиг. 5). Сульфиды Fe, Cu и Ni ассоциированы с минералами позднего этапа кристаллизации: энстатитом, керсутитом, высокотитанистым хромшпинелидом.



**Фиг. 4.** Вариации состава хромшпинелида в пироксенитах. Серое поле – вариации состава хромшпинелида в дунитах Уктусского дунит-клинопироксенит-габбрового массива, Средний Урал (Пушкарев, 2000). Стрелка – эволюционный тренд состава хромшпинелида в комплексах Урало-Аляскинского типа (Пушкарев, 2000).

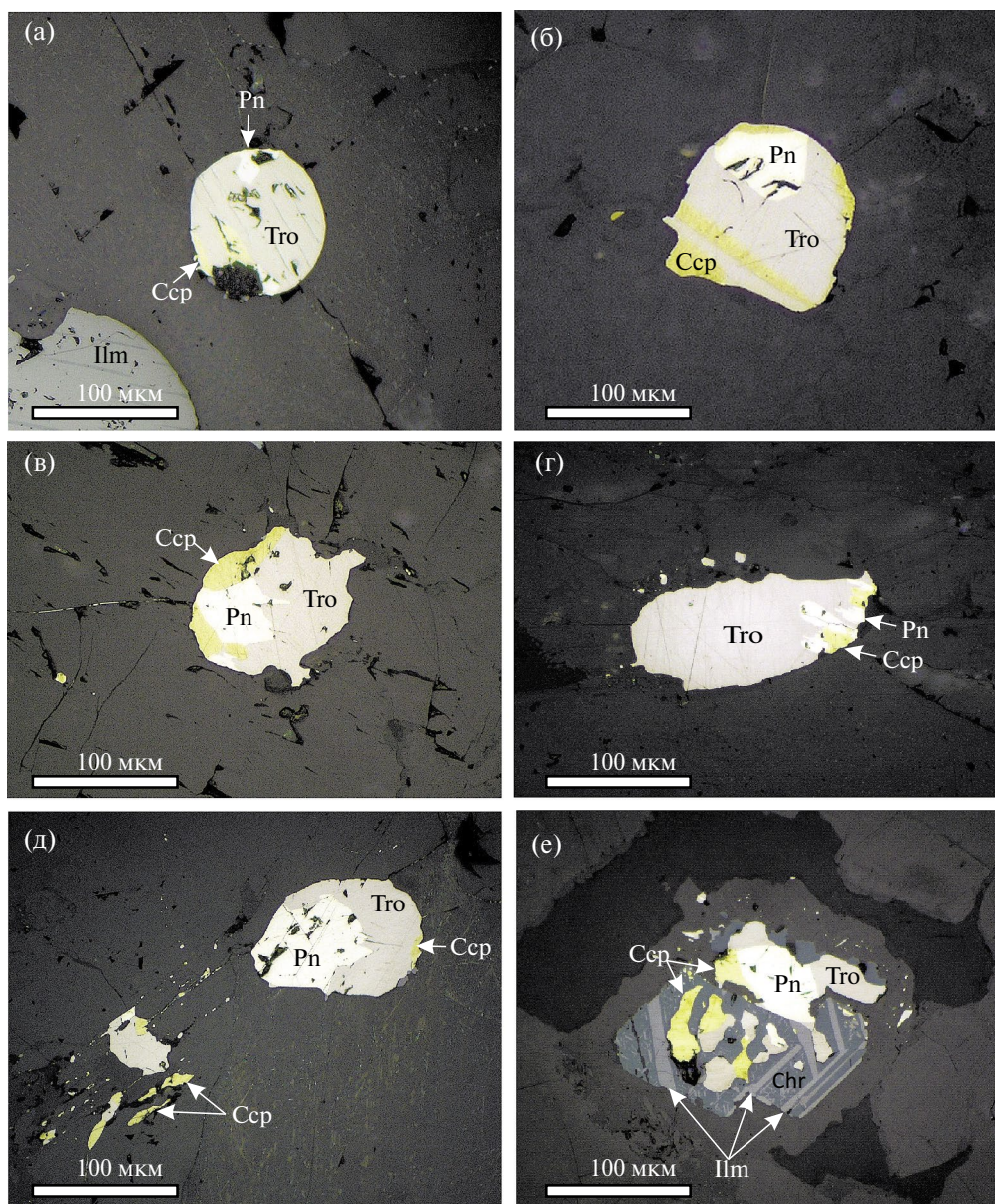


Они образуют округлые выделения (глобулы) и ксеноморфные зерна. Результаты их изучения представлены в следующем разделе статьи.

### СУЛЬФИДНЫЕ ГЛОБУЛЫ

Содержание сульфидов в пироксенитах Шигирских сопок варьирует от долей процента до 1–2 об.%, а размеры сложенных ими глобул достигают 0.3 мм. Наиболее интересными, с генетической точки зрения, являются *сульфидные*

*глобулы*, образующие включения в ортопироксене и титанистом амфиболе и напоминающие закристаллизованные капли сульфидного расплава. Размер глобул чаще всего варьирует от 50 до 200 мкм (фиг. 5а–г). В межзерновом пространстве их морфология усложняется, они теряют свою сферичность и сопровождаются ореолом мелких сульфидных зерен (фиг. 5д). Кроме того, сульфиды часто образуют сростания с хромшпинелидом или включения в нем (фиг. 5е).

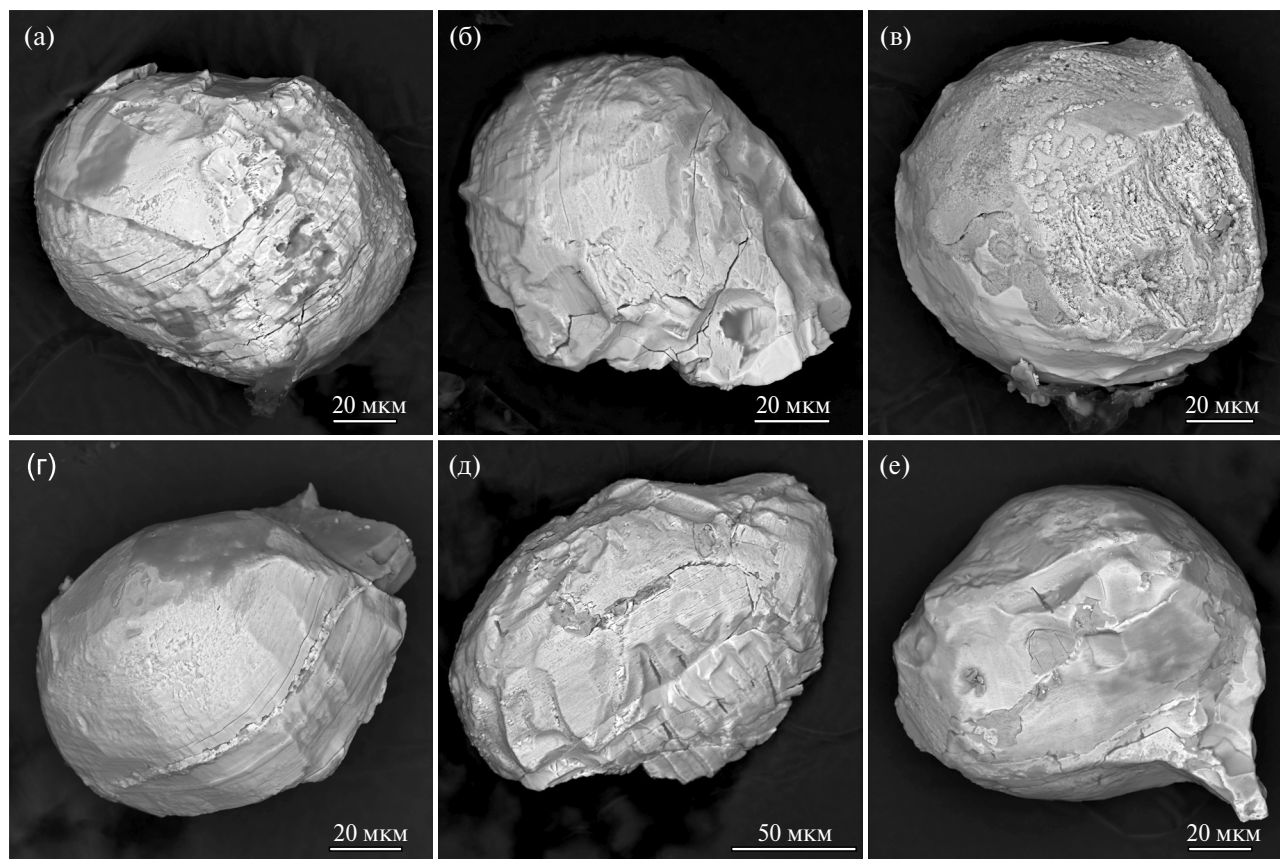


**Фиг. 5.** Микрофотографии сульфидов в отраженном свете. Сульфидные глобулы имеют близкую к сферической форму (а–д) и часто окружены ореолом тонкой сульфидной вкрапленности; они, вероятно, представляют собой сульфидную жидкость, собравшуюся в каплю (г, д). Хромшпинелид со структурой распада ильменита содержит эмульсионную вкрапленность сульфидной жидкости (е). Индексы минералов: Csp – халькопирит, Chr – хромшпинелид, Ilm – ильменит, Mol – молибденит, Pn – пентландит, Po – пирротин, Tro – троилит.

Изучение морфологии округлых глобул на сканирующем электронном микроскопе показало, что их гладкая внешняя поверхность часто испещрена мелкими сферическими кавернами, напоминающими отпечатки газовых пузырей (фиг. 6а, е). Иногда видны элементы полосчатости (фиг. 6а, б, г–е), ступеньки и бугорки роста (фиг. 6д), отрицательные формы рельефа, оставшиеся от вrostков породообразующих минералов (фиг. 6б), дендриты (фиг. 6в), ответвляющиеся апофизы (фиг. 6г, 7а).

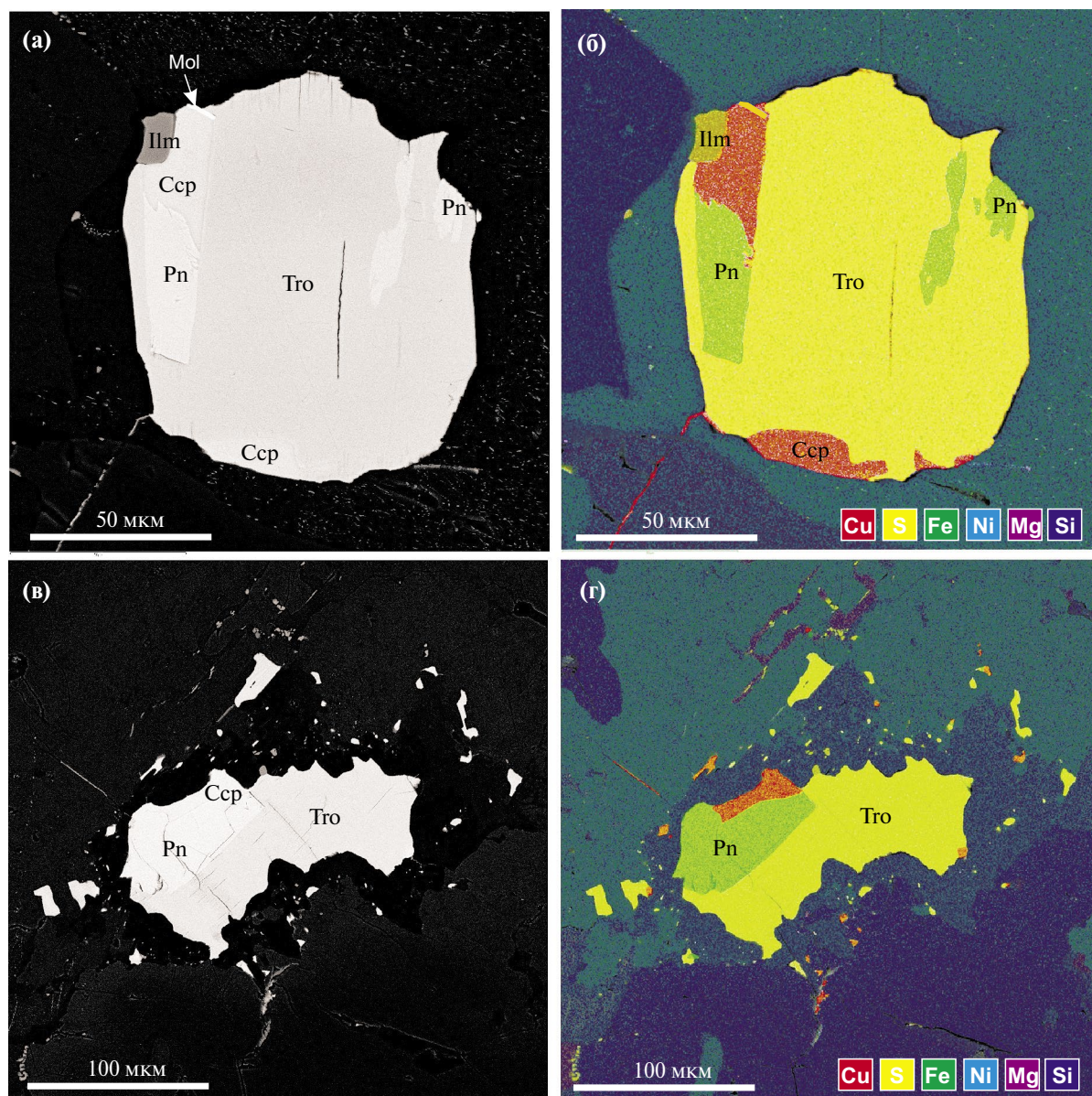
Округлые, каплевидные глобулы, заключенные в породообразующих минералах, всегда имеют полиминеральный состав (фиг. 7а, б). Преобладают троилит, пентландит, халькопирит, пирротин, редко встречаются борнит, кубанит, пирит, галенит, молибденит. В ассоциации сульфидов троилит преобладает над пирротином, а в некоторых случаях является единственным сульфидом железа. В его составе отношение  $Me/S = 1.00 \pm 0.02$ , близкое стехиометрии  $FeS$ . Пирротин в составе глобул часто имеет структуры распада в виде ламелл троилита с характерным пламевидным обликком. Соотношение  $Me/S$  в пирротине варьирует

в диапазоне 0.90–0.96, редко встречаются составы с  $Me/S = 0.88$ . Халькопирит тяготеет к краям глобул. Также он образует ответвляющиеся от глобул тонкие апофизы, прожилки и тонкие пленки, распространяющиеся по границам зерен породообразующих минералов. По-видимому, он представляет собой результат кристаллизации наиболее легкоплавкой сульфидной жидкости, богатой  $Cu$ . Пентландит образует две генерации. Ранняя генерация представлена единичными крупными кристаллами, занимающими до 30% объема глобулы. Она содержит 22–32 вес. %  $Ni$  и 1–3 вес. %  $Co$ . Поздняя генерация образует тонкие пламевидные вrostки в троилите, состав которых из-за малых размеров определить точно не удалось. В ряде случаев отмечено присутствие в глобулах высокомедистых промежуточных твердых растворов ( $Iss$ ) на основе халькопирита ( $Csp_{ss}$ ) и борнита ( $Bn_{ss}$ ). Первые претерпели распад на халькопирит с ламеллами пентландита, кубанита и борнита, вторые — на борнит с ламеллами халькопирита. Позиция составов сульфидных фаз глобул в координатах  $Fe-Ni-Cu-S$  показана на фиг. 8а, б.



**Фиг. 6.** Морфология и характер поверхности сульфидных глобул. Изображения получены на сканирующем электронном микроскопе Mira Tescan в режиме обратно-рассеянных электронов.



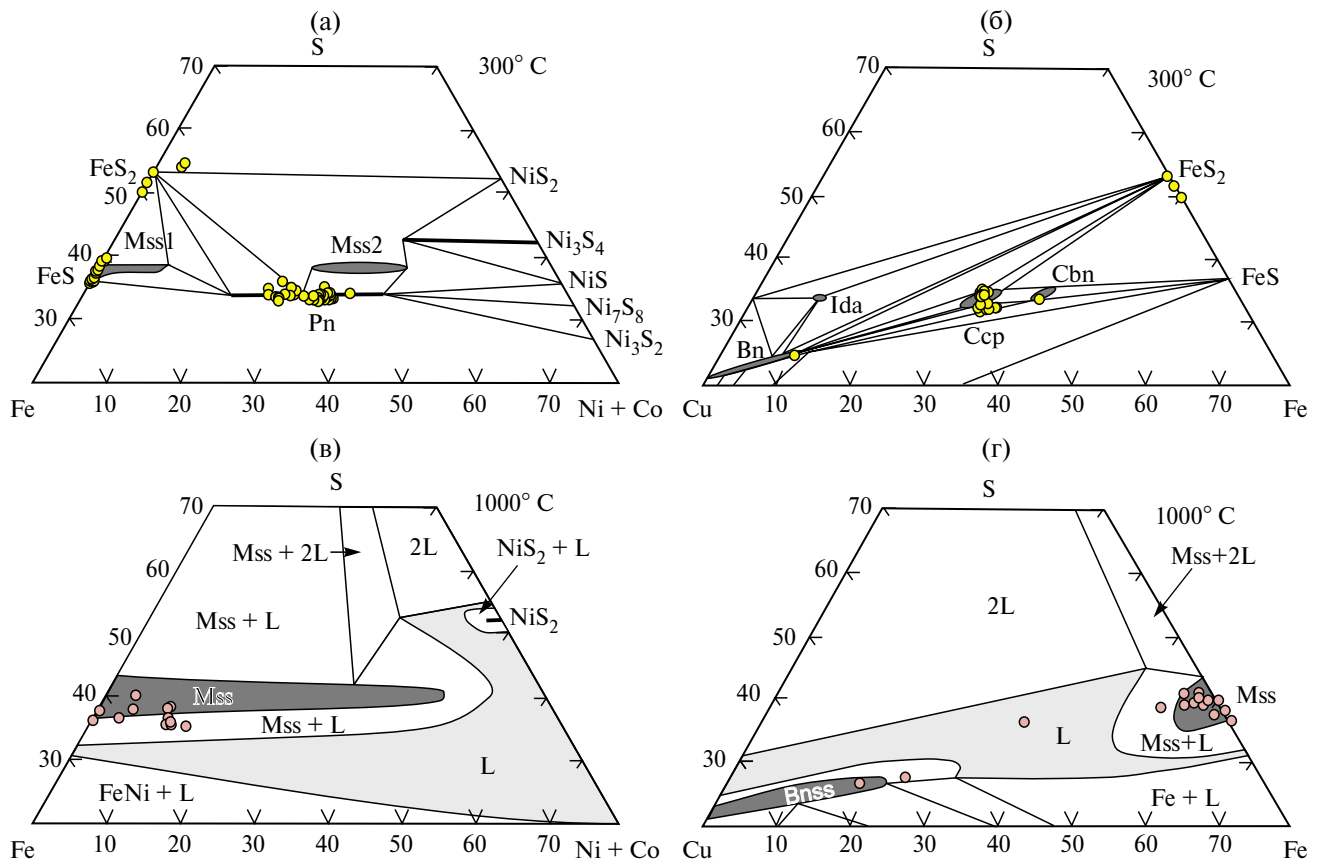


**Фиг. 7.** Микрофотографии сечений сульфидных глобул в обратно-рассеянных электронах (а, в) и карты по элементам (б, г). Цветом выделены области максимальных содержаний меди, серы, железа, никеля, магния, кремния. Индексы минералов см. фиг. 5.

С целью реконструкции составов первичных сульфидных расплавов было выполнено площадное элементное СЭМ-картирование глобул. Большая часть фигуративных точек глобул занимает компактную область на фиг. 8в, г, отвечающую высокожелезистому моносульфидному твердому раствору (Mss), обогащенному Cu и Ni. Он содержит 48–60% железа, 1–12% никеля, 1–8% меди и менее 1% кобальта. Заметим, значимые вариации компонентов, по-видимому, обусловлены, в первую очередь, крайне неравномерным распределением сульфидных фаз внутри

глобул, а во вторую — вариациями состава, зависящими от температуры.

Кристаллизация глобул происходила с образованием высокожелезистого Mss с отношением  $Me/S = 0.93–0.96$ , находящегося в равновесии с остаточным сульфидным расплавом с  $Me/S = 1.01–1.07$  (табл. 4, ан. 1–12, фиг. 8в), обогащенным Ni и Cu, из которого впоследствии формировались Iss халькопирит-пентландитового и борнитового состава (табл. 4, ан. 13–16, фиг. 8г). Последние могут формировать собственные глобулы.



**Фиг. 8.** Фазовые отношения в системе Fe–Ni–S (а, в) и Fe–Cu–S (б, г) при 300 °C и 1000 °C (авторы: Kullerud et al., 1969; Craig, 1973). Точечные составы сульфидов в глобулах нанесены на диаграммы для 300 °C. Площадные составы глобул нанесены на диаграммы для 1000 °C. Mss – моносulfидный твердый раствор  $(\text{Fe,Ni})_{1-x}\text{S}$ , распа­дающийся на области твердых растворов, богатые Fe (Mss1) и Ni (Mss2), L – расплав, Bn – борнит, Cbn – кубанит, Ccp – халькопирит, Ida – идаит.

**Таблица 4.** Площадной состав сульфидных глобул, мас. %

| № п/п | Ассоциация           | Fe   | Cu   | Ni   | Co  | S    | Сумма | Me/S |
|-------|----------------------|------|------|------|-----|------|-------|------|
| 1     | Pyh + Tro + Pn + Ccp | 55.7 | 2.5  | 4.0  | 0.6 | 37.2 | 100.0 | 0.96 |
| 2     | Pyh + Pn + Ccp       | 49.7 | 4.0  | 8.4  | 0.8 | 37.1 | 100.0 | 0.96 |
| 3     | Pyh + Tro            | 60.4 | 0.0  | 0.5  | 0.0 | 37.2 | 98.1  | 0.93 |
| 4     | Tro + Pn + Ccp       | 59.8 | 1.9  | 1.2  | 0.3 | 35.8 | 99.1  | 1.01 |
| 5     | Tro + Pn + Ccp       | 58.4 | 2.0  | 3.5  | 0.0 | 36.1 | 100.0 | 1.01 |
| 6     | Tro + Pn + Ccp       | 51.9 | 2.3  | 9.8  | 1.1 | 35.0 | 100.0 | 1.05 |
| 7     | Tro + Pn + Ccp       | 50.5 | 4.7  | 9.1  | 0.6 | 35.2 | 100.0 | 1.04 |
| 8     | Tro + Pn + Ccp       | 52.2 | 1.5  | 10.2 | 0.7 | 35.5 | 100.0 | 1.03 |
| 9     | Tro + Pn + Ccp       | 50.3 | 2.0  | 9.3  | 0.6 | 34.5 | 96.7  | 1.02 |
| 10    | Tro + Pn + Ccp       | 48.2 | 7.9  | 7.8  | 0.6 | 35.3 | 99.8  | 1.03 |
| 11    | Tro + Pn + Ccp       | 49.8 | 2.6  | 12.2 | 0.9 | 34.6 | 100.0 | 1.07 |
| 12    | Tro + Pn             | 53.5 | 0.0  | 9.9  | 0.5 | 35.7 | 99.6  | 1.02 |
| 13    | Ccp + Tro + Pn       | 31.0 | 22.6 | 10.5 | 1.1 | 34.9 | 100.0 | 1.02 |
| 14    | Ccp + Pn             | 32.4 | 25.9 | 6.1  | 0.4 | 33.4 | 98.3  | 1.05 |
| 15    | Bn + Ccp             | 17.3 | 55.0 | 0.0  | 0.0 | 27.7 | 100.0 | 1.31 |
| 16    | Bn <sub>ss</sub>     | 28.7 | 51.3 | 0.0  | 0.0 | 28.7 | 100.0 | 1.30 |

*Примечание.* Pyh – пирротин, Tro – троилит, Pn – пентландит, Ccp – халькопирит, Bn – борнит. Me/S – отношение суммы металлов к сере в ат. %.

## ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ СЕРЫ

Результаты измерения изотопов серы в сульфиде представлены в табл. 5. Подавляющее большинство величин  $\delta^{34}\text{S}$  находится в диапазоне от 0.2 до  $-0.3\text{‰}$  (среднее  $-0.1 \pm 0.2\text{‰}$ , фиг. 9). Отсутствие значимых различий между  $\delta^{34}\text{S}$  сульфидов указывает на их родство и общий высокотемпературный характер. Единственное

**Таблица 5. Изотопный состав серы в сульфидах (‰)**

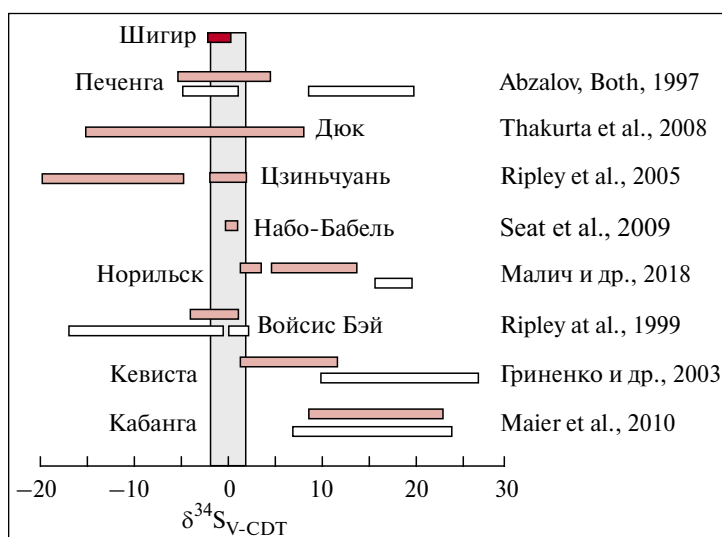
| № п/п | № зерна | Минерал     | $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}} (\text{‰})$ |
|-------|---------|-------------|-------------------------------------------------|
| 1     | 2       | Халькопирит | 0.2                                             |
| 2     | 4       | Троилит     | -0.1                                            |
| 3     | 5       | Троилит     | -0.3                                            |
| 4     | 5a      | Троилит     | 0.3                                             |
| 5     | 7       | Халькопирит | -0.1                                            |
| 6     | 7a      | Троилит     | -0.4                                            |
| 7     | 9       | Троилит     | -0.2                                            |
| 8     | 10      | Троилит     | -0.2                                            |
| 9     | 11      | Троилит     | -0.3                                            |
| 10    | 13      | Троилит     | -0.3                                            |
| 11    | 15      | Троилит     | 0.1                                             |
| 12    | 16      | Троилит     | -0.1                                            |
| 13    | 18      | Троилит     | 0.0                                             |
| 14    | 20      | Пентландит  | -2.2                                            |
| 15    | 26      | Троилит     | -0.1                                            |

значение  $-2.2\%$  принадлежит пентландиту. Сера этого минерала обычно значительно легче по изотопному составу, чем сера в пирротине. С одной стороны, это вызвано фракционированием изотопов серы между сульфидами, а с другой стороны – пирротин при обмене с водой легче теряет изотоп  $^{32}\text{S}$ , нежели пентландит (Visser et al., 2019). Значения  $\delta^{34}\text{S}$  в троилите соседних зерен (табл. 5 ан. 5, 5а) составляют 0.3 и  $-0.3\%$ , а халькопирит, контактирующий с троилитом, имеет несколько более тяжелый изотопный состав серы (табл. 5 ан. 7, 7а). Эти факты, скорее всего, указывают на некоторое влияние постмагматических преобразований, возможно, нарушивших первичные соотношения изотопов серы в сульфидах.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

## Состав и условия образования сульфидных глобул

Образование сульфидных глобул связано с кристаллизацией капель сульфидного расплава, отделившегося от основных или ультраосновных магм в результате ликвации при насыщении расплавов сульфидной серой (Ariskin et al., 2013; Fortin et al., 2015 и др.). Их составы в координатах Fe–Ni–Cu–S изучались в экспериментах и рассматривались как закрытые системы, испытывающие дифференциацию с уменьшением температуры в диапазоне 1200–100 °C (например, Kullerud et al., 1969;



**Фиг. 9.** Примеры изотопных составов серы в рудах и породах Ni-Cu±PGE сульфидных месторождений (розовый) и вмещающих их пород (белый). Серая вертикальная область – типичные значения изотопного состава серы в мантии (Ohmoto, 1986; Ripley, Li, 2003).



Cabri, 1973; Craig and Scott, 1974; Kitakaze, 2016; Helmy et al., 2021 и др.). Тем не менее остаются сложности при корреляции полей устойчивости твердых растворов и незакаленных фаз. Это связано с зависимостью минерального комплекса сульфидов от соотношения металлов в сульфидном расплаве и иных факторов, таких как  $fO_2$  и  $fS_2$ . На фиг. 8 представлена компиляция изотермических разрезов системы Fe–Ni–S и Cu–Fe–S, полученных в результате ряда экспериментальных исследований, проведенных при различных температурах.

Выше 1200 °C система Fe–Ni–Cu–S состоит из сульфидной жидкости, богатой металлами (Cu, Fe, Ni, Co, Au, Ag, ЭПГ), металлического и серного расплава (Kullerud et al., 1969). Твердый моносulfидный раствор с высоким содержанием Fe, Ni и низким содержанием Cu (Mss) и промежуточный твердый раствор с высоким содержанием Cu, Fe и низким содержанием Ni (Iss) появляются при температурах около 1192 °C и 960 °C соответственно (Kullerud et al., 1969; Craig, 1973). При охлаждении до 870 °C появляется фаза высокотемпературного пентландита (Pn–h) как результат перитектической реакции между Mss и сульфидной жидкостью, богатой Fe и Ni, а около ~625 °C – его низкотемпературная модификация (Pn), сосуществующая с Mss и сульфидами Ni, за счет сокращения поля Pn–h. Она же сосуществует с халькопиритом при 572 °C. От 625 до 450 °C, за счет дальнейшей перекристаллизации Pn–h и выделений нанопентландита из Mss, формируются его крупные кристаллы. Начиная с 300 °C и ниже, поле Mss начинает сокращаться, и Mss распадается на фазы, богатые железом и никелем – пентландит и пирит. В дальнейшем при 146 °C образуется структура распада пирротина с троилитом.

В сульфидных глобулах пироксенитов Шигирских сопкок доминируют крупные выделения пентландита, троилита, реже пирротина с ламеллями троилита. Химический состав данных фаз и присутствие структур распада позволяют более точно оценить температуры равновесия. Например, состав большинства зерен пентландита по соотношению Fe–Ni–Co предполагает термохимическое равновесие менее 300 °C (Kaneda et al., 1986). Наличие троилит-пирротинных структур распада и дендритов пентландита в виде «кистей» в троилите указывает на температуры около 150–250 °C (Новиков, 1988; Helmy et al., 2021). Более высокие значения температур, уходящие в раннюю историю

эволюции сульфидных расплавов, фиксируют структуры распада Iss. Появление борнита с ламеллями халькопирита и халькопирита с ламеллями пентландита, предполагает распад Iss, существующих при температурах более 500 °C (Kitakaze, 2017). Таким образом, состав сульфидных фаз указывает лишь на их низкотемпературное равновесие, возникшее при остывании пород. Впрочем, это является закономерной особенностью всех магматогенных сульфидных месторождений, в которых составы сульфидных жидкостей проходят длительную эволюцию от высокотемпературной кристаллизации из расплава до субсолидусных преобразований при низких температурах. При этом состав сульфидов по большей части отражает низкотемпературные равновесия и, за редким исключением, позволяет заглянуть в их более раннюю высокотемпературную историю.

Современные методы электронной микроскопии позволяют определить валовой состав сульфидных глобул путем их площадного сканирования, что дает возможность оценить состав первичной сульфидной жидкости и температуру ее кристаллизации. Согласно такому подходу, Mss был образован при температуре, близкой к 1000 °C, что находится в согласии с петрографическими наблюдениями, а именно ассоциацией глобул с минералами позднего этапа кристаллизации пироксенитов – ортопироксеном, богатым Ti амфиболом, плагиоклазом. Состав Mss был достаточно высокожелезистым, что свойственно расплавам, являющимся результатом длительной эволюции ультрамафит-мафитовых магм, в том числе анкармитовых. Однако не все измеренные составы глобул отвечают Mss. Это может быть связано с их изменением в процессе низкотемпературной перекристаллизации, идущей с удалением части элементарной серы, при длительной термальной эволюции интрузивных пород или их метаморфизме. Мы полагаем, что удаляемая сера могла мигрировать и формировать в породах вкрапленную пиритовую минерализацию, наличие которой отмечается в ассоциациях, сложенных низкотемпературными вторичными силикатами – актинолитом и хлоритом.

Независимой оценкой температур образования сульфидных глобул служат составы высоко-Ti амфибола и плагиоклаза, в которых они заключены. Кроме того, сульфиды имеют тесные взаимоотношения с высокотитанистым хромшпинелидом. Такие отношения можно описать как результат смачивания или

флотации шпинелида сульфидной жидкостью. Согласно амфиболовой и амфибол-плагноклазовой термобарометрии (Blundy, Holland, 1990; Ферштатер, 1990; Molina et al., 2015; Mutch et al., 2016), глобулы были бронированы амфиболом, кристаллизующимся в диапазоне 850–970 °С (среднее значение 900 °С) при давлении  $5 \pm 0.5$  кбар. Позиции высокотитанистого хромшпинелида в кристаллизационном ряду и координатах Al–Cr–Ti (Sack, Ghiorso, 1991) указывает на температуру его кристаллизации в 1000–850 °С. Эти температуры можно рассматривать как минимальные для обособления сульфидных капель.

**Обособление сульфидного расплава.** Отделение капель сульфидной жидкости от силикатного расплава вызвано его насыщением сульфидной серой. Растворимость серы в основных магмах контролируется рядом факторов: давлением, температурой, фугитивностью кислорода, составом магмы, включая содержание воды (Carroll, Rutherford, 1985; Mavrogenes, O'Neill, 1999; Ripley, Li, 2003; Налдретт, 2003; Liu et al., 2007; Fortin et al., 2015 и др.). Известно, что растворимость сульфида в основной магме увеличивается с падением давления, в то время как снижение температуры имеет противоположный, но менее заметный эффект. Влияние фугитивности кислорода на растворимость серы становится значительным в окислительно-восстановительных условиях выше буфера Ni–NiO ( $\text{NNO} + 1.5$ ), когда сульфидная форма серы ( $\text{S}^{2-}$ ) в расплаве переходит в сульфатную ( $\text{S}^{6+}$ ) и тем самым увеличивается способность магмы к ее растворению. Этому способствует повышение концентрации воды в расплаве. Состав магмы, особенно содержание двухвалентного железа ( $\text{Fe}^{2+}$ ), также оказывает сильное влияние на растворимость серы из-за связывания  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{S}^{2-}$ , что приводит к положительной корреляции между содержанием железа и растворимостью серы в расплаве.

Как уже говорилось выше, способность магмы растворять серу возрастает с падением давления. Следовательно, независимо от того, была ли магма насыщена серой или нет, при ее миграции на более верхние горизонты с падением давления расплав будет оставаться ненасыщенным серой. В этом случае для кристаллизации сульфидов в малоглубинных условиях необходим дополнительный привнос серы, чтобы довести магму до насыщения. В простейшем случае это достигается фракционной кристаллизацией силикатов. Модельные расчеты

показывают, что для большинства примитивных расплавов насыщение сульфидом происходит после достижения уровня ~20–45% кристаллизации (Ripley, Li, 2013). Эффект насыщения может быть достигнут контаминацией кремнезема и щелочей из вмещающих пород или взаимодействием ультраосновного и основного расплава с более кислым. Наиболее эффективным способом достижения сульфидного насыщения является добавка летучих веществ ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$ – $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ) при взаимодействии основной или ультраосновной магмы с вмещающими породами, богатыми серой и углеродом. Это может происходить как в процессе взаимодействия расплавов с коровыми породами, содержащими сульфиды или сульфаты, так и во время поглощения сернистых флюидов, выделившихся в процессе контактового метаморфизма из вмещающих пород. Присутствие восстановленных углеродистых газов усиливает эффект сульфидообразования за счет снижения порога растворимости серы в расплаве. Усилению этого эффекта способствует фактор низкой окисленности первичных магм. Именно поэтому большое количество крупнейших Ni–Cu±PGE месторождений так или иначе связаны с относительно восстановленными расплавами плюмовой природы, внедренными в серосодержащие и/или богатые углеродистым веществом вмещающие породы (фиг. 9). К ним относятся месторождения расслоенных интрузий Норильска, комплекса Дулут, Войсис–Бэй, Кабанга, Кевиста и др. (Ripley et al., 1999; Грищенко и др., 2003; Налдретт, 2003; Maier et al., 2010; Iacono-Marziano et al., 2017; Малич и др., 2018; Рябов и др., 2018; Симакин и др., 2021; Virtanen et al., 2021 и др.).

Анкарамитовые магмы, связанные с островодужным типом магматизма, которые содержат большее количество  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$ , являются сильными окислителями, делая крупномасштабное сульфидообразование проблематичным. Тем не менее, как отмечено выше, сульфидные руды в связи с такими магматитами известны в массивах Дюк–Айленд (юго-восточная Аляска) и Турнагайн (Британская Колумбия); встречаются они в Печенге (Кольский полуостров) и в восточно-хабарнинском и молотовском комплексах на Южном Урале (Варлаков, 1978; Nixon, 1998; Налдретт, 2003; Thakurta et al., 2008). Североамериканские исследователи предполагают, что формирование сульфидных руд массивов Дюк Айленд и Турнагайн было связано с добавкой

серы из вмещающих пород в сочетании с фракционной кристаллизацией.

Изотопный состав серы ( $\delta^{34}\text{S}$ ) широко применяется для определения ее источника в магматических системах. Сера в мантии обычно показывает значения  $\delta^{34}\text{S}$  в диапазоне от  $-2$  до  $+2\text{‰}$  (Ripley, Li, 2003), а состав, отличный от мантийных значений (более тяжелый или более легкий), указывает на присутствие внешних источников серы. Исключение составляет сера из архейских отложений, где осадочные сульфиды характеризуются узким диапазоном  $\delta^{34}\text{S}$ , соответствующим изотопному составу серы мантийного происхождения. Данные по изотопам серы большинства промышленных Ni-Cu месторождений позволяют предположить заимствование серы из коровых источников (фиг. 9). К таким месторождениям относятся гиганты, перечисленные выше, а также большое количество крупных и средних месторождений. При этом связь между изотопным составом серы в осадочных толщах и локализующихся в них интрузивах с Ni-Cu $\pm$ PGE оруденением не всегда очевидна. Например, рудоносные интрузивы Талнахский и Норильск-1 с коровыми значениями изотопов серы располагаются выше по разрезу ангидритсодержащих отложений, а вкрапленные руды Зуб-Маркшейдерского интрузива, расположенного в сульфатоносных отложениях, характеризуются мантийными значениями серы (Налдретт, 2003; Iacono-Marziano et al., 2017). Кроме того, существует немного гигантских и крупных месторождений Ni-Cu $\pm$ PGE, где не обнаружены изотопные признаки присутствия коровой серы, в частности, Набо-Бабель (Seat et al., 2009) и Цзиньчуань (Porter, 2015). В случае этих месторождений предполагается, что основной причиной сульфидного насыщения является добавка кремнезема из вмещающих кислых пород на уровне промежуточных магматических камер, что, впрочем, не исключает добавку серы в магму на уровне коры (Duan et al., 2016).

Исследование распределения изотопа  $^{34}\text{S}$  в комплексах, связанных с анкарамитовым типом магм, показывает присутствие коровой компоненты, вклад которой сравним по количеству с долей мантийного вещества (Abzalov, Both, 1997; Налдретт, 2003; Thakurta et al., 2008). Наличие сульфидов совместно с ранними кумулульными фазами — оливином, клинопироксеном — скорее предполагает добавку серы, тогда как их ассоциация с фазами

интеркумулуса — ортопироксеном, амфиболом, плагиоклазом указывает на их выделение в результате фракционной кристаллизации. Независимо от механизма, способствующего насыщению серой, ожидается, что количество сульфидной жидкости, образующейся без внешней серы (т.е. сера — только мантийная), будет небольшим ( $\sim 1.5$  об.%) и для образования промышленных концентраций сульфидов потребуются высокоэффективный механизм сегрегации сульфидов из большого объема магмы (Barnes, 2007; Ripley, Li, 2013).

Вероятным объяснением появления капель сульфидной жидкости в пироксенитах Шигирских сопок является достижение анкарамитовым расплавом сульфидного насыщения в процессе фракционной кристаллизации в магматической камере. Суммарная доля твердых фаз (клинопироксена и оливина), фракционировавших из такого расплава, составляет 60–80%, что приводит к насыщению остаточного расплава серой, по достижении которого начинается сульфидная ликвация. Капли сульфидного расплава захватываются более поздними пойкилокритами ортопироксена и минералами интеркумулуса — керсутитом и плагиоклазом — и бронируются ими. Отделению сульфидной жидкости способствовало также повышенное давление в магматической камере, близкое к 5 кбар, понижающее порог растворимости сульфидной серы. Величина окисленности расплава также могла влиять на насыщение расплава серой, однако мы пока не располагаем достаточными данными о величинах фугтивности кислорода и ее изменении в процессе кристаллизации пироксенитов. Влияние добавки серы из коровых источников не подтверждается ее изотопным составом в сульфидах, находящимся в узком диапазоне мантийных значений. Залегающая в обрамлении шигирских пироксенитов гнейсово-амфиболитовая толща егустинской свиты, где существенно преобладают метабазиты, в которых отсутствует углеродистое вещество, а сульфиды присутствуют только в аксессуарных количествах, также не предполагает существенной контаминации ультрамафитов коровыми компонентами.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Протерозойские пироксениты Шигирских сопок Уфалейского блока по комплексу петрологических и геохимических признаков имеют много общего с ультрамафитами из комплексов

Урало-Аляскинского типа, формирование которых связано с дифференциацией и кристаллизацией высокоизвестковистых магм анкармитового типа. Предполагается, что образование ультраосновного родоначального расплава шигирских пироксенитов было связано с докембрийским рифтогенезом на краю Восточно-Европейской платформы. В современную структуру Уральского орогена Уфалейский блок был интегрирован в палеозое, что привело к проявлениям интенсивного метаморфизма амфиболитовой фации и выплавлению анатектических гранитов.

В пироксенитах установлено наличие сульфидной Ni-Cu минерализации магматогенного происхождения. Сульфиды присутствуют в виде капель (глобул), заключенных в энстатите, керсутите и плагиоклазе — минералах позднего этапа кристаллизации пород. Сульфиды образуют также срастания с поздним высокотитанистым хромшпинелидом. Формирование сульфидов фиксирует момент насыщения расплава серой.

Составы отдельных сульфидных минералов глобул отражают относительно низкотемпературное равновесие между фазами троилита, пентландита, халькопирита. Напротив, валовой состав глобул может характеризовать высокотемпературные условия образования моносульфидных твердых растворов (Mss и Iss).

Значения  $\delta^{34}\text{S}$  в сульфидах из пироксенитов Шигирских сопков соответствуют мантийным меткам, что исключает влияние коровой контаминации на образование сульфидов. Предполагается, что насыщение серой анкармитового расплава связано с процессом фракционной кристаллизации и отсадкой значительных объемов ранних силикатных минералов — клинопироксена и оливина.

Наличие сульфидных глобул в пироксенитах является признаком потенциальной продуктивности ультрамафитов Уфалейского блока на Cu-Ni-ЭПГ оруденение и доказательством того, что комплексы Урало-Аляскинского типа, при определенных условиях, могут продуцировать магматогенное сульфидное оруденение, что считалось ранее для них нехарактерным.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы признательны анонимным рецензентам за конструктивные замечания, способствовавшие улучшению рукописи.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследования выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 23-17-00224 (<https://rscf.ru/project/23-17-00224>).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Батанова В.Г., Астраханцев О.В., Сидоров Е.Г. Дуниты Гальмознанского гипербазит габбрового массива (Корякское нагорье) // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1991. № 1. С. 24–35.
- Белковский А.И. Геология и минералогия кварцевых жил Кыштымского месторождения. Миасс–Екатеринбург: ИМин УрО РАН, 2011. 234 с.
- Белковский А.И., Царицын Е.П., Локтина И.Н. О составе хроммагнетитов из клинопироксенитов уфалейского полиметаморфического комплекса // Ежегодник-1980. Инф. Мат. ИГГ УрО АН СССР. Свердловск, 1981. С. 102–104.
- Варлаков А.С. Петрография, петрохимия и геохимия гипербазитов Оренбургского Урала. М.: Наука, 1978. 239 с.
- Высоцкий Н.К. Месторождения платины Исовского и Нижне-Тагильского районов на Урале. СПб: Тр. Геол. Комитета. Новая серия. Вып. 62. 1913. 694 с.
- Государственная геологическая карта Российской Федерации масштаба 1: 200 000. Издание второе. Серия Южно-Уральская. Лист N-41-I (Кыштым). Объяснительная записка [Электронный ресурс] / Н.С. Кузнецов, Б.А. Пужаков, В.Д. Шох и др. М.: Московский филиал ФГБУ «ВСЕГЕИ», 2021.
- Гриненко Л.Н., Хански Е., Гриненко В.А. Условия образования Cu-Ni месторождений Кейвиста, Северная Финляндия, по изотопным данным серы и углерода // Геохимия. 2003. № 2. С. 181–194.
- Заварицкий А.Н. Коренные месторождения платины на Урале // Материалы по общей и прикладной геологии. Вып.108. СПб. 1928. С. 1–51.
- Иванов О.К. Концентрически-зональные пироксенит-дунитовые массивы Урала: (Минералогия, петрология, генезис). Екатеринбург: УрГУ, 1997. 488 с.
- Кейльман Г.А. Мигматитовые комплексы подвижных поясов. М.: Недра, 1974. 199 с.

- Коротеев В.А., Огородников В.Н., Сазонов В.Н., Поленов Ю.А. Минерагения шовных зон Урала. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2010. 414 с.
- Краснобаев А.А., Пушкарёв Е.В., Бушарина С.В., Готтман И.А. Цирконология клинопироксенитов Шигирских сопков (Уфалейский комплекс, Южный Урал) // Докл. АН. 2013. Т. 450. № 5. С. 586–591.
- Краснобаев А.А., Русин А.И., Бушарина С.В., Чередниченко Н.В., Давыдов В.А. Состав, цирконы и цирконовая геохронология метаморфитов уфалейского комплекса // Ежегодник-2009. Тр. ИГГ УрО РАН. Вып. 157. Екатеринбург, 2010. С. 273–279.
- Кхлиф Н., Вишневский А.В., Изох А.Э. Анкарамиты горного Алтая: минералого-петрографические и петрохимические особенности диопсид-порфировых базальтов усть-семиной свиты // Геология и геофизика. 2020. Т. 61. № 3. С. 312–333.  
<https://doi.org/10.15372/GiG2019143>
- Малич К.Н., Баданина И.Ю., Туганова Е.В. Рудоносные ультрамафит-мафитовые интрузивы Полярной Сибири: возраст, условия образования, критерии прогноза. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2018. 287 с.
- Мочалов А.Г., Зайцев В.П., Перцев А.Н., Власов Е.А. Минералогия и генезис «шлиховой платины» россыпных месторождений южной части Корякского нагорья (Россия) // Геология руд. месторождений. 2002. Т. 44. № 3. С. 212–238.
- Назимова Ю.В., Зайцев В.П., Мочалов А.Г. Минералы платиновой группы габбро-пироксенит-дунитового массива Гальмознан южной части Корякского нагорья (Россия) // Геология руд. месторождений. 2003. Т. 45. № 6. С. 547–565.
- Налдретт А.Дж. Магматические сульфидные месторождения медно-никелевых руд. Санкт-Петербург: СПбГУ, 2003. 487 с.
- Новиков Г.В. Пирротины: кристаллическая и магнитная структура, фазовые превращения. М.: Наука, 1988. 185 с.
- Перцев А.Н., Савельева Г.Н. Первичные магмы уральских ультрамафитовых комплексов Аляскинского типа: Геохимические ограничения по составу минералов // Геохимия. 2005. № 5. С. 503–518.
- Платинометальное оруденение в геологических комплексах Урала / Сост. Золотов К.К., Волченко Ю.А., Коротеев В.А., Малахов И.А., Мардиросьян А.Н., Хрыпов В.Н. Екатеринбург: ДПР, ОАО «УГЭС», УрО РАН, УГГГА, 2001. 199 с.
- Пучков В.Н. Палеогеодинамика Южного и Среднего Урала. Уфа: Даурия, 2000. 146 с.
- Пушкарёв Е.В. Петрология Уктусского дунит-клинопироксенит-габбрового массива (Средний Урал). Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2000. 296 с.
- Пушкарёв Е.В., Готтман И.А. Оливиновые клинопироксениты и израндиты (тылаиты) александровского и уфалейского метаморфических комплексов – фрагменты древней платиноносной ассоциации? // Тектоника, рудные месторождения и глубинное строение земной коры. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2011. С. 215–219.
- Пушкарёв Е.В., Рязанцев А.В., Готтман И.А., Дегтярев К.Е., Каменецкий В.С. Анкарамиты – новый тип магнезиальных, высококальциевых примитивных расплавов в Магнитогорской островодужной зоне на Южном Урале // Докл. АН. 2018. Т. 479. № 4. С. 433–437.  
<https://doi.org/10.7868/s0869565218100171>
- Пыстин А.М., Пыстина С.Н., Ленных В.И. Изменения химического и минерального состава габброидов при метаморфизме (западный склон Южного Урала) // Щелочные, основные и ультраосновные комплексы Урала. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1976. С. 41–54.
- Рябов В.В., Симонов О.Н., Снисар С.Г., Боровиков А.А. Источник серы сульфидных месторождений в трапах сибирской платформы по изотопным данным // Геология и геофизика. 2018. Т. 59. № 8. С. 1176–1194.  
<https://doi.org/10.15372/GiG20180804>
- Симакин А.Г., Салова Т.П., Шапошникова О.Ю., Исаенко С.И., Некрасов А.Н. Экспериментальное исследование взаимодействия углекислого флюида с минералами кумулуса ультраосновных интрузий при 950 °С и 200 Мпа // Петрология. 2021. Т. 29. № 4. С. 411–428.  
<https://doi.org/10.31857/S0869590321040063>
- Фоминых В.Г., Краева Ю.П., Ларина Н.В. Петрология и рудогенезис Качканарского массива. Свердловск: Институт геологии и геохимии УНЦ АН СССР, 1987. 179 с.
- Шардакова Г.Ю. Гранитоиды Уфалейского блока: геодинамические обстановки, возраст, источники, проблемы // Литосфера. 2016. № 4. С. 133–137.
- Abzalov M.Z., Both R.A. The Pechenga Ni-Cu deposits, Russia: data on PGE and Au distribution and sulphur isotope composition // Mineralogy and Petrology. 1997. V. 61. P. 119–143.



- Ariskin A.A., Danyushevsky L.V., Bychkov K.A., McNeill A.W., Barmina G.S., Nikolaev G.S.* Modeling solubility of Fe-Ni sulfides in basaltic magmas: The effect of Ni in the melt // *Econ. Geol.* 2013. V. 108. № 8. P. 1983–2003. <https://doi.org/10.2113/econgeo.108.8.1983>
- Barsdell M., Berry, R.F.* Origin and evolution of primitive island-arc ankaramites from Western Epi, Vanuatu // *J. Petrology.* 1990. V. 31. P. 747–777.
- Batanova V.G., Pertsev A.N., Kamenetsky V.S., Ariskin A.A., Mochalov, A.G., Sobolev A.V.* Crustal evolution of island-arc ultramafic magma: Galmoenan pyroxenite-dunite plutonic complex, Koryak Highland (Far East Russia) // *J. Petrology.* 2005. V. 46. P. 1345–1366. <https://doi.org/10.1093/petrology/egi018>
- Barnes S.J.* Cotectic precipitation of olivine and sulfide liquid from komatiite magma and the origin of komatiite-hosted disseminated nickel sulfide mineralization at Mount Keith and Yakabindie, Western Australia // *Econ. Geol.* 2007. V. 102. № 2. P. 299–304. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.102.2.299>
- Cabri L.J.* New data on phase relations in the Cu-Fe-S system // *Economic Geology.* 1973. V. 68, P. 443–454. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.68.4.443>
- Carroll M.R., Rutherford M.J.* Sulfide and sulfate saturation in hydrous silicate melts // *J. Geophys. Res.* 1985. V. 90, Suppl. P. C601–C612.
- Chayka I.F., Baykov N.I., Kamenetsky V.S., Kutyrev A.V., Pushkarev E.V., Abersteiner A., Shcherbakov V.D.* Volcano-plutonic complex of the Tumrok Range (Eastern Kamchatka): An example of the Ural-Alaskan type intrusion and related volcanic Series // *Minerals.* 2023. V. 13. P. 126. <https://doi.org/10.3390/min13010126>
- Craig J.R.* Pyrite-pentlandite assemblages and other low-temperature relations in the Fe–Ni–S system // *Amer. J. Science.* 1973. V. 273A. P. 496–510.
- Craig J.R., Scott S.D.* Sulfide phase equilibria, in: *Sulfide Mineralogy – Short Course Notes, 1*, edited by: Ribbe, P. H., Mineralogical Society of America, Southern Printing Co., Blacksburg, Virginia. 1974. CS1–110.
- Della-Pasqua F.N., Varne R.* Primitive ankaramitic magmas in volcanic arcs: a melt-inclusion approach // *The Canadian Mineralogist.* 1997. V. 35. P. 291–312.
- Duan J., Li C., Qian Z.Z., Jiao J.G., Ripley E.M., Feng Y.Q.* Multiple S isotopes, zircon Hf isotopes, whole-rock Sr-Nd isotopes, and spatial variations of PGE tenors in the Jinchuan Ni-Cu-PGE deposit, NW China // *Mineral. Deposita.* 2016. V. 51. P. 557–574. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2019.03.024>
- Echtler H.P., Ivanov K.S., Ronkin Yu.L., Karsten L.A., Hetzel R., Noskov A.G.* The tectono-metamorphic evolution of gneiss complexes in the Middle Urals, Russia: a reappraisal // *Tectonophysics.* 1997. V. 276. P. 229–251.
- Fortin M.A., Riddle J., Desjardins-Langlais Y., Baker D.R.* The effect of water on the sulfur concentration at sulfide saturation (SCSS) in natural melts // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2015. V. 160. P. 100–116. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.03.022>
- Hawthorne F.C., Oberti R., Harlow G.E., Maresch W.V., Martin R.F., Schumacher J.C., Welch M.D.* Nomenclature of the amphibole supergroup // *Am. Miner.* 2012. V. 97. P. 2031–2048. <https://doi.org/10.2138/am.2012.4276>
- Helmy H.M., Botcharnikov R., Ballhaus C., Deutsch-Zemlitskaya A., Wirth R., Schreiber A., Buhre S., Häger T.* Evolution of magmatic sulfide liquids: how and when base metal sulfides crystallize? // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2021. V. 176. P. 107. <https://doi.org/10.1007/s00410-021-01868-4>
- Himmelberg G.R., Loney R.A.* Characteristics and petrogenesis of alaskan-type ultramafic-mafic intrusions, Southeastern Alaska. United States Geological Survey professional paper : 1564, 1995. 47 p.
- Iacono-Marziano G., Ferraina C., Gaillard F., Di Carlo I., Arndt N.T.* Assimilation of sulfate and carbonaceous rocks: experimental study, thermodynamic modeling and application to the Noril'sk-Talnakh region (Russia) // *Ore Geol. Reviews.* 2017. V. 90. P. 399–413. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2017.04.027>
- Ignatiev A.V., Velivetskaya T.A., Budnitskiy S.Y., Yakovenko V.V., Vysotskiy S.V., Levitskii V.I.* Precision analysis of multisulfur isotopes in sulfides by femtosecond laser ablation GC-IRMS at high spatial resolution // *Chemical Geology.* 2018. V. 493. P. 316–326. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.06.006>
- Irvine T.N.* Petrology of the Duke Island ultramafic complex Southeastern Alaska. The Geological Society of America. Memoir 138. Ontario, 1974. 176 p.

- Johan Z.* Alaskan-type complexes and their platinum-group element mineralization. In: Cabri L.J. (ed) // The Geology, Geochemistry, Mineralogy, and Mineral Beneficiation of Platinum-Group Elements. Can. Inst. Metall. Petrol. Spec. 2002. V. 54. P. 669–719.
- Jugo P.J., Luth R.W., Richards J.P.* Experimental data on the speciation of sulfur as a function of oxygen fugacity in basaltic melts // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2005. V. 69. P. 497–503.  
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2004.07.011>
- Kamenetsky V.S., Park J.-W., Mungall J.E., Pushkarev E.V., Ivanov A.I., Kamenetsky M.B., Yaxley G.M.* Crystallization of platinum-group minerals from silicate melts: Evidence from Cr-spinel-hosted inclusions in volcanic rocks // *Geology.* 2015. V. 43. № 10. P. 903–906.  
<https://doi.org/10.1130/G37052.1>
- Kaneda H., Takenouchi S., Shoji T.* Stability of pentlandite in the Fe–Ni–Co–S system // *Miner Deposita.* 1986. V. 21. P. 169–180.  
<https://doi.org/10.1007/BF00199797>
- Kitakaze A.* Phase relation of some sulfide systems-(4) Especially Cu–Fe–S system // *Mem. Fac. Eng. Yamaguchi Univ.* 2017. V. 68 № 2.
- Kitakaze A., Machida T., Komatsu R.* Phase Relations in the Fe–Ni–S system from 875 to 650 °C // *The Canadian Mineralogist.* 2016. V. 54. P. 1175–1186.  
<https://doi.org/10.3749/canmin.1500087>
- Krause J., Brüggmann G.E., Pushkarev E.V.* Accessory and rock forming minerals monitoring the evolution of zoned maficultramafic complexes in the Central Ural Mountains // *Lithos.* 2007. V. 95. P. 19–42.  
<https://doi.org/10.1016/j.lithos.2006.07.018>
- Kullerud G., Yund R.A., Moh G.H.* Phase relations in the Cu–Fe–S, Cu–Ni–S, and Fe–Ni–S systems. In *Magmatic Ore Deposits* (H.D.B. Wilson ed.) // *Econ. Geol.* 1969. Monograph 4. P. 323–343.
- Liu Y., Samaha N., Baker D.R.* Sulfur concentration at sulfide saturation (SCSS) in magmatic silicate melts // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2007. V. 71. P. 1783–1799.  
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.01.004>
- Maier E.D., Barnes S. J., Sarkar A., Ripley E., Li C., Livesey T.* The Kabanga Ni sulfide deposit, Tanzania: I. Geology, petrography, silicate rock geochemistry, and sulfur and oxygen isotopes // *Mineralium Deposita.* 2010. V. 45. P. 419–441.  
<https://doi.org/10.1007/s00126-010-0280-0>
- Mavrogenes J.A., O'Neill H.S.C.* The relative effects of pressure, temperature and oxygen fugacity on the solubility of sulfide in mafic magmas // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1999. V. 63. № 7–8. P. 1173–1180.  
[https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(98\)00289-0](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(98)00289-0)
- Mossman D.J.* High-Mg arc-ankaramitic dikes, Greenhills complex, Southland, New Zealand // *The Canadian Mineralogist.* 2000. V. 38. P. 191–216.  
<https://doi.org/10.2113/gscanmin.38.1.191>
- Morimoto N.* Nomenclature of Pyroxenes // *The Canadian Mineralogist.* 1989. V. 27. P. 143–156.
- Naldrett A. J.* *Magmatic Sulfide Deposits.* Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 2004. 728 p.
- Nixon G.T.* Ni–Cu sulfide mineralization in the Turnagain Alaskan-type complex: a unique magmatic environment. In: *Geological Fieldwork 1997*, British Columbia Ministry of Energy, Mines and Petroleum Resources, British Columbia Geological Survey. 1998. Paper 1998-01, P. 18-1 to 18-12.
- Ohmoto H.* Stable isotope geochemistry of ore deposits // Valley J.W., Taylor H.P. Jr., O'Neil J.R. (eds.) *Stable Isotopes in High Temperature Geological Processes. Reviews in Mineralogy.* 1986. V. 16. P. 491–559.
- Porter T.M.* Regional tectonics, geology, magma chamber processes and mineralisation of the Jinchuan nickel-copper-PGE deposit, Gansu Province, China. A review // *Geoscience Frontiers.* 2015. V. 7. № 3. P. 431–451.  
<https://doi.org/10.1016/j.gsf.2015.10.005>
- Presnall C.D., Dixon S.A., Dixon J.R. et al.* Liquidus phase relation on the join diopside-forsterite-anorthite from 1 atm to 20 kbar: their bearing on the generation and crystallization of basaltic magma // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1978. V. 66. № 2. P. 203–220.
- Processes and Ore Deposits of Ultramafic-Mafic Magmas through Space and Time / Mondal S.K., Griffin W.L.* Elsevier, 2018. 382 p.  
<https://doi.org/10.1016/C2016-0-00577-6>.
- Ripley E.M., Li C.* Sulphur isotope exchange and metal enrichment in the formation of magmatic Cu–Ni-(PGE) deposits // *Econ. Geol.* 2003. V. 98. P. 635–641.  
<https://doi.org/10.2113/gsecongeo.98.3.635>

- Ripley E.M., Li C. Sulfide saturation in mafic magmas; is external sulfur required for magmatic Ni-Cu-(PGE) ore genesis? // *Econ. Geol.* 2013. V. 108. № 1. P. 45–58.  
<https://doi.org/10.2113/econgeo.108.1.45>
- Ripley E.M., Park Y.-R., Li C., Naldrett A.J. Sulphur and oxygen isotopic evidence of country rock contamination in the Voisey's Bay Ni-Cu-Co deposit, Labrador, Canada // *Lithos.* 1999. V. 47. № 1. P. 53–68.  
[https://doi.org/10.1016/S0024-4937\(99\)00007-9](https://doi.org/10.1016/S0024-4937(99)00007-9)
- Ripley E.M., Sarkar A., Li C. Mineralogic and stable isotope studies of hydrothermal alteration at the Jinchuan Ni-Cu deposit, China // *Econ. Geol.* 2005. V. 100. P. 1349–1361.  
<https://doi.org/10.2113/gsecongeo.100.7.1349>
- Sack R.O., Ghiorso M.S. An internally consistent model for the thermodynamic properties of Fe-Mg-titanomagnetite-aluminate spinels // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1991. V. 106. P. 474–505.  
<https://doi.org/10.1007/BF00321989>
- Seat Z., Beresford S.W., Grguric B.A., Gee M.A.M., Grassineau N.V. Reevaluation of the role of external sulfur addition in the genesis of Ni-Cu-PGE deposits; evidence from the Nebo-Babel Ni-Cu-PGE deposit, West Musgrave, Western Australia // *Econ. Geol.* 2009. V. 104. № 4. P. 521–538.  
<https://doi.org/10.2113/gsecongeo.104.4.521>
- Spandler C.J., Arculus R.J., Eggins S.M., Mavrogenes J.A., Price R.C., Reay A.J. Petrogenesis of the Greenhills Complex, Southland, New Zealand: magmatic differentiation and cumulate formation at the root of a Permian island-arc volcano // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2003. V. 144. P. 703–721.  
<https://doi.org/10.1007/s00410-002-0424-z>
- Spandler C.J., Eggins S.M., Arculus R.J., Mavrogenes J.A. Using melt inclusions to determine parent-magma compositions of layered intrusions: application to the Greenhills Complex (New Zealand), a platinum-group-minerals-bearing, island-arc intrusion // *Geology.* 2000. V. 28. P. 991–994.  
[https://doi.org/10.1130/0091-7613\(2000\)28<991:UMITD P>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(2000)28<991:UMITD P>2.0.CO;2)
- Thakurta J., Ripley E.M., Li C. Geochemical constraints on the origin of sulfide mineralization in the Duke Island Complex, southeastern Alaska // *Geochem. Geophys. Geosyst.* 2008. V. 9. № 7.  
<https://doi.org/10.1029/2008GC001982>
- Velivetskaya T.A., Ignatiev A.V., Yakovenko V.V., Vysotskiy S.V. An improved femtosecond laser-ablation fluorination method for measurements of sulfur isotopic anomalies ( $\Delta^{33}\text{S}$  and  $\Delta^{36}\text{S}$ ) in sulfides with high precision // *Rapid Communications in Mass Spectrometry.* 2019. V. 33. № 22. P. 1722–1729.  
<https://doi.org/10.1002/rcm.8528>
- Visser R., John T., Patzek M., Bischoff A., Whitehouse M.J. Sulfur isotope study of sulfides in CI, CM, C2ung chondrites and volatile-rich clasts – Evidence for different generations and reservoirs of sulfide formation // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2019. V. 261. № 15. P. 210–223.  
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2019.06.046>
- Virtanen V.J., Heinonen J.S., Molnár F., Schmidt M.W., Marxer F., Skytta P., Kueter N., Moslova K. Fluids as primary carriers of sulphur and copper in magmatic assimilation // *Nature Commun.* 2021. V. 12. № 6609.  
<https://doi.org/10.1038/s41467-021-26969-3>

## COMPOSITION AND FORMATION CONDITIONS OF SULFIDE GLOBULES IN PYROXENITES OF THE SHIGIR HILLS, MIDDLE URALS

S. V. Pribavkin<sup>a, \*</sup>, E. V. Pushkarev<sup>a</sup>, A. P. Biryuzova<sup>a</sup>

<sup>a</sup>*A.N. Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry, UB RAS, Ekaterinburg, Russia*

<sup>\*</sup>*E-mail: pribavkin@igg.uran.ru*

The Ni-Cu sulfide droplets (globules) firstly has been established in the Precambrian ultramafites of the Shigir Hills in the Western Slope of the Middle Urals. The ultramafites are represented by wehrlites and pyroxenites related with the crystallization of ankaramite melt, which was produced during the rifting in the margin of the East European Platform terms of petrogeochemical signatures, the Shigir pyroxenites are similar to high-Ca ultramafites from Ural-Alaskan-type complexes, which form the Ural Platinum Belt. Sulfide globules consist of a polymineral aggregate of troilite, pyrrhotite, pentlandite, chalcopyrite grains; bornite, cubanite, pyrite, galena, and molybdenite are less common. The compositions of sulfides reflect low-temperature equilibrium below 300 °C. The whole composition of globules corresponds to monosulfide solid solution. It contains about 48–60% of iron, 1–12% nickel, 1–8% copper and less than 1% of cobalt. The formation of sulfide globules reflects the sulfur saturation of melt took place after crystallization of the most volume of olivine and clinopyroxene. Close association of sulfide globules with enstatite, kaersutite, plagioclase and Ti-rich Cr-spinel indicates their formation at temperatures above 900–1000 °C and a pressure of 5 kbar. The values -0.4 – +0.3‰ of  $\delta^{34}\text{S}$  in sulfides reflects the mantle source of sulfur. The presence of sulfide droplets in pyroxenites can be considered as one of the search signs for magmatic sulfide-platinum metal mineralization in the ultramafites of the Shigir complex and expands the potential productivity of Ural-Alaskan-type intrusions to magmatic sulfide mineralization.

**Keywords:** pyroxenite, ankaramite, Ural-Alaskan-type complexes, sulfide globules, troilite, pentlandite, chalcopyrite, Ufaley block, Ural