ЭВОЛЮЦИЯ ЗОЛОТА В ЗОНЕ ОКИСЛЕНИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЯ КОПТО (Республика Тува, Россия)

Калинин Ю. А., Кужугет Р. В., Хусаинова А. Ш., Гаськова О. Л., Бутанаев Ю. В.

Аннотация

Месторождение Копто в Северо-Восточной Туве относится к классу золоторудных объектов, своеобразие которых обусловлено совмещенностью в нём Au-Cu-скарнового типа оруденения и наложенного на него кварц-золото-сульфидного штокверкового. С поверхности всё это подверглось интенсивному окислению, сформировавшему зону вторичного золотого обогащения, содержащую своеобразный гипергенный парагенезис с халькогенидами Au и Ag и с новообразованным золотом. Глубина распространения окисленных руд от поверхности составляет 80-90 м. Содержание Au варьирует от долей г/т до 150 г/т (среднее – 30.8 г/т).

Методом компьютерного термодинамического моделирования показано, как трансформируется рудная золото-сульфидно-кварцевая ассоциация в окислительных условиях при снижении pH растворов – золото становится все более высокопробным, появляется и исчезает акантит, преобладает лимонит (pH 1.65, Eh 0.69 B). Найдены условия устойчивости пирита, гидроксидов железа и халькогенидов золота и серебра – петровскаита (AgAuS) и ютенбогаардита (Ag3AuS2). Для этого необходимы слабокислые растворы с pH 5-6 и значениями Eh близкими к нулевому, что обеспечивает устойчивость тиосульфатных и гидросульфидных комплексов благородных металлов. Главное отличие между растворами, равновесными с петровскаитом и ютенбогаардитом – это отношения Ag/Au, максимальные в первом случае и приблизительно одинаковые во втором.

Статья посвящена сравнительному анализу морфологических особенностей золота из первичных и окисленных руд золоторудного месторождения Копто с целью выявления комплекса признаков гипергенной природы золота и оценки масштабов его перераспределения.

Ключевые слова:

Тува, месторождение Копто, золото, зона окисления, физико-химическая модель

УДК 553.411.071; 553.08; 553.21/.24 ЭВОЛЮЦИЯ ЗОЛОТА В ЗОНЕ ОКИСЛЕНИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЯ КОПТО (Республика Тыва, Россия)

Ю.А. Калинин¹, Р.В. Кужугет², А.Ш. Хусаинова¹, О.Л. Гаськова¹, Ю.В. Бутанаев²

¹ Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, 630090, Новосибирск, просп. Академика Коптюга, 3, Россия ² Тувинский институт комплексного освоения природных ресурсов СО РАН, 667007, г. Кызыл, ул. Интернациональная, 117а, Россия

Месторождение Копто в Северо-Восточной Туве относится к разряду золоторудных объектов, своеобразие которых обусловлено совмещенностью в нём Au-Cu-скарнового типа оруденения и наложенного на него кварц-золото-сульфидного штокверкового. С поверхности всё это подверглось интенсивному окислению, сформировавшему зону вторичного золотого обогащения, содержащую своеобразный гипергенный парагенезис с халькогенидами Au и Ag и с новообразованным золотом. Глубина распространения окисленных руд от поверхности составляет 80-90 м. Содержание Au варьирует от долей г/т до 150 г/т (среднее – 30.8 г/т).

Методом компьютерного термодинамического моделирования показано, как трансформируется рудная золото-сульфидно-кварцевая ассоциация в окислительных условиях при снижении pH растворов – золото становится все более высокопробным, появляется и исчезает акантит, преобладает лимонит (pH 1.65, Eh 0.69 B). Найдены условия устойчивости пирита, гидроксидов железа и халькогенидов золота и серебра – петровскаита (AgAuS) и ютенбогаардита (Ag₃AuS₂). Для этого необходимы слабокислые растворы с pH 5-6 и значениями Eh близкими к нулевому, что обеспечивает устойчивость тиосульфатных и гидросульфидных комплексов благородных металлов. Главное отличие между растворами, равновесными с петровскаитом и ютенбогаардитом – это отношения Ag/Au, максимальные в первом случае и приблизительно одинаковые во втором.

Статья посвящена сравнительному анализу морфологических особенностей золота из первичных и окисленных руд золоторудного месторождения Копто с целью выявления комплекса признаков гипергенной природы золота и оценки масштабов его перераспределения.

Тува, месторождение Копто, золото, зона окисления, физико-химическая модель

введение

Поведение золота в экзогенных условиях является актуальной проблемой геохимии золота. Накопленный фактический материал по золотоносным корам выветривания с каолинитовыми и каолинит-гидрослюдистыми профилями, а также значительный реферативный массив данных по различным климатическим и геоморфологическим зонам, включая латеритные коры выветривания тропического пояса Земли, позволяет говорить фактически о новом облике гипергенной геохимии золота в связи с достаточно высокой его мобильностью и способностью, изменяя минеральные и растворимые формы, концентрироваться на геохимических барьерах [Калинин и др., 2006]. Понимание того, что зоны окисления рудных месторождений представляют собой частный случай региональной коры выветривания, давно и прочно укоренилось среди отечественных исследователей [Альбов. 1960; Шахов, 1960; Петров, 1967; Росляков, 1981]. По способу концентрирования в окисленных рудах благородного металла, классик сибирской геологии М.А. Усов [1933] эти месторождения выделил в самостоятельную группу — вторичного обогащения рудных месторождений. Они нередко представляли главную промышленную ценность золотоносного участка. Объектами добычи служили окисленные руды, баритовые и кварцевые «сыпучки» зон вторичного золотого обогащения и выходы бурых железняков (железные шляпы) жильных собственно золоторудных и комплексных золотосодержащих месторождений. Зона окисления рудных месторождений является продуктом локального сернокислотного выветривания, но по характеру распределения металлов и минеральному составу – это фактически новое месторождение с совершенно иными характеристиками, делающими его более привлекательным для освоения, что и привело к их практически полной отработанности.

Месторождение Копто в Северо-Восточной Туве относится к разряду золоторудных объектов, своеобразие которых обусловлено совмещенностью в нём Au-Cu-скарнового типа оруденения и наложенного на него кварц-золото-сульфидного штокверкового. С поверхности всё это подверглось интенсивному окислению, сформировавшему зону вторичного золотого обогащения, содержащую своеобразный гипергенный парагенезис с новообразованным золотом.

Настоящее исследование посвящено сравнительному анализу морфологических особенностей золота из первичных и окисленных руд золоторудного месторождения Копто с целью выявления комплекса признаков гипергенной природы золота и оценки масштабов его перераспределения.

ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Месторождение Копто, расположенное в пределах Тарданского рудного узла (ТРУ) в Северо-Восточной Туве, открыто в 1965 г. при проведении поисковых работ масштаба 1:10000 с применением площадной геохимической и геофизической съёмки.

ТРУ расположен в зоне Каахемского глубинного разлома и краевой части одноименного полихронного батолита, представленного Копто-Байсютским габбродиорит-плагиогранитным массивом раннетаннуольского комплекса ордовика (O_1tn). Возраст плагиогранитов Копто-Байсютского массива, определенный по биотиту Ar-Ar методом, составляет 485.7 ± 4.4 млн лет [Гаськов, 2008], по цирконам U-Pb методом – 479 ± 2 млн лет [Руднев и др., 2015].

Месторождения и рудопроявления золота ТРУ приурочены к зоне контакта Копто-Байсютского массива с вулканогенно-карбонатными породами туматтайгинской ($R-C_1tt$) и тапсинской свит (C_1tp), в зоне влияния Каахемского глубинного разлома. Их рудные тела представлены минерализованными зонами типа линейных штокверков [Кудрявцева, 1969; Коробейников и др., 1987, 2006; Кужугет и др., 2020].

Месторождения ТРУ в скарнах имеют гидротермальный генезис и сопряжены с метасоматитами лиственит-березитового ряда, развивающимися за счёт вулканитов, гранитоидов, сланцев, магнезиальных и известковых скарнов в брекчированных и тектонических зонах (рис. 1). В скарнах отмечена вкрапленность пирита, халькопирита, гнезда и линзы магнетита. Количество сульфидов от 3-5 до 10-15 %, в среднем – 5 %. Продуктивные минеральные ассоциации месторождений характеризуются Au-Bi-Te

ассоциациями, которые близки месторождениям золото-висмутового геохимического типа [Гамянин и др., 1998; Гамянин и др., 2003; Горячев, Гамянин, 2006]. По классификации зарубежных исследователей они отвечают классу месторождений, парагенетически связанных с интрузиями («intrusion related gold deposits») [Lang, Baker, 2001], т.е. плутоногенно-гидротермальным месторождениям золота [Спиридонов, 2010].

Скарновая залежь (850х150 м) имеет сложное внутреннее строение, обусловленное различной степенью контактово-метасоматических и гидротермальных изменений, а также интенсивным тектоническим воздействием (см. рис. 1). Простирание скарновой залежи северо-западное (аз. 330–340°), падение, предположительно, крутое на северо-восток. Скарны гидротермально изменены (в основном, лиственитизированы) и содержат наложенную золото-сульфидно-кварцевую минерализацию штокверкового типа.

В скарновой зоне выявлено пять рудных тел протяжённостью 30–100 м и мощностью 1.0–11.0 м со средними содержаниями Au от 4.7 до 12.9 г/т (при бортовых содержаниях 0.1–2.0 г/т). Рудные тела вытянуты по простиранию зоны дробления. Наиболее крупное тело 1 прожилкового типа имеет длину по простиранию 68 м и среднюю мощность 11 м. Средние содержания Au составляют 11.3 г/т, Ag – 10-40 г/т, Cu – 1.6 мас. %.

При изучении взаимоотношений жил и прожилков установлено, что золотая минерализация на месторождении наложена на кварцевые диориты, гранатовые, пироксеновые и гранат-пироксеновые скарны и апоскарновые метасоматиты и парагенетически связана с дайками гранит-порфиров раннетаннуольского комплекса (O₁*tn*) и сопряжёнными с ними метасоматитами березит-лиственитового ряда.

Минералообразование золото-сульфидно-кварцевого оруденения на месторождении Копто происходило в три стадии: 1) **дорудная березит-лиственитовая** (кварц, пирит, серицит, фуксит, кальцит, доломит, анкерит, альбит и т.д.); 2) **рудная золото-сульфиднокварцевая** (кварц, пирротин, пирит, халькопирит, арсенопирит, галенит, золото, электрум, акантит-I, Zn-теннантит-тетраэдрит, барит, самородный висмут); 3) **пострудная карбонат-кварцевая** (кальцит, анкерит и кварц).

Образование минеральных агрегатов рудной золото-сульфидно-кварцевой стадии происходило при температурах 230–165 °C из растворов состава NaCl–H₂O, NaCl–KCl–H₂O и MgCl₂–H₂O с концентрациями солей 4–8 мас. % NaCl-экв. [Кужугет и др., 2018].

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Штуфные пробы отобраны из коренных выходов и горных выработок (рудное тело 1). По количественным соотношениям минералов, текстурно-структурным особенностям руд и составу вмещающих пород выделяются 2 минеральных типа окисленных руд (рис. 2).

Золото извлекалось гравитационным методом с помощью лотка. При описании Au авторы опирались на классические труды [Петровская, 1973; Николаева и др., 2015]. Оптические исследования проведены на микроскопах Olympus BX41, ПОЛАМ П-213М и П-212М. Определение гранулометрического состава золота производилось ситовым методом.

Химический состав минералов и детальные минералогические исследования проводились с помощью растровых сканирующих электронных микроскопов Tescan Vega 3 sbu с ЭДС Oxford Instruments X-act (г. Миасс), Hitachi TM-1000 с ЭДС QUANTAX XFlash (г. Кызыл) и TESCAN MIRA 3LMU (Tescan, Чехия) с энергетическим спектрометром

«OXFORD» (Oxford Instruments, Великобритания) в режимах вторичных (SE) и обратнорассеянных электронов (BSE) при различных увеличениях (при ускоряющем напряжении электронного пучка 20 кВ) (г. Новосибирск).

Содержание Au и Ag в исходных пробах (навеска 5-10 г.) определялось методом атомно-абсорбционной спектрометрии (AAC) с использованием спектрометра 3030 В (фирма Perkin-Elmer) и фотометра Solar M6 (фирма Thermo Electron) (аналитик Ильина В.Н.).

Физико-химическое моделирование проведено с помощью пакета программ «HCh» [Шваров, 2008], включающего базу термодинамических данных "UNITHERM" и данные из работ [Пальянова, 2008; Tagirov et al., 2006], при 25°С и общем давлении 1 атм. Расчеты проводились в 10-компонентной гетерогенной системе $H_2O - Ca - Si - Cl - C - S - Fe - Ag$ – Au, включающей частицы в растворе, минералы и газы. Исходной информацией служили аналитические данные по минеральным ассоциациям золота и серебра в гипергенных обстановках, представленные на рис. 8. Окислительно-восстановительные условия задавались открытием системы по кислороду (вполне подвижный компонент), кислотность создавалась степенью окисления сульфидов при разных Eh, щелочность корректировалась присутствием в растворе карбонат- и бикарбонат-ионов в равновесии с $CO_{2(ras)}$, соответствующим атмосферному, т.е. $10^{-3.5}$ атм.

МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ И СОСТАВ РУДНОГО ЗОЛОТА

По данным предшественников [Лебедев и др., 1998] и собственным исследованиям, гранулометрический состав золота прожилковых руд в скарнах и апоскарновых метасоматитах на месторождении варьирует незначительно (рис. 3): количественно преобладают фракции <0.1 мм (58.37 %), 0.25-0.10 мм (35.58 %), и, в меньшей степени, 0.5-0.25 (4.99 %), 1.0-0.5 мм (1.06%).

Гипогенное золото (золото-I) образует мелкие и тонкие (0.006–5 мм) выделения комковидной, комковидно-ветвистой, трещинно-прожилковой, интерстициальной, дендритовидной, удлинённой, идиоморфной и смешанной формы (рис. 4-5).

Идиоморфные формы представлены кристаллами с комбинациями ромбододекаэдра с кубом и октаэдром, пентагондодекаэдрического облика, которые образуют сростки между собой и зернами смешанной морфологии (рис. 4, д–е). Поверхность золотин-I шагреневая и мелко-ямчатая, ямчато-бугорчатая, иногда ровная. Для некоторых зерен фиксируются ступени роста (см. рис. 4, а, ж, 5, б, г). Цвет зёрен варьирует от золотистожёлтого до серебристого с желтоватым оттенком.

В золото-сульфидно-кварцевых и слабоокисленных лимонит-кварцевых рудах гипогенное золото по содержанию Ag представлено (мас. %): 1) золотом: Au 69.87–96.61; Ag 3.04–29.38; 2) электрумом: Ag 30.63–47.56; Au 52.42–69.00; Cu 0.00–0.90. Гипогенное золото и электрум ассоциируют с акантитом-I (зёрна до 30 мкм), который отмечается в кварце и халькопирите. Химический состав акантита-I (мас. %): Ag 85.96–86.91; S 12.67–13.10, формула (расчёт на 3 атома) – Ag_{2.01–1.98}S_{1.02–0.99}.

Для зёрен гипогенного золота характерна зональность: содержание Au от центра зерна к периферии уменьшается на 3-13 мас. % при увеличении Ag. Основываясь на наблюдениях текстурно-структурных особенностей и возрастных взаимоотношений минеральных агрегатов в рудах, установлена следующая последовательность образования минеральных парагенезисов рудной стадии: кварц + пирротин + пирит → халькопирит + арсенопирит + галенит + весьма высокопробное золото (969–957‰) → высокопробное

золото (929–902‰) → среднепробное золото (899–817‰) → низкопробное золото (800–704‰) → электрум (695–524‰) + Zn-теннантит-тетраэдрит + барит + акантит-I \pm самородный висмут.

В количественном отношении преобладает золото, в меньшей степени, электрум (18.8%). Средняя пробность гипогенного золота месторождения составляет 783‰ при вариациях от 524 до 969 ‰ [Кужугет и др., 2018].

ХАРАКТЕРИСТИКА ЗОНЫ ОКИСЛЕНИЯ

Окисленные руды представлены халькозином, ковеллином, лимонитом, гётитом, гидрогётитом, гематитом, малахитом, азуритом, хризоколлой, бисмутитом и другими минералами. Предполагается, что бисмутит Bi₂O₂(CO₃) является продуктом окисления сульфидов и теллуридов висмута, т.к. последние широко развиты в других месторождениях TPУ. Глубина распространения окисленных руд от поверхности составляет 80-90 м. Содержание Au варьирует от долей г/т до 150 г/т (среднее – 30.8 г/т).

Гранулометрический анализ золота показал, что в окисленных рудах преобладает мелкое, тонкое золото класса <0.1 мм (84,95 %), значительно меньше содержание класса 0.25-0.1 мм (10.41 %), доля остальных классов несущественна (для класса 0.5-0.25мм (4.52 %) и >0.5 мм (0.12 %)) (см. рис. 3).

В окисленных рудах отмечается как остаточное (гипогенное) (см. рис. 4, 5), так и новообразованное гипергенное золото. Последнее представлено как кристаллами и их сростками, дендритами (рис. 6), так и единичными наростами и «губчатыми» скоплениями нано- и микрочастиц Аu неправильных, округлых и чешуйчатых форм (см. рис. 5).

Поверхность золотин из окисленных руд сильно преобразована. Среди скульптур роста можно отметить скопления нано- и микрочастиц Au неправильных, округлых и чешуйчатых форм, которые формируют «губчатые» выделения как на поверхности гипогенного (остаточного) золота (рис. 7а), так и в ассоциации с гидроксидами железа (рис. 7б). Скульптуры растворения представлены в виде микроямчатого, натечного рельефа (рис. 7в), образующегося при взаимодействии поровых растворов с поверхностным слоем золота.

Пробность гипергенного золота (золото-II) варьирует от 735 до 1000 ‰. Гипергенное золото ассоциирует с гидроксидами железа, акантитом-II, ютенбогаардтитом и петровскаитом (рис. 8, табл. 1).

Акантит-II наблюдается в виде мелких включений (до 30 мкм) в гидроксидах Fe и хризоколле (рис. 8а). Ютенбогаардтит находится в виде мелких включений (до 30 мкм) в лимоните или на поверхности зерен золота-I в виде пленок (рис. 8б). Петровскаит наблюдается в виде пленок и кайм (шириной до 40 мкм) на поверхности зерен золота-I в ассоциации с золотом-II. Химические составы акантита-II, ютенбогаардтита и петровскаита стехиометричны или имеют небольшие отклонения (см. табл. 1).

Ютенбогаардтит менее распространен, чем петровскаит, что, видимо, обусловлено незначительным распространением низкопробного золота. По данным [Савва, Пальянова, 2007], если исходная пробность самородного золота будет высокой (более 650 ‰), то образуется петровскаит, при более низкой пробности (370–650 ‰) – ютенбогаардтит.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ЭКЗОГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ НА МЕСТОРОЖДЕНИИ

Для выяснения условий формирования наблюдаемых минеральных ассоциаций золота в гипергенных обстановках нами решалась обратная задача, т.е. рассчитывались EhpH параметры и концентрации золота и серебра, характерные для того или иного парагенезиса при P-T условиях окружающей среды зон окисления рудных месторождений.

В частности, ассоциация золота с гидроксидами железа имеет широкий диапазон EhpH условий устойчивости, и как только появляются гидраты оксида железа (III), она остается стабильной. Пример расчета приведен в табл. 2. Исходными фазами являлись FeS₂ и Au_{0.912}Ag_{0.088}.

Очевидно, что уже при Eh -0.26 (pH 7.61) начинается растворение пирита и повышение пробности золота с концентрацией серебра в индивидуальной фазе (Ag₂S акантит). По мере развития процесса химического выветривания, наряду с пиритом появляется лимонит, и золото низкой пробности исчезает из ассоциации (обратим внимание на увеличение количества Ag₂S). При положительных Eh 0.24 и 0.69 вольт, растворы становятся кислыми за счет полного растворения пирита и выноса сульфатной фазе и минералов, способных нейтрализовать кислоту [Гаськова, Бортникова, 2007]. Например, при Eh 0.24 и pH 1.79 устойчивы только соединения благородных металлов, железо находится в растворе в виде Fe⁺⁺ и его сульфатных комплексов. Это зона выщелачивания. Наконец, последняя колонка, где преобладают лимонит и высокопробное золото, маркирует самые окислительные условия.

Гораздо сложнее оказалось найти условия устойчивости пирита, гидроксидов железа и халькогенидов золота и серебра – петровскаита (AgAuS) и ютенбогаардита (Ag₃AuS₂). В табл. З показаны условия их существования с пиритом и в случае, когда вместо пирита при окислении уже образовался лимонит, и они переотлагаются в процессе изменения первичных минералов.

Для образования петровскаита и ютенбогаардита необходимы Eh, близкие к нулевому значению, и слабокислые pH 5-6. Обусловлено это тем, что именно в этих условиях еще устойчивы сульфидные и тиосульфатные комплексы золота и серебра, которые позволяют им накапливаться в растворах в значительных количествах, обеспечивая пересыщенность по отношению к указанным сложным сульфидам даже в гипергенных низкотемпературных обстановках. Главное отличие между растворами, равновесными с петровскаитом и ютенбогаардитом – это отношения Ag/Au – максимальные в первом случае и приблизительно одинаковые во втором. По термодинамическим расчетам низкопробного золота с ютенбогаардитом получить в ассоциации не удалось, устойчивыми оказываются акантит и какой-либо из сплавов золота.

Комплексами, позволяющими обеспечить высокие концентрации серебра, являются AgHS⁰, а для золота они более разнообразны (табл. 4). Сульфидный и тиосульфатный комплексы золота сложной стехиометрии играют ведущую роль.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Вопрос о масштабах процессов растворения, перераспределения и образования нового золота является дискуссионным [Петровская, 1973; Росляков, 1981; Калинин и др., 2006, 2009; Shuster, Reith, 2018; Никифорова и др., 2020]. Остаются также недостаточно

изученными отличительные признаки гипергенного и эндогенного золота [Mann, 1984; Николаева, Яблокова, 2007; Осовецкий, 2012; Reith et al., 2012 и др.].

Детальные геологические, минералогические и геохимические исследования месторождений кор выветривания и зон окисления золота [Петровская, 1973; Росляков, 1981; Калинин и др., 2006, 2009, 2018; Shuster, Reith, 2018; Kalinin et al., 2019] позволили выделить признаки, доказывающие подвижность золота в экзогенных условиях. микрокристалломорфологических особенностей золота, Например, ЭТО наличие изменение его химического состава и ассоциация с гипергенными минералами [Петровская, 1973; Росляков, 1981; Осовецкий, 2012; Shuster et al., 2017; Dunn et al., 2019; Хусаинова и др., 2020, 2021]. Сочетание скульптур роста и растворения, присутствие на поверхности золотин нано- и микронного золота червеобразных, округлых, игольчатых, кристаллических, «губчатых» форм разных генераций указывает на нестабильные физикохимические условия среды. Благодаря хемогенным процессам Au осаждается из коллоидных или ионных растворов [Росляков, 1981; Калинин и др., 2018, 2019; Shuster, Reith, 2018] на поверхности золота или в ассоциации с гипергенными минералами, способствуя образованию геохимических аномалий, в частности в виде горизонтов вторичного обогащения [Калинин и др., 2006; Хусаинова и др., 2020]. Присутствие золотин «агрегатного» типа (рис. 6г) свидетельствует, что не малую роль в изменении гранулометрии золота играют процессы «слипания» частиц [Наумов, 2010; Осовецкий, 2012; Кузнецова и др., 2019; Хусаинова и др., 2021].

Следующим признаком эволюции золота является изменение *гранулометрического распределения частиц*. Для месторождения Копто отмечена тенденция увеличения количества тонкого класса золота (<0.1 мм) в 1.5 раза, и уменьшение в 3.4 раза класса 0.25-0.1 мм (см. рис. 3) по сравнению с первичными рудами. Источником «нового» золота могут быть золотосодержащие минералы. Согласно [Чернышов и др., 2003], на месторождениях ТРУ содержание Au в магнетите может достигать 344 мг/т, в халькопирите и пирите до 9151 и 278 мг/т, соответственно.

Присутствие халькогенидов Au и Ag в окисленных рудах свидетельствует о дифференциации Au и Ag в системе. Поскольку петровскаит, ютенбогаардит и акантит-II (см. рис. 8) находятся в ассоциации с гидроксидами железа разной степени преобразованности, то их образование связано с окислением Au-содержащих сульфидов [Нестеренко и др., 1984; Савва, Пальянова, 2007] согласно реакциям (1, 2) [Савва и др., 2010], что свидетельствует о преобладании и распространении сульфитных (SO₃²⁻) и тиосульфатных комплексов (S₂O₃)₂³⁻ [Сгаw, Lilly, 2016; Харламова, 2018; Liua et al., 2020].

 $Au_{x}Ag_{x-1} + FeS_{2} + (1.33+0.66x)H_{2}O + (3+x)O_{2} \rightarrow FeOOH + 0.33(1-x)Ag_{3}AuS_{2} + 0.33(4x-1)Au + (1.33+0.66x)HSO_{4} + (1.33+0.66x)H^{+}$ (1)

$$Au_xAg_{x-1} + FeS_2 + (1.5+x)H_2O^+ + (2.25+1.5x)O_2 \rightarrow FeOOH + (1-x)AgAuS + (1-2x)Au + (1+x)*HSO_4^- + (1+x)H^+$$
 (2)

Тиосульфатные комплексы разрушаются с образованием сульфат- или гидросульфид-ионов и самородного золота в зависимости от Eh-pH условий среды (3, 4). Это приводит к укрупнению золотин или образованию агрегатов в зависимости от наличия затравок и диффузионного режима фильтрации раствора.

$$Au(S_2O_3)_2^{3-} + 8.5H_{2(gas)} \rightarrow Au^0 + 4HS^- + 6H_2O + H^+$$
 (3)

 $Au(HS)_{2}^{-}+3.75O_{2}+0.5H_{2}O \rightarrow Au^{0}+2SO_{4}^{2-}+3H^{+}$ (4)

Дестабилизация золотоносных комплексов происходит посредством: 1) деятельности бактерий, которые используют серу, железо и др. элементы в качестве источника энергии (восстановительная биоминерализация золота) [Lengke, Southam, 2005; Etschmann et al., 2016; Shuster et al., 2017]; 2) присутствием таких восстановителей как органическое вещество и ионы Fe²⁺; 3) при снижении pH, когда золото восстанавливается с осаждением на уже существующей поверхности самородных частиц [Hyland, Bancroft, 1989; Mycroft et al., 1995].

На образование разных генераций золота влияют геохимические барьеры [Kirillov et al., 2018, Хусаинова и др., 2020]. Образование Ag-содержащего (14-20 мас. % Ag) самородного Au является результатом распада смешанных тиосульфатных комплексов типа (Au,Ag)(S₂O₃)₂³⁻. При дальнейшем воздействии кислых растворов Ag-содержащее вторичное Au подвергается повторному растворению в форме гидросульфидных комплексов и переотложению. Более высокая растворимость Au в кислых окислительных условиях приводит к осаждению нескольких генераций крайне высокопробного Au различной морфологии при смене условий. Это подтверждается ассоциацией «губчатого» золота с гидроксидами Fe на поверхности массивного золота.

Все это позволяет полагать, что формирование гипергенного золота в зоне окисления происходило в условиях значительного растворения невидимого золота сульфидов, его локального перераспределения и отложения в окислительных условиях. В пользу этого свидетельствует и отмечаемая тенденция увеличения размеров зерен золота к верхним горизонтам коры выветривания.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сравнительный анализ морфологических и геохимических особенностей золота из первичных руд и зоны окисления месторождения Копто показал следующее.

1. В зоне окисления сформировался горизонт вторичного золотого обогащения, содержащий новообразованное золото в ассоциации со своеобразным гипергенным парагенезисом (гидроксиды железа, акантит-II, ютенбогаардтит и петровскаит).

2. «Гипергенное» золото представлено кристаллами, сростками, дендритами, а также «губчатыми» скоплениями на поверхности остаточных частиц. Кроме того, встречаются собственные золото-серебряные минералы – петровскаит, ютенбогаардтит, акантит-II.

3. Для образования петровскаита и ютенбогаардтита необходимы слабокислые растворы с pH 5-6 и значениями Eh близкими к нулевому. Комплексами, позволяющими обеспечить высокие концентрации серебра, являются AgHS⁰, а для золота – сульфидные (AuHS) и тиосульфатные (AuS₂O₃(SO₃)₂⁵⁻, Au(SO₃)⁻).

4. В окисленных рудах доля мелкого и тонкого золота класса <0.1 мм увеличена в 1.5 раза по сравнению с первичными рудами. Формирование гипергенного золота в зоне окисления происходило в условиях значительного растворения невидимого золота сульфидов, его локального перераспределения и отложения в окислительных условиях.

5. Средняя пробность гипогенного золота составляет 783‰ (при вариациях от 524 до 969 ‰). Пробность гипергенного золота (золото-II) варьирует от 735 до 1000 ‰.

6. Преобразование золота в зоне окисления месторождения Копто происходит благодаря хемогенным и механическим процессам. Работа выполнена по государственному заданию ИГМ СО РАН и ТувИКОПР СО РАН (0384-2016-0012). Аналитические работы выполнены в ЦКП многоэлементных и изотопных исследований СО РАН.

ЛИТЕРАТУРА

Альбов М.Н. Вторичная зональность золоторудных месторождений Урала. М.: Госгеолтехиздат. 1960. 215 с.

Гаськова О.Л., Бортникова С.Б. К вопросу о количественном определении нейтрализующего потенциала вмещающих пород // Геохимия, 2007, №4, с. 461-464.

Гамянин Г.Н., Гончаров В.И., Горячев Н.А. Золото-редкометалльные месторождения Северо-Востока России // Тихоокеанская геология, 1998, т. 17, № 3, с. 94–103.

Гамянин Г.Н., Горячев Н.А., Бахарев А.Г., Колесниченко П.П., Зайцев А.И., Диман Е.Н., Бердников Н.В. Условия зарождения и эволюции гранитоидных золоторудно-магматических систем в мезозоидах Северо-Востока Азии. Магадан, 2003, СВКНИИ ДВО РАН, 196 с.

Гаськов И.В. Новые данные о соотношении скарновой и золоторудной минерализации на Тарданском месторождении (Северо-Восточная Тува) // Геология и геофизика, 2008, т. 49, № 12, с. 1227–1237.

Горячев Н.А., Гамянин Г.Н. Золото-висмутовые (золото-редкометалльные) месторождения Северо-Востока России: типы и перспективы промышленного освоения // Золоторудные месторождения Востока России. Магадан, СВНЦ ДВО РАН, 2006, с. 50—62.

Никифорова З.С., Калинин Ю.А., Макаров В.А. Эволюция самородного золота в экзогенных условиях // Геология и геофизика, 2020, т. 61, № 11, с. 1514-1534.

Калинин Ю.А., Росляков Н.А., Прудников С.Г. Золотоносные коры выветривания юга Сибири. Новосибирск: «Гео», 2006, 339 с.

Калинин Ю.А., Ковалев К.Р., Наумов Е.А., Кириллов М.В. Золото коры выветривания Суздальского месторождения (Казахстан) // Геология и геофизика, 2009, т. 50, №3, с. 241-257.

Калинин Ю.А., Пальянова Г.А., Бортников Н.С., Наумов Е.А., Ковалев К.Р. Механизмы агрегации и дифференциации золота и серебра при формировании золотоносных кор выветривания (на примере месторождений Казахстана) // ДАН, 2018, т. 482, № 2, с. 190-195.

Кильчичаков К.М., Плеханов А.М., Кацапов А.Н. Результаты поисковооценочных работ на рудное золото в районе Тарданского месторождения. Кызыл, 1977. 139 с.

Коробейников А.Ф., Номоконова Г.Г., Ерофеев Л.Я. Закономерности проявления золотого оруденения в геолого-геохимических и физических полях контактовых ореолов гранитных интрузий // Геология рудных месторождений, 1987, т. 29, № 2, с. 58–70.

Коробейников А.Ф., Зотов И.А. Закономерности формирования месторождений золото-скарновой формации. Томск, Изд-во ТПУ, 2006, 234 с.

Кудрявцева А.И. Некоторые закономерности распределения золота в минералах скарнов Тарданского месторождения // Материалы по геологии Тувинской АССР. Вып. 1. Кызыл, Тув. кн. изд-во, 1969, с. 68–72.

Кужугет Р.В., Анкушева Н.Н., Ооржак Ш.Н., Бутанаев Ю.В. Состав золота и условия образования руд гидротермального месторождения Копто (Северо-Восточная Тува) // Минералогия. 2018. №3. С. 61–69.

Кужугет Р.В., Анкушева Н.Н., Прокопьев И.Р., Редина А.А. Минералогогеохимические особенности и условия образования золото-сульфидно-кварцевого месторождения Тардан (Северо-Восточная Тува) // Геология и геофизика. 2020. Т. 61. № 2. С. 194–215.

Кузнецова И.В., Сафронов П.П., Моисеенко Н.В. Вещественно-минеральная характеристика техногенных россыпей – потенциальных источников благородного металла (на примере Нижнеселемджинского золотоносного узла Приамурья, Россия) // Георесурсы, 2019, 21(1), с. 2-14.

Наумов В.А. Минерагения, техногенез и перспективы комплексного освоения золотоносного аллювия. Автореф. дис. ... док-ра геол.-мин. н., Пермь: ПГУ, 2010, 42 с.

Нестеренко Г.В., Кузнецова А.И., Пальчик Н.А., Лаврентьев Ю.Г. Петровскаит AuAg(S,Se) — новый селеносодержащий сульфид золота и серебра // Зап. Всесоюзн. минерал. общ., 1984, т. 4, №. 5, с. 602-607.

Никифорова З.С., Калинин Ю.А., Макаров В.А. Эволюция самородного золота в экзогенных условиях // Геология и геофизика, 2020, т. 61, № 11, с. 1514-1534.

Николаева Л.А., Гаврилов А.М., Некрасова А.Н., Яблокова С.В., Шатилова Л.В. Самородное золото рудных и россыпных месторождений России: атлас. Москва: ЦНИГРИ, 2015, 200 с.

Николаева Л.А., Яблокова С.В. Типоморфные особенности самородного золота и их использование при геологоразведочных работах // Руды и металлы, 2007, №6, с. 41-57.

Осовецкий Б.М. Наноскульптура поверхности золота: монография. Пермь: ПГНИУ, 2012, 232 с.

Пальянова Г.А. Физико-химические особенности поведения золота и серебра в процессах гидротермального рудообразования. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2008. 221 с.

Петров В.П. Основы учения о древних корах выветривания. М.: Недра. 1967. 343 с. **Петровская Н.В.** Самородное золото. М: Наука, 1973, 347 с.

Росляков Н.А. Геохимия золота в зоне гипергенеза. Новосибирск: Наука. 1981. 237

Руднев С.Н., Серов П.А., Киселева В.Ю. Венд-раннепалеозойский гранитоидный магматизм Восточной Тувы // Геология и геофизика, 2015, т. 56, № 9, с. 1572–1600.

c.

Савва Н.Е., Пальянова Г.А. Генезис сульфидов золота и серебра на месторождении Улахан (Северо-Восток России) // Геология и геофизика, 2007, Т. 48, № 10, с.1028—1042.

Савва Н.Е., Пальянова Г.А., Колова Е.Е. Минералы золота и серебра в зоне вторичного сульфидного обогащения // Вестник СВНЦ ВО РАН, 2010, №1, с. 33-45.

Спиридонов Э.М. Обзор минералогии золота в ведущих типах Au минерализации // Золото Кольского полуострова и сопредельных регионов: труды Всероссийской (с международным участием) научной конференции, посвященной 80-летию Кольского НЦ РАН. Апатиты, Изд-во К&M, 2010, с. 143–171.

Усов М.А. Формации месторождений полезных ископаемых Салаира // Вестник ЗСГРТ. 1933. Вып. 6. С. 1-26.

Харламова В.Ю. Высокоустойчивые комплексы золото (I) с серосодержащими лигандами в водном растворе. Авторефер. диссер. ... канд. хим. наук. ИНХ СО РАН, 2018, 22 с.

Хусаинова А.Ш., Гаськова О.Л., Калинин Ю.А., Бортникова С.Б. Физикохимическая модель преобразования золота в продуктах переработки колчеданнополиметаллических месторождений (Салаирский кряж, Россия) // Геология и геофизика, 2020, т. 61, № 9, с. 1181-1193.

Хусаинова А.Ш., Калинин Ю.А., Гаськова О.Л., Бортникова С.Б. Типоморфная характеристика золота из хвостохранилищ колчеданно-полиметаллических месторождений Сибири // Георесурсы, 2021, Т. 23, № 3.

Чернышев Н.М., Молотков С.П., Резникова О.Г. Золото-платиноносность главнейших типов железорудных формаций мира (формационно-аналитический обзор) // Вестн. Воронеж. гос. ун-та. Сер. Геология, 2003, № 2, с.137–162.

Шахов Ф.Н. Морфологические черты зон окисления. Новосибирск: РИО СО АН СССР. 1960. С. 3-42. (Тр. ИГиГ СО АН СССР. Вып. 4).

Шваров Ю.В. HCh: Новые возможности термодинамического моделирования геохимических систем, предоставляемы Windows // Геохимия, 2008, №8, с. 898-903.

Craw D., Lilly K. Gold nugget morphology and geochemical environments of nugget formation, southern New Zealand // Ore Geology Reviews, 2016, V. 79, pp. 301-315.

Dunn S.C., Heyden B.P., Rozendaal A., Taljaard R. Secondary gold mineralization in the Amani Placer Gold Deposit, Tanzania // Ore Geology Reviews, 2019, V. 107, pp. 87-107.

Etschmann B., Brugger J., Fairbrother L., Grosse C., Nies D.H., Martinez-Criado G., Reith F. Applying the Midas touch: Differing toxicity ofmobile gold and platinum complexes drives biomineralization in the bacterium Cupriavidus metallidurans // Chemical Geology, 2016, 438, pp. 103-111.

Hyland M.M., Bancroft G.M. An XPS study of gold deposition at low temperatures on sulphide minerals: reducing agents // Geochim. Cosmochim. Acta, 1989, 53, pp. 367-372.

Lang J.R., Baker T. Intrusion related gold systems: the present level of understanding // Miner. Deposita, 2001, v. 36, p. 477–489.

Kalinin Y.A., Palyanova G.A., Kovalev K.R., Naumov E.A., Pirajno F. Supergene remobilization of Au in Au-bearing regolith related to orogenic deposits: a case study from Kazakhstan // Ore Geology Reviews, 2019, V. 109, pp. 358-369.

Kirillov M.V., Bortnikova S.B., Gaskova O.L., Shevko E.P. Authigenic gold in stale tailings of cyanide leaching of gold-sulfide-quartz ores (Komsomol'skii gold-extracting factory, Kemerovo Region) // Doklady Earth Sciences, 2018, Vol. 481, № 2, pp. 1091-1094.

Lengke M.F., Southam G. The effect of thiosulfate-oxidizing bacteria on the stability of the gold-thiosulfate complex // Geochim. Cosmochim. Acta, 2005, 69, pp. 3759-3772.

Liua X., Jianga T., Xua B., Zhang Y., Lia Q., Yanga Y., He Y. Thiosulphate leaching of gold in the Cu–NH₃–S₂O₃^{2–}–H₂O system: An updated thermodynamic analysis using predominance area and species distribution diagrams // Minerals Engineering, 2020, V. 151, 12 pp.

Mann A.W. Mobility of gold and silver in lateritic weathering profiles: some observations from Western Australia // Econ. Geol., 1984, Vol. 79 (1), pp. 38-49.

Mycroft J.R., Bancroft G.M., Mcintyre N.S., Lorimer J.W. Spontaneous deposition of gold on pyrite from solutions containing Au(III) and Au(I) chlorides. 1. A surface study // Geochim. Cosmochim. Acta, 1995, 59, pp. 3351-3365.

Reith F., Stewart L., Wakelin S.A. Supergene gold transformation: Secondary and nanoparticulate gold from southern New Zealand // Chemical Geology, 2012, 320-321, pp. 32-45.

Shuster J., Reith F. Reflecting on gold geomicrobiology research: thoughts and considerations for future endeavors // Minerals, 2018, 8(9):401, 12 pp.

Shuster J., Reith F., Cornelis G., Parsons J.E., Parsons J.M., Southam G. Secondary gold structures: Relics of past biogeochemical transformations and implications for colloidal gold dispersion in subtropical environments // Chemical Geology, 2017, V. 450, pp. 154-164.

Tagirov, B.R., Baranova, N.N., Zotov, A.V., Schott, J., Bannykh, L.N. Experimental determination of the stabilities of Au₂S(cr) at 25 °C and Au(HS)₂⁻ at 25–250 °C // Geochim. Cosmochim. Acta, 2006, Vol. 70, pp. 3689-3701.

Рис. 1. Геологическая схема и разрезы месторождения Копто [по данным Кильчичаков и др., 1977].

1 — суглинисто-щебнистых элювиально-делювиальных образования; 2 — осадочновулканогенные породы туматтайгинской свиты (R–€₁tm): риолиты и их туфы с прослоями доломитов; 3–4 — раннетаннуольский габбро-диорит-плагиогранитный комплекс (O₁tn): 3 кварцевые диориты; 4 — дайки гранит-порфиров; 5 — скарны; 6 — метасоматиты березитлиственитовой формации; 7 — рудные тела и их номера; 8 — зоны дробления; 9 — уровень зоны окисления по данным геологоразведочных скважин; 10 — геологические границы.

Рис. 2. Выходы окисленных руд золоторудного месторождения Копто.

а – общий вид карьера с выделенными контурами участков (б, в); б – схематический разрез по скважинам (С – содержание Au) выходов окисленных руд (красный цвет) с горизонтом вторичного обогащения (зеленый цвет); в – интенсивно лимонитизированные (каркасные лимонитовые) прожилковые руды.

Рис. 3. Соотношение крупности самородного золота в первичных (1) и окисленных (2) рудах.

Рис. 4. Формы выделения гипогенного золота (а-3: 750–903‰) и электрума (и: 641‰) в кварце (Qz) и лимоните (Lm) в слабоокисленных золото-сульфиднокварцевых прожилках.

Рис. 5. Формы выделения электрума (El), гипогенного (Au-I) и гипергенного (Au-II) золота в кварце (Qz) и лимоните (Lm) из окисленных лимонит-кварцевых руд.

Рис. 6. Формы выделения гипергенного золота:

а — сростки кристаллов золота; б — золото дендритоподобного облика; в — золото уплощенной лентовидной формы; г — «агрегатное» золото.

Рис. 7. Скульптуры поверхностей золота:

а – скульптуры роста, представленные в виде наростов Au округлых форм, формирующие «губчатое» Au (Au-II) на поверхности гипогенного золота (Au-I); б) «губчатое» золото (Au-II) в ассоциации с лимонитом (Lm); в) скульптуры растворения – микроямчатый (изъеденный) рельеф поверхности золота.

Рис. 8. Формы выделения гипогенного (Au-I) и гипергенного (Au-II) золота, акантита-II (Acn-II), ютенбогаардтита (Utb) и петровскаита (Ptk) в кварце (Qz), лимоните (Lm) и хризоколле (Ccl) в окисленных лимонит-кварцевых рудах.

Образец	Анализ	Au	Ag	S	Сумма	Формула
Петровскаит						
КП-5-1	1	52.09	37.07	10.64	99.80	$Au_{0.84}Ag_{1.10}S_{1.06}$
	2	53.44	37.89	8.66	99.99	$Au_{0.91}Ag_{1.18}S_{0.91}$
	3	61.73	26.80	11.47	100	$Au_{1.02}Ag_{0.81}S_{1.17}$
	4	64.85	23.93	11.22	100	$Au_{1.10}Ag_{0.74}S_{1.16}$
КП-5а	5	49.40	41.23	9.37	100	$Au_{0.81}Ag_{1.24}S_{0.95}$
	6	52.09	37.27	10.13	99.49	$Au_{0.86}Ag_{1.12}S_{1.02}$
	7	61.56	27.46	10.86	99.88	$Au_{1.04}Ag_{0.84}S_{1.12}$
	8	62.76	27.26	10.39	100.41	Au _{1.07} Ag _{0.85} S _{1.08}
Ютенбогаардтит						
КП-5а	9	32.04	56.82	10.27	99,13	Ag _{3.13} Au _{0.97} S _{1.90}
Акантит-І						
КП-1	10	-	86.87	12.67	99.54	Ag _{2,01} S _{0,99}
КП-5-1	11	-	85.96	13.10	99.06	$Ag_{1.98}S_{1.02}$
Акантит-II						
КП-5а	12	_	86.40	12.95	99.35	Ag _{1.99} S _{1.01}
КП-5-1	13		86.36	12.97	99.33	Ag _{1.99} S _{1.01}
	15	-	86.91	13.07	99.98	$Ag_{1.99}S_{1.01}$

Таблица 1. Химический состав петровскаита, ютенбогаардтита и акантита (I и II) (мас. %)

Примечание. Состав золота определен на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega 3 SBU с ЭДС Oxford Instruments X-act, аналитик И. А. Блинов, ИМин ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН. Прочерк – не обнаружено. Формула ютенбогаардтита рассчитана на 6 атомов, петровскаита и акантита – на 3 атома.

Eh, B	-0,26	-0,18	0,24	0,69	
pH	7,61	7,01	1,79	1,65	
Ассоциация	Количество (мољ)				
Пирит	2,50E-02	1,59E-02	-	-	
Fe ₂ O ₃ ·nH ₂ O	-	7,69E-04	-	7,50E-03	
Ag ₂ S	4,01E-07	1,59E-03	1,59E-03	-	
$Au_{0.912}Ag_{0.088}$	3,47E-03	3,48E-03	3,48E-03	3,48E-03	
Au _{0.687} Ag _{0.323}	9,82E-06	-	-	-	
Ag, мкг/л	1.85E-04	4.07E-05	3.25E-03	3.42E+05	
Аи, мкг/л	5.77E-09	7.71E-10	6.56E-06	1.58E-03	

Таблица 2. Условия устойчивости минералов железа и золота в гипергенных условиях

железа и кварцем в гипергенных условиях					
pH	5,95	5,11	pН	5,95	
Eh, B	-0,084	0,039	Eh, B	-0,084	
Ассоциация	Количест	во (моль)	Ассоциация	Количество (моль)	
Quartz	1,65E-02	1,65E-02	Quartz	1,65E-02	
Pyrite	5,03E-03	-	Pyrite	4,26E-03	
Goethite	1,12E-02	5,97E-03	Goethite	1,03E-02	
AgAuS	8,02E-03	7,69E-03	Ag_3AuS_2	2,80E-03	
Au _{0.831} Ag _{0.169}	2,20E-03	2,61E-03	-	-	
Ag, мкг/л	2,12E-02	2,90E+04	Ag, мкг/л	19,62	
Аи, мкг/л	5,26E-09	8,66E-13	Аи, мкг/л	12,12	

Таблица 3. Условия устойчивости петровскаита и ютенбогаардита с минералами железа и кварцем в гипергенных условиях

Aus	+ Pet	Aus	+ Uyt		
Комплексы	Количество, моль/л	Комплексы	Количество, моль/л		
AuOH	-	AuOH	4,34E-12		
AuHS	1,05E-18	AuHS	2,41E-09		
$AuS_2O_3(SO_3)_2^{-5}$	2,51E-17	$AuS_2O_3(SO_3)_2^{5-}$	5,79E-08		
-	-	Au(SO ₃) ⁻	1,49E-10		

Таблица 4. Концентрация комплексов золота в растворах при Eh -0.08, pH 5.9 (250С) в ассоциации с петровскаитом (Aus + Pet) и ютенбогаардтитом (Aus + Uyt)































