

ПЕТРОЛОГИЯ, ГЕОХИМИЯ И МИНЕРАЛОГИЯ

УДК 550.41

МИНЕРАЛЫ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА В ПИРИТАХ МАЛОСУЛЬФИДНЫХ РУД  
МЕСТОРОЖДЕНИЯ ДЖУЛЬЕТТА (Северо-Восток России)

Г.А. Пальянова<sup>1,2</sup>, Н.Е. Савва<sup>3</sup>, Т.В. Журавкова<sup>1,2</sup>, Е.Е. Колова<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН,  
630090, Новосибирск, просп. Академика Коптюга, 3, Россия

<sup>2</sup> Новосибирский государственный университет, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2, Россия

<sup>3</sup> Северо-Восточный комплексный научно-исследовательский институт им. Н.А. Шило ДВО РАН,  
685000, Магадан, ул. Портовая, 16, Россия

Изучены Au- и Ag-содержащие пириты участка Тихий (месторождение Джульетта, Энгтеринский рудный узел, Магаданская область) с использованием оптической и сканирующей электронной микроскопии, а также рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа. Установлено, что в пиритах ранней продуктивной стадии присутствуют одно- или двухфазные округлые микровключения, состоящие из электрума (450—680 ‰) и(или) галенита либо петровскаита и(или) ютенбогаардтита, галенита, сфалерита. Выявлено, что более поздние мышьяковистые пириты (As до 2.6 мас. %) содержат многофазные ксеноморфные микровключения акантита, ютенбогаардтита, фрейбергита, аргентотетраэдрита-теннантита, науманнита, петцита, селенополибазита-селеностефанита, теллуросанфидита и других рудных минералов, которые расположены в порах, трещинах и межзерновом пространстве. Для пиритов, подвергшихся гипергенным изменениям, характерны каймы и прожилки, состоящие из акантита, гетита, англезита, платтнерита и самородного серебра.

Наличие микровключений рудных минералов округлой формы и присутствие крупных пор в ранних пиритах позволяет предположить участие летучих компонентов в минералообразующих процессах, а также захват пиритом большого количества примесей в резко градиентных условиях кристаллизации. Проведенные термобарогеохимические исследования флюидных включений в кварце свидетельствуют о том, что образование рудной зоны проходило при вскипании гидротермальных среднеконцентрированных натрий-хлоридных растворов в температурном диапазоне от 230 до 105 °С. На основании результатов термодинамических расчетов обосновано образование Ag-Au-S-Se минерализации в условиях снижения температуры, fugitivностей серы ( $\lg f_{S_2} = -22 \dots -9$ ) и селена ( $\lg f_{Se_2} = -27 \dots -14$ ), а также изменения восстановительной обстановки на окислительную из слабокислых—близнейтральных растворов.

Au-, Ag-содержащий пирит, Au-Ag халькогениды (акантит, науманнит, ютенбогаардтит, петровскаит), электрум, генезис, физико-химические параметры рудообразования.

GOLD AND SILVER MINERALS IN LOW-SULFIDE ORES OF THE DZHULETTA DEPOSIT  
(northeastern Russia)

G.A. Palyanova, N.E. Savva, T.V. Zhuravkova, and E.E. Kolova

Gold- and silver-containing pyrites of the Tikhii area at the Dzhulettta deposit (Engterinskii ore cluster, Magadan Region) were studied by optical and scanning electron microscopy and electron probe microanalysis. One- or two-phase rounded microinclusions consisting of electrum (450–680 ‰) and/or galena or of petrovskaitite and/or uytenbogaardtite, galena, and sphalerite have been found in early pyrites. Later As-pyrites (up to 2.6 wt.% As) contain multiphase xenomorphic microinclusions of acanthite, uytenbogaardtite, freibergite, argentotetrahedrite-tennantite, naumannite, petzite, selenopolybasite-selenostephanite, tellurocanfieldite, and other ore minerals localized in pores, cracks, and interstices. Pyrites that underwent hypergene alterations have rims and veinlets formed by acanthite, goethite, anglesite, plattnerite, and native silver.

The presence of rounded ore mineral microinclusions and large pores in the early pyrites suggests the participation of volatiles in the mineral formation and the uptake of large amounts of impurities by pyrite under high-gradient crystallization conditions. The thermobarogeochemical studies of fluid inclusions in quartz have shown that the ore zone formed under boiling-up of hydrothermal medium-concentration NaCl solutions at

230–105 °C. The results of thermodynamic calculations evidence that Ag–Au–S–Se minerals formed under decrease in temperature and fugacity of sulfur ( $\log_{10}f_{S_2} = -22$  to  $-9$ ) and selenium ( $\log_{10}f_{Se_2} = -27$  to  $-14$ ) and change of reducing conditions by oxidizing ones in weakly acidic to near-neutral solutions.

*Au- and Ag-containing pyrites, Au–Ag chalcogenides (acanthite, naumannite, uytenbogaardtite, petrovskaita), electrum, genesis, physicochemical parameters of ore formation*

## ВВЕДЕНИЕ

Участок Тихий представляет собой новый перспективный промышленный объект месторождения Джульетта Энгтеринского рудного узла (Магаданская область). Установлено, что содержание золота в отдельных пробах данного рудопоявления составляет от первых до 700 г/т и серебра — до 2200 г/т [Колова и др., 2015]. По аналогии со многими эпitherмальными Au–Ag месторождениями Северо-Востока России [Пальянова, Савва, 2009; Пальянова и др., 2011; Савва и др., 2012; Серёткин и др., 2013] на участке Тихий нами прогнозируется наряду с самородным золотом широкое распространение сульфидов и селенидов золота и серебра — ютенбогаардтита ( $Ag_3AuS_2$ ), петровскаита ( $AgAuS$ ), акантита ( $Ag_2S$ ), науманнита ( $Ag_2Se$ ), фишессерита ( $Ag_3AuSe_2$ ). Исследованию этих Au–Ag халькогенидов в последнее время уделяется особое внимание, поскольку эти минералы оказались не такими уж редкими [Evans, 1993; Плотинская и др., 2009; Спиридонов, 2010; Савва и др., 2012; Пальянова и др., 2012, 2015; Palyanova et al., 2014; Кравцова и др., 2015; Кужугет и др., 2015].

Ранее установлено, что среди рудных минералов участка Тихий преобладает пирит, менее развиты галенит, арсенопирит, сфалерит, сульфосоли серебра, блеклые руды и электрум [Колова и др., 2015]. Поскольку пирит относят к минералам — концентраторам золота и серебра [Boyle, 1979; Коробейников и др., 1993], то выявление форм нахождения благородных металлов в сульфидах железа имеет важное фундаментальное и прикладное значение. Среди микроскопически видимых минералов в рудах некоторых месторождений наряду с самородным золотом экономическую значимость имеют и Au–Ag халькогениды [Zhou et al., 2004; Savva et al., 2014; Palyanova et al., 2014]. Цель данной работы — исследовать Au- и Ag-содержащие пириты участка Тихий, изучить формы нахождения рудных минералов в пиритах, проанализировать их химические составы и взаимоотношения, а также определить физико-химические условия образования Ag–Au–S–Se рудной минерализации. Одна из задач исследования — выявить причины концентрирования благородных металлов в пиритах.

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Методы оптической и сканирующей электронной микроскопии были использованы при изучении минерального состава руд. Детальное исследование химического состава минералов проводилось на сканирующем электронном микроскопе MIRA 3 LMU (Tescan Orsay Holding), оснащённом системой микроанализа INCA Energy 450+ и волновым спектрометром INCA Wave 500, Oxford Instruments Nanoanalysis Ltd (ЦКП многоэлементных и изотопных исследований СО РАН, г. Новосибирск, аналитик Н.С. Карманов). Анализы на MIRA 3 LMU выполнены при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе пучка электронов 1.5 нА. Большинство анализов выполнено с применением SEM-EDS, при этом время набора спектров составляло 15–20 с. Набор спектра осуществлялся в режиме малого раstra с размером площади сканирования от  $0.5 \times 0.5$  мкм<sup>2</sup> на мелких фазах и до  $2 \times 2$  мкм<sup>2</sup> на более крупных фазах, при этом пучок электронов был слегка дефокусирован.

В качестве эталонов использованы: на Ag — чистый металл Ag; на S, Cu, Fe —  $CuFeS_2$ ; Se, Pb — PbSe; Zn — ZnS. При исследовании анализировались преимущественно относительно крупные зерна размером больше 5 мкм, чтобы избежать фоновых количеств элементов, присутствующих в окружающих фазах. При данных условиях анализа пределы обнаружения элементов составляли десятые доли процента. Погрешность определения основных компонентов ( $> 10$ – $15$  мас. %) не превышала 1 отн. %, а компонентов с концентрациями 1–10 мас. % —  $< 2$  отн. %.

Термобарогеохимические исследования флюидных включений осуществлены с использованием измерительного комплекса на основе микротермокамеры THMSG-600 фирмы Linkam, микроскопа Motic, снабжённого длиннофокусным объективом 50X фирмы Olympus, и видеокамеры Moticom solution 3 M.px в соответствии с имеющимися методиками [Ермаков, Долгов, 1979; Калужный, 1982; Реддер, 1987; Мельников и др., 2008]. Солевой состав растворов и их концентрацию определяли методом криометрии, согласно экспериментальным данным [Борисенко, 1977; Vodnar, Vityk, 1994] (СВКНИИ ДВО РАН, г. Магадан, аналитик Е.Е. Колова). Отнесение флюидных включений (ФВ) к генетическим типам проводилось в соответствии с установленными критериями [Ермаков, Долгов, 1979; Реддер, 1987; Мельников и др., 2008]. Плотность флюида рассчитывалась с помощью программы FLINCOR [Brown, 1989] по системе [Zhang, Frantz, 1987].

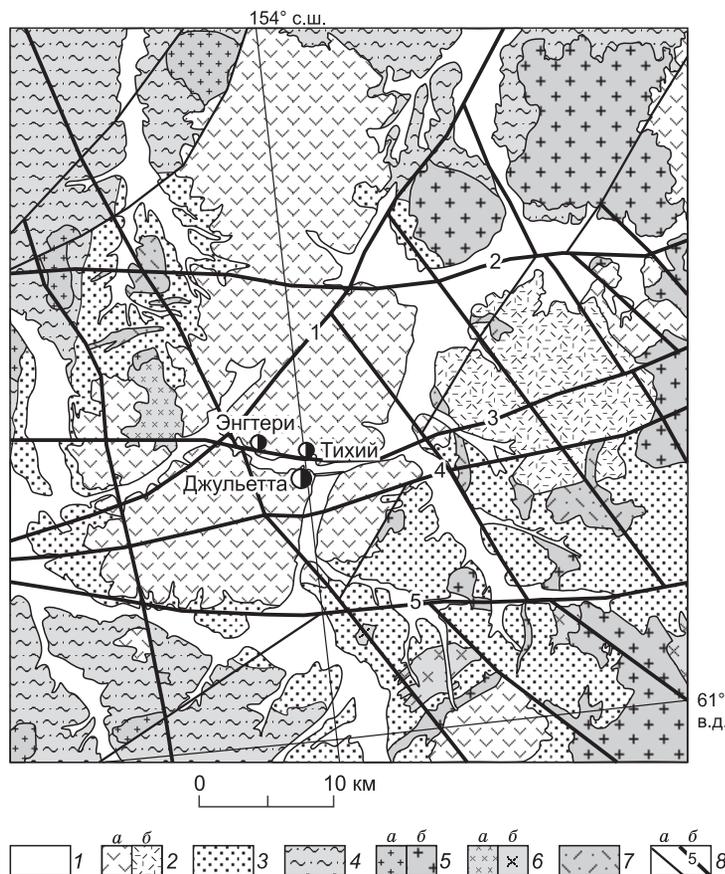
Диаграммы  $\lg f_{S_2(Se_2)}-T$ ,  $\lg f_{O_2}-pH$ ,  $\lg f_{S_2}-\lg f_{Se_2}$  построены по методу Р.М. Гаррелса и Ч.Л. Крайста [1968] для интервала температур 100—300 °С и давлений 1—300 бар. При расчете большинства уравнений реакций использованы свободные энергии Гиббса ( $G_T$ ) для газов, частиц в растворе и минеральных фаз, приведенные в [Savva et al., 2014; Журавкова и др., 2015]. Термодинамические свойства минералов системы Fe—As—S были использованы из [Вилор и др., 2011]. Термодинамические данные для фишессерита, ютенбогаардтита и петровскита взяты из работы [Чареев и др., 2007], для селенида золота (AuSe) из [Некрасов, 1991]. Реакции с участием твердых растворов  $Ag_3Au(S, Se)_2$  рассчитаны по методике [Simon, Essene, 1996].

### КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА УЧАСТКА ТИХИЙ

**Геолого-структурная характеристика.** Участок Тихий расположен в двух километрах к северо-западу от эпitherмального Au-Ag месторождения Джульетта, которое по запасам золота относят к среднему классу [Золоторудные месторождения..., 2010]. Он входит в состав Энгтеринского рудного поля (рис. 1), площадь которого определяется границами Джугаджакской вулканотектонической депрессии [Колова и др., 2015]. Участок Тихий приурочен к вулканотектонической депрессии, заполненной стратифицированными отложениями иваньинской толщи ( $K_1$ ) существенно андезитового состава, перекрытыми покровами андезидацитов и андезитов энгтеринской свиты ( $K_2$ ) и прорванными штоками и дайками кварцевых диоритов ( $K_3$ ). Характерно, что рудная минерализация не проникает в верхнемеловые породы и это позволяет считать возраст оруденения раннемеловым [Стружков и др., 1994]. Основными региональными долгоживущими тектоническими структурами, контролирующими положение рудного узла, являются Энгтеринский разлом северо-восточного простирания и субширотные разломы: Большой, Озерный и Новый (см. рис. 1). Системы тектонических нарушений, образовавшиеся в зоне сопряжения глубинных разломов, контролируют размещение магматических и гидротермальных образований рудного поля, в том числе и жильные зоны с Au-Ag оруденением [Прокофьев и др., 2015].

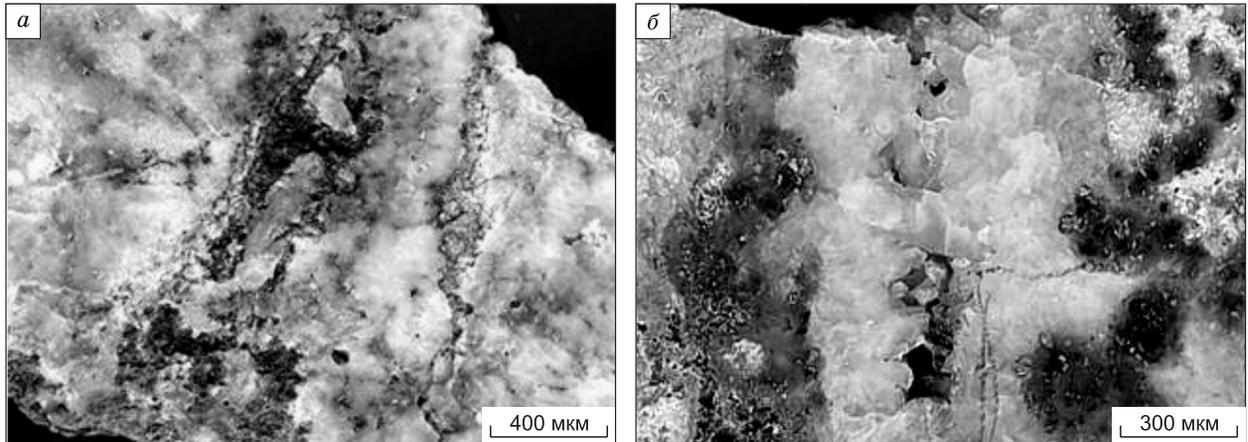
Текстуры руд участка Тихий — колломорфно-полосчатые, каркасно-пластинчатые, а также брекчиевые и массивные (рис. 2). Основными жильными минералами руд являются кварц, карбонаты, гидрослюда. Среди рудных минералов, количество которых составляет в среднем 1—3 %, редко 5—10 %, присутствуют преимущественно пирит (~95 %), сульфиды свинца, цинка, серебра и электрум. Установлены три генерации кварца. Кварц-I мелко- и скрытокристаллический мозаичного сложения, светло-

серый, флюидные включения в нем едва различимы. Кварц-II характеризуется шестовой текстурой, зональным строением и относительно крупными флюид-



**Рис. 1.** Геологическая схема междуречья Килгана—Джугаджака (составлена с использованием государственных геологических карт Р-56-XXII, XXIII, XXVIII, XXIX ([http://hags.north-east.ru/flexviewers/atlas\\_ne/](http://hags.north-east.ru/flexviewers/atlas_ne/))).

1 — четвертичные аллювиальные и ледниковые отложения; 2 — раннемеловые вулканогенные и вулканогенно-осадочные образования среднего (а) и кислого (б) составов, глинистые и углисто-глинистые сланцы, песчаники, алевролиты; 3 — юрские осадочные отложения (песчаники, алевролиты, песчано-глинистые сланцы); 4 — триасовые осадочные отложения (песчаники, алевролиты, песчано-глинистые сланцы, гравелиты, конгломераты, туффиты, глинистые известняки, ракушечник); 5, б — интрузивные образования раннемелового (а) и поздне мелового (б) возрастов: 5 — граниты, гранодиориты, б — диориты, кварцевые диориты, габро-диориты; 7 — субвулканические тела риолитов поздне мелового возраста; 8 — тектонические нарушения второстепенные (а), региональные, глубокого заложения (б): 1 — Энгтеринский, 2 — Большой, 3 — Озерный, 4 — Магнитный, 5 — Новый.



**Рис. 2. Текстуры руд участка Тихий.**

*а* — полосчатая с фрагментами брекчиевой в поздних карбонат-гидрослюдистых прожилках, секущих ранний кварц, обломки кварца и метасоматитов цементируются поздним рудным агрегатом (черное); *б* — кристификационная и колломорфно-полосчатая (в темных полосах вкрапленная рудная золото-серебряная минерализация).

ными включениями. К интерстициям кварца-II приурочена рудная вкрапленность. Для кварца-III (темного до черного за счет многочисленных включений рудных минералов) типично мелкозернистое строение, он ассоциирует с карбонатом и гидрослюдой, образует тонкие (1—7 мм) прожилки, секущие кварц-I и кварц-II.

**Золото- и серебросодержащие минеральные парагенезисы.** В табл. 1 приведены минералы участка Тихий по степени распространенности. Среди рудных минералов преобладает пирит, далее следуют сфалерит, галенит, акантит, электрум, реже встречаются Au-Ag сульфиды, селенид серебра, селенистые сульфосоли, блеклые руды, халькопирит, канфильдит, станнин и ленаит. На основании изучения взаимоотношений рудных жил, прожилков, текстурного анализа установлены четыре последовательно образовавшихся парагенезиса руд, названных по преобладающим минералам (рис. 3): 1) кварц-каолинит-адуляр-гидрослюдистый парагенезис с пиритом-I; 2) кварц-карбонат-гидрослюдистый парагенезис с пиритом-II, электрумом, галенитом-I, акантитом-I, ютенбогаардтитом, петровскаитом и сфалеритом; 3) кварц-карбонат-фрейбергит-акантитовый парагенезис с самородным серебром (см. рис. 3), а также с пиритом-III, галенитом-II, электрумом, халькопиритом, селенополибазитом, селеностефанитом, ленаитом; 4) лимонит-англезит-ярозитовый парагенезис с пиритом-IV и гипергенными акантитом, платтнеритом, гетитом, пиролюзитом.

Предполагается, что процесс формирования рудопроявления проходил в три этапа: 1-й — вулканогенный, 2-й — метаморфогенный, связанный с контактовым метаморфизмом при внедрении пострудных интрузивных тел, 3-й — гипергенный.

**Таблица 1. Минералы участка Тихий по степени распространенности**

Класс минералов	Главные	Второстепенные	Редко встречающиеся
Жильно-метасоматические	Каолинит Кварц Адуляр	Карбонат Гидрослюды	Флюорит
Рудные	Пирит Сфалерит Акантит	Галенит Электрум	Фрейбергит Селенополибазит Селеностефанит Аргентотетраэдрит-теннантит Марказит Науманнит Петровскаит Ютенбогаардтит Ленаит Халькопирит
Гипергенные	Лимонит Англезит Гетит	Акантит Пиролюзит	Платтнерит Самородное серебро

## ТИПОМОРФНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПИРИТА И МИНЕРАЛОВ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА

**Пирит** — самый распространенный сульфидный минерал участка Тихий. Размер его отдельных кристаллов изменяется от 0.001 до 2 мм. Выявлено несколько разновидностей пирита, различающихся по морфологии, химическому составу (с мышьяком и без мышьяка) и наличию одно-, двух- или многофазных микровключений рудных минералов (рис. 4)\*.

Ранний идиоморфный пирит-I (Py I) характеризуется кубическим габитусом и не содержит микроскопически видимых включений. Гипидиоморфный пирит-II (Py II) с одной, двумя или тремя сохранившимися гранями содержит округлые одно- и двухфазные микровключения рудных минералов (размер зерен 5—100 мкм) (см. рис. 4, в, з). В одних пиритах присутствуют включения электрума, галенита или их сростки (см. рис. 4, в; рис. 5, в), в других включения содержат петровскаит и (или) ютенбогаардит, сфалерит, галенит (рис. 4, з; рис. 5, з, д).

Пирит-III (Py III) характеризуется неограниченными зернами, слабо катаклазирован, содержит многофазные микровключения рудных минералов, расположенные преимущественно в трещинах, крупных кавернах и межзерновом пространстве (см. рис. 4, д). Микронзондовым анализом в этих микровключениях установлены галенит, акантит, фрейбергит, сфалерит, ютенбогаардит (см. рис. 5, е). В пирите-III в крупных округлых кавернах установлены науманнит, сфалерит, галенит и фрейбергит (см. рис. 4, д; рис. 5, ж). Включения ютенбогаардита, акантита, сфалерита и фрейбергита (размером 50—100 мкм) расположены в трещинах и межзерновом пространстве пирита (см. рис. 4, а, б, д). Для пирита-III выявлены зональность и наличие периферических зон, обогащенных мышьяком (рис. 6, а). Максимальные концентрации мышьяка достигают 2.6 мас. %. На рис. 6, б—и показано распределение элементов (S, Fe, Ag, Au, As, Se, Zn и Pb) по площади сканирования в характеристических лучах по зерну пирита-III, образовавшегося в кварц-калишпат-гидрослюдистом агрегате и содержащего микровключения рудных минералов. На рис. 6, а хорошо видно, что краевая часть пирита обогащена мышьяком (белого цвета) и в ней сосредоточены минералы золота и серебра.

Пирит-IV, подвергшийся катаклазу и гипергенным изменениям, содержит секущие его прожилки и каймы акантита (см. рис. 4, е; 5, з). В прожилках также установлены такие гипергенные минералы, как англезит ( $PbSO_4$ ), гетит ( $FeOOH$ ), самородное серебро и платтнерит ( $PbO_2$ ).

В табл. 2 приведены составы пиритов, а также перечислены минералы, присутствующие в них в виде микровключений. В табл. 2 вошли также данные по содержанию примесей в галените и сфалерите. Галенит-I встречается в виде ксеноморфных микровключений в кварце и пирите и находится в сростании с фрейбергитом, сфалеритом и акантитом. Галенит в пирите содержит железо в количестве 1.4—5.2 мас. %. Галенит-II с примесями селена от 0.8 до 2.5 мас. % ассоциирует с электрумом, сфалеритом и канфильдитом. В сфалерите примеси железа варьируют от 1.3 до 6.2 мас. %, иногда присутствует марганец до 0.2 мас. %.

**Электрум** локализуется в пирите (см. рис. 4, а—в; 5, а—в) и кварце (см. рис. 4, а, в; рис. 7, а—е). Размер зерен варьирует в широком диапазоне: от тонко- и мелкокристаллических в пирите до крупных в кварце (см. рис. 4, а; рис. 7, з). Отдельные его обособления в кварце достигают 1—2 мм. Значительная часть электрума находится между зернами кварца (см. рис. 4, а; рис. 7, а—е). Для электрума в пирите характерны преимущественно микровключения округлой формы (см. рис. 4, б, в; рис. 5, б, в). Пробность электрума варьирует в интервале от 450 до 680 ‰ (табл. 3, см. рис. 4, а—в; рис. 5, а—в; 7, а—е). На рис. 7, б, в, д, е показаны сростки электрума с галенитом, сфалеритом, петцитом, халькопиритом и аргентотетраэдрит-теннантитом, расположенные в межзерновом пространстве кварца. Петцит установлен в краевых частях ксеноморфных зерен электрума и галенита на контакте с кварцем (см. рис. 7, в). Некоторые ксеноморфные крупные зерна электрума, неоднородные по пробности (450—600 ‰), содержат микровключения халькопирита и канфильдита (см. рис. 7, з).

**Au-Ag халькогениды** представлены акантитом, ютенбогаардитом, петровскаитом, науманнитом и петцитом. Au-Ag сульфиды (акантит, ютенбогаардит, петровскаит) образуют микровключения округлой или ксеноморфной формы в пирите, реже в кварце, нередко находятся в сростании с галенитом, фрейбергитом и сфалеритом (см. рис. 4, з—е; рис. 5, з—з). Размер зерен составляет 5—50 мкм. Науманнит часто образует сростки с Se-галенитом (см. рис. 5, ж).

В табл. 4 приведены составы Au-Ag сульфидов и науманнита. Для раннего акантита-I типичны его включения в пирите, где он часто находится в сростании с галенитом-I. В составе сульфида серебра обнаружены примеси селена от 6.8 до 14.6 мас. % и железа 0.9—2.7 мас. %. Акантит-I образует также

\* Q — кварц, Py — пирит, Py<sub>As</sub> — As-содержащий пирит, Gn — галенит, Gn<sub>Se</sub> — Se-содержащий галенит, Ac — акантит, Ac<sub>Se</sub> — Se-содержащий акантит, Frb — фрейбергит, Tt—Tn—Ag — аргентотетраэдрит-теннантит, Pb<sub>Z<sub>Se</sub></sub> — селенополибазит, Sp<sub>Fe</sub> — Fe-содержащий сфалерит, Uyt<sub>Se</sub> — Se-содержащий ютенбогаардит, Pet<sub>Se</sub> — Se-содержащий петровскаит, Nm<sub>S</sub> — S-содержащий науманнит, Ang — англезит, Gt — гетит, Au<sub>650</sub> — электрум (пробность или интервал пробности, ‰); Ag — самородное серебро (0—100 ‰), Plt — платтнерит, Ptz — петцит, Canf<sub>Te</sub> — теллуруканфильдит, Stn — станнын.

срастания с фрейбергитом, сфалеритом, селенополибазитом и науманнитом. Он находится на границе зон безмышьякового и мышьяковистого пирита. Более поздний гипергенный акантит-II встречается в виде кайм и прожилков в пирите-IV и содержит незначительные примеси цинка, свинца и селена (< 2.4 мас. %). В ютенбогаардтите установлены примеси селена до 6.9 мас. %, иногда присутствует железо — около 0.5—0.8 мас. %. Его состав отличается от идеального и характеризуется повышенными концентрациями золота и низкими серы (см. табл. 4). В петровскаите примеси селена составляют около 5.0—

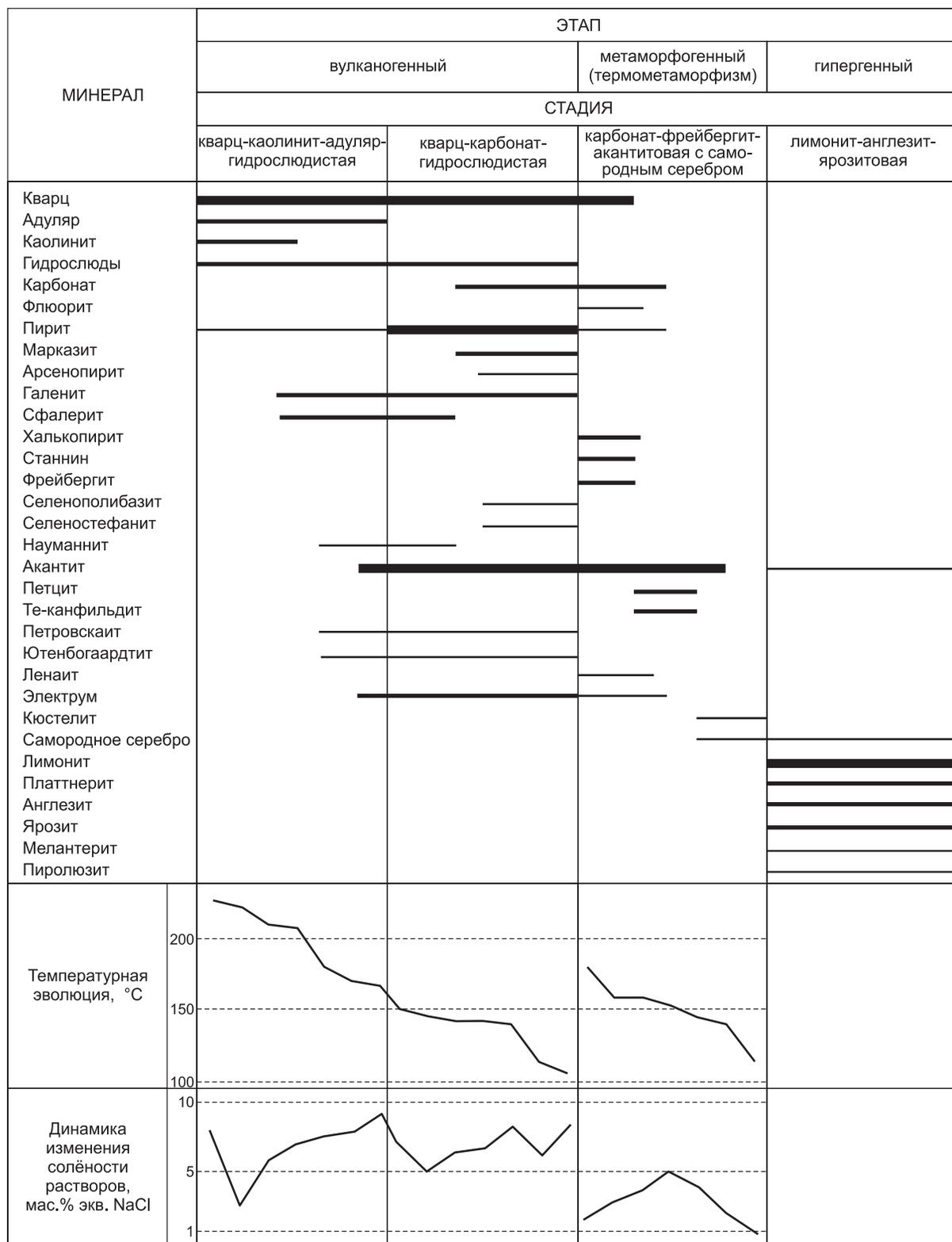
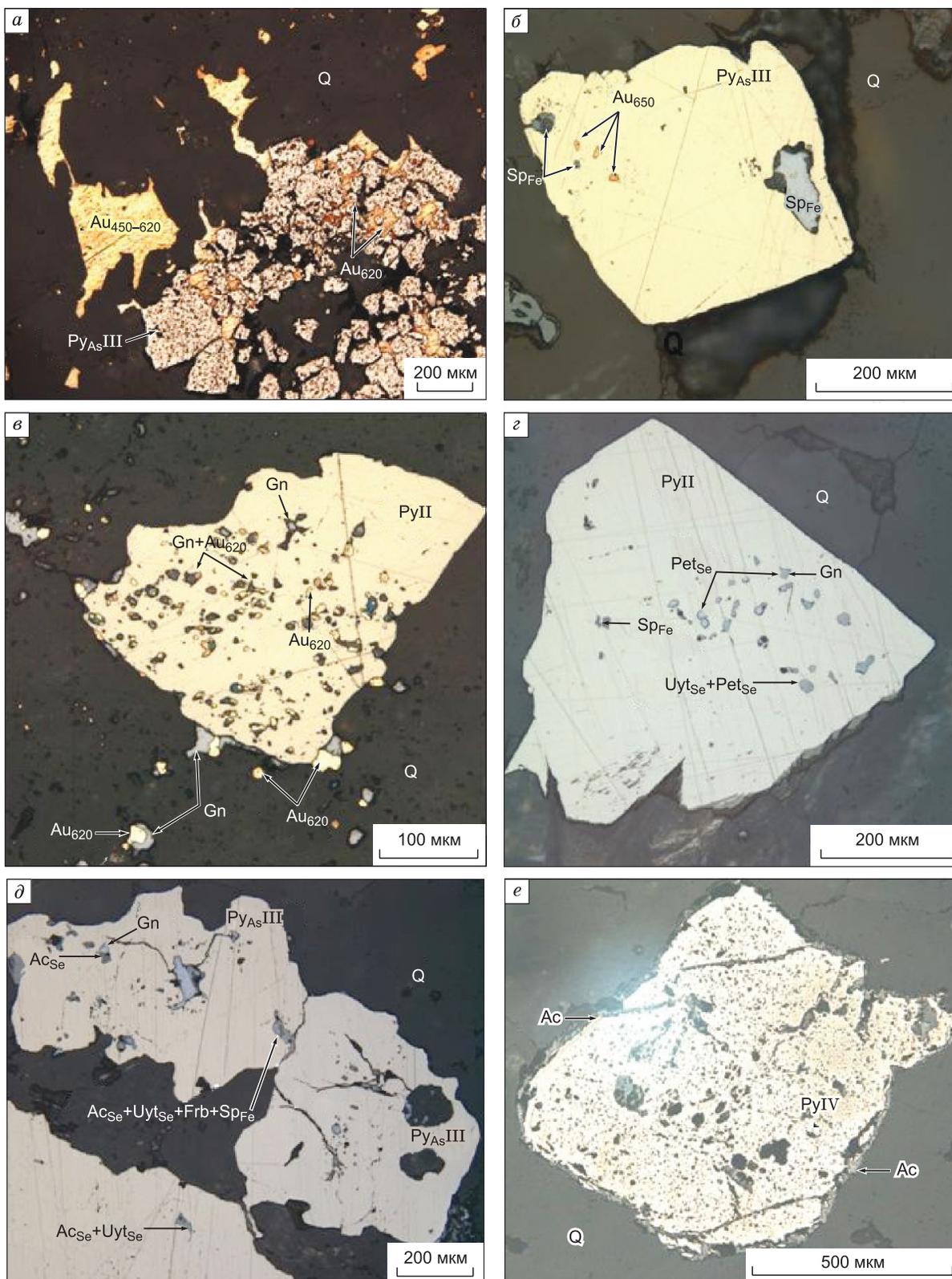
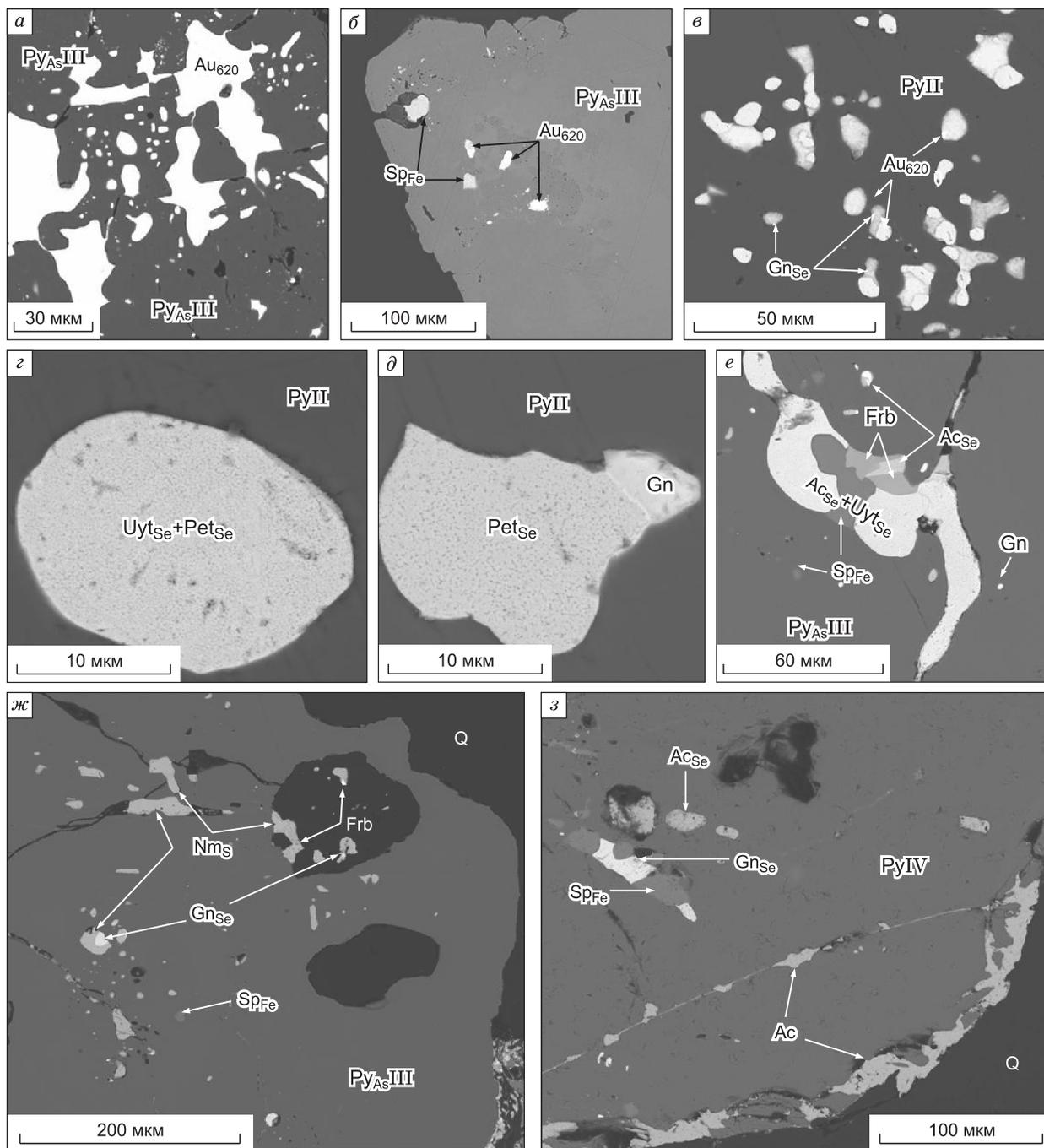


Рис. 3. Схема последовательности минералообразования.



**Рис. 4. Оптические фото (в отраженном свете) пиритов с микровключениями рудных минералов:**

*a* — пирит в сростании с самородным золотом в кварце; *б* — пирит с микровключениями самородного золота и сфалерита; *в* — пирит с округлыми одно- или двухфазными включениями самородного золота и(или) галенита; *г* — пирит с округлыми зернами Au-Ag сульфидов (ютенбогаардтита, петровсканита), галенита и сфалерита; *д* — аллотриоморфные зерна As-пиритов, содержащие включения акантита, ютенбогаардтита, фрайбергита, галенита, науманнита и сфалерита; *е* — пирит с каймами и прожилками акантита, гетита, самородного серебра, платтнерита и англезита (см. рис. 5).



**Рис. 5.** СЭМ фото микровключений рудных минералов в пиритах.

*a* — ксеноморфные и округлые зерна электрума (620 ‰) (фрагмент рис. 4, *a*); *b* — округлые зерна электрума и сфалерита в краевых зонах пирита (фрагмент рис. 4, *b*); *v* — ксеноморфные и округлые зерна электрума и галенита (фрагмент рис. 4, *v*); *z* — округлое микровключение петровскита с юенбогардитом (фрагмент рис. 4, *z*); *d* — ксеноморфное двухфазное включение петровскита с галенитом (фрагмент рис. 4, *d*); *e* — многофазное микровключение (фрагмент рис. 4, *e*); *ж* — науманнит в трещинах и кавернах (фрагмент рис. 4, *ж*); *з* — прожилки и каймы акантита (фрагмент рис. 4, *e*).

5.7 мас. %. Следует отметить, что из известных опубликованных данных, обзор которых приведен в [Серёткин и др., 2013], наиболее высокие концентрации селена установлены в Au-Ag сульфидах исследуемого объекта. В науманните количество серы варьирует от 0.2 до 3.1 мас. % (см. табл. 4). Иногда он содержит примеси теллура 1.4—2.1 мас. % и железа 0.6—1.1 мас. %. В петците примеси не установлены, и он близок к идеальному составу  $Ag_3AuTe_2$ .

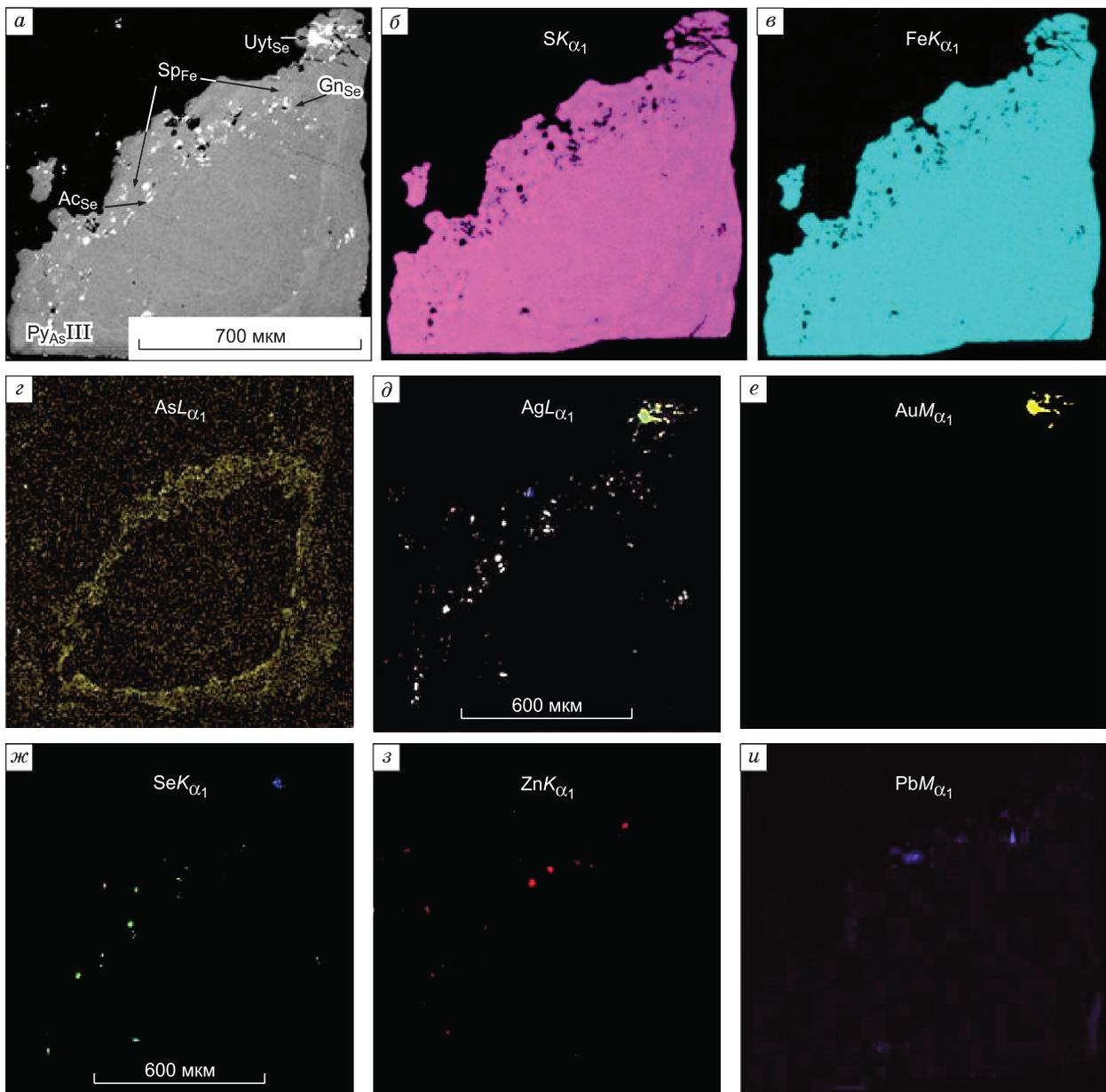


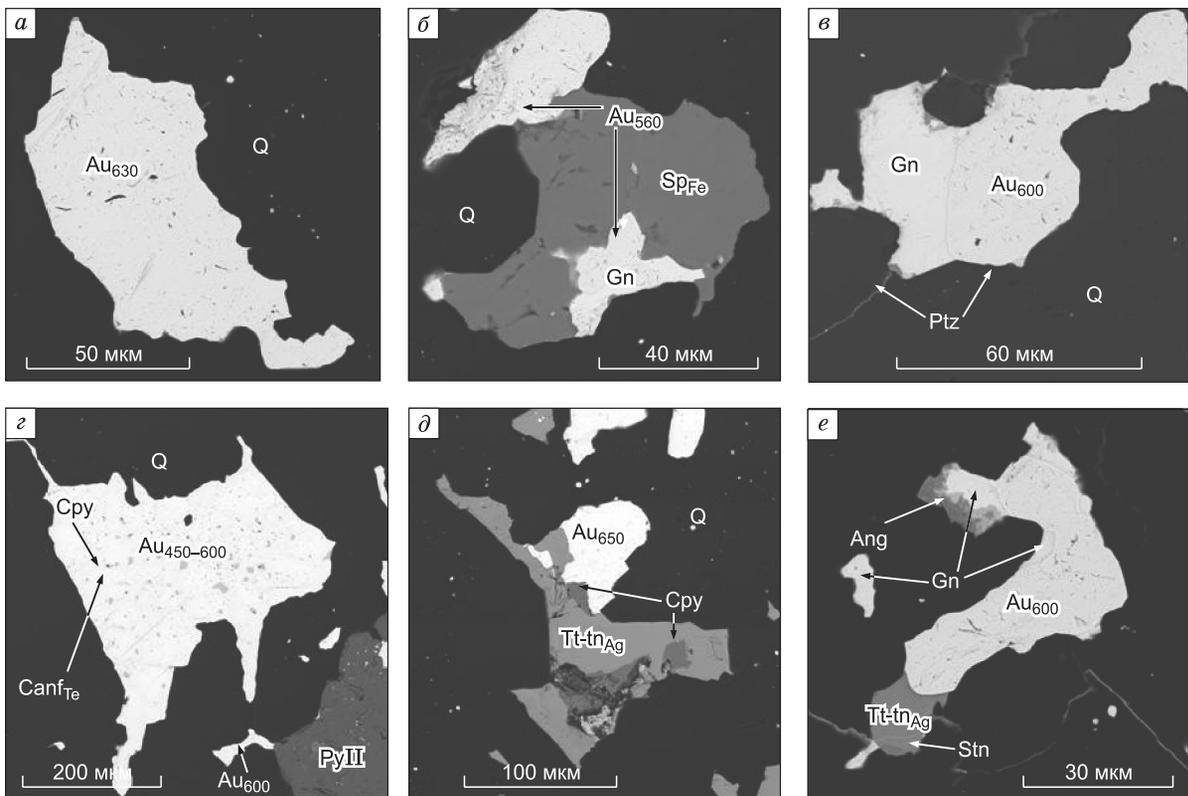
Рис. 6. СЭМ фото (а) фрагмента аншлифа с зерном As-пирита, содержащим микровключения рудных минералов в кварц-калишпат-мусковитом агрегате, и распределение элементов S (б), Fe (в), As (г), Ag (д), Au (е), Se (ж), Zn (з) и Pb (и) по площади сканирования в характеристических лучах.

Среди других минералов золота и серебра установлены также сульфосоли серебра, Ag-содержащие блеклые руды, теллуροканфильдит и ленаит. Сульфосоли серебра представлены рядом селенополибазит ( $Ag_{15}CuSb_7S_9Se_2$ ) — селеностефанит ( $Ag_5Sb(S, Se)_4$ ). Блеклые руды соответствуют фрейбергиту  $Ag_4Cu_6(Zn, Fe)_2(Sb, As)_4S_{13}$  и составам ряда аргентотетраэдрит—теннантит ( $(Ag, Cu)_{10}(Zn, Fe)_2(Sb, As)_4S_{13}$  с примесями мышьяка до 4.6 мас. %. Теллуροканфильдит отличается от идеального состава  $Ag_8SnTe_2S_4$  [Gu et al., 2012] наличием примесей железа от 0.5 до 3.2 мас. %, золота от 2.4 до 3.9 мас. % и селена 0.9—1.3 мас. %. По-видимому, это фазы твердого раствора теллуροканфильдит—ченгьюдаит ( $Ag_8SnTe_2S_4—Ag_9FeTe_2S_4$ ) с примесями Au и Se.

Вариации химического состава минералов обусловлены различиями физико-химических условий, состава рудообразующих растворов, их окислительно-восстановительного потенциала и режима кислотности—щелочности, а также химическими активностями серы и других элементов. В этой связи особенности химизма рудных минералов, таких как As-пирит, Fe-сфалерит, Se-галенит, электрум, Se-акантит, S-науманнит и других, представляют интерес в качестве потенциальных индикаторов физико-химических условий рудообразования и эволюции гидротермальных растворов.

Таблица 2. Химический состав пирита, галенита и сфалерита, ассоциирующих с минералами золота и серебра

Концентрация элемента, мас. %						Формула	Минеральная ассоциация
Fe	Ag	Se	S	As	Сумма		
<b>Пирит-II</b>							
46.13	—	—	53.59	—	99.72	$Fe_{0.99}S_{2.01}$	Gn+Au <sub>600-620</sub> ; Q
46.63	—	—	53.26	—	99.89	$FeS_2$	Frb+Sp <sub>Fe</sub> +Gn+Ac <sub>Se</sub> +Uyt <sub>Se</sub> ; Q
46.12	—	—	52.82	—	98.94	»	»
46.04	—	—	52.82	—	98.86	»	Gn+Pet <sub>Se</sub> , Sp <sub>Fe</sub> , Uyt <sub>Se</sub> ; Q
45.91	—	—	52.68	—	98.59	»	»
46.58	—	—	53.40	—	99.98	»	»
45.54	—	—	52.46	—	98.0	»	»
<b>As-пирит-III</b>							
46.76	—	—	53.36	0.96	101.08	$FeS_{1.99}As_{0.02}$	Au <sub>600-610</sub> +Ang; Q
45.71	—	—	51.98	0.26	97.96	$Fe_{1.01}S_{1.99}As_{0.004}$	Q
46.4	—	—	52.4	2.57	101.36	$Fe_{1.0}S_{1.96}As_{0.004}$	»
46.76	—	—	52.95	1.68	101.4	$Fe_{1.0}S_{1.97}As_{0.003}$	»
47.15	—	—	53.33	0.56	101.04	$Fe_{1.01}S_{1.98}As_{0.01}$	Au <sub>610-660</sub> +Canf <sub>Te</sub> , Gn <sub>Se</sub> +Uyt
45.94	—	—	52.65	0.42	99.01	$FeS_{1.99}As_{0.01}$	Uyt <sub>Se</sub> +Pet <sub>Se</sub>
<b>Пирит-IV</b>							
46.51	—	—	53.75	—	100.26	$FeS_2$	С каймами As; Q
Pb	Ag	Se	S	Fe	Сумма	Формула	Минеральная ассоциация
<b>Галенит-I</b>							
87.99	—	—	12.41	—	100.4	PbS	Au <sub>550-580</sub> ; Q
79.52	—	—	15.18	5.22	99.92	$Pb_{0.81}Fe_{0.2}S_1$	Au <sub>520-600</sub> +Canf <sub>Te</sub> ; PyII/Py <sub>As</sub> III
83.73	1.14	—	12.63	2.72	100.21	$Pb_{0.94}Fe_{0.11}Ag_{0.02}S_{0.92}$	Frb+Sp <sub>Fe</sub> +Ac <sub>Se</sub> ; Py <sub>As</sub> III
82.83	—	—	12.32	2.70	97.85	$Pb_{0.96}Fe_{0.12}S_{0.92}$	»
80.18	—	—	14.71	4.90	99.79	$Pb_{0.83}Fe_{0.19}S_{0.98}$	»
84.84	—	—	12.4	2.11	99.34	$Pb_{0.98}Fe_{0.09}S_{0.93}$	»
84.01	—	—	12.43	1.44	97.87	$Pb_{0.99}Fe_{0.06}S_{0.95}$	Ac <sub>Se</sub> +Ang+PyII
<b>Se-галенит-II</b>							
86.84	—	0.87	12.02	—	99.73	$Pb_{1.04}S_{0.93}Se_{0.03}$	Au <sub>610-660</sub> +Canf <sub>Te</sub> ; Py <sub>As</sub> III
83.94	—	2.46	11.17	—	97.57	$PbS_{0.9}Se_{0.1}$	PyII+Sp <sub>Fe</sub> +Pbz <sub>Se</sub> +Ang
85.48	—	1.33	12.36	—	99.46	$Pb_{1.01}S_{0.95}Se_{0.04}$	Nm <sub>S</sub> +Ac <sub>Se</sub> +Plt; Py <sub>As</sub> III
83.74	2.06	2.54	12.27	0.85	101.46	$Pb_{0.95}Fe_{0.04}Ag_{0.04}S_{0.9}Se_{0.07}$	Nm <sub>S</sub> ; Py <sub>As</sub> III
88.28	—	0.83	12.71	—	101.83	$Pb_{1.02}S_{0.95}Se_{0.03}$	Sp <sub>Fe</sub> +Tt-Tn <sub>Ag</sub> +Au <sub>620</sub> +Canf <sub>Te</sub> ; Q
Zn	Ag	Se	S	Fe(Mn)	Сумма	Формула	Минеральная ассоциация
<b>Fe-сфалерит</b>							
63.69	—	—	32.96	1.34	97.99	$Zn_{0.96}Fe_{0.02}S_{1.01}$	Py <sub>As</sub> III+Frb+Gn+Ac <sub>Se</sub>
59.98	—	—	34.88	6.24	101.3	$Zn_{0.87}Fe_{0.1}S_{1.03}$	»
62.22	—	—	33.75	1.61	97.58	$Zn_{0.94}Fe_{0.03}S_{1.04}$	Gn <sub>Se</sub> +Ac <sub>Se</sub> +Py <sub>As</sub> III
62.63	—	—	32.58	3.29	98.5	$Zn_{0.94}Fe_{0.06}S_{1.04}$	Py <sub>As</sub> III+Frb+Ac <sub>Se</sub> +Nm <sub>S</sub>
62.98	—	—	33.17	2.76	98.92	$Zn_{0.92}Fe_{0.05}S_{1.03}$	»
60.91	—	—	32.92	4.63(0.23)	98.69	$Zn_{0.91}Fe_{0.08}S_{1.01}$	PyII



**Рис. 7. Форма зерен и минеральные ассоциации электрума в кварце.**

*a* — ксеноморфное зерно электрума (630 ‰); *б* — электрум (560 ‰) в сростании с галенитом и сфалеритом; *в* — электрум (600 ‰) с галенитом и петцитом (в краевых частях); *г* — ксеноморфное зерно электрума разной пробыности (450–600 ‰), содержащее микровключения халькопирита и Те-канфильдита, внизу справа — электрум (600 ‰) в сростании с пиритом; *д* — электрум (650 ‰) с халькопиритом и аргентотетраэдритом-теннантитом; *е* — электрум (600 ‰) с аргентотетраэдритом-теннантитом, сростающимся со станнином, и галенитом, который замещается англезитом.

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ РУДООБРАЗОВАНИЯ

**Результаты исследования флюидных включений.** Первичные и первично-вторичные флюидные включения размером 3–20 мкм, пригодные для изучения, были обнаружены в среднекристаллическом кварце сульфидно-карбонат-кварцевой жилы. По фазовому составу при комнатной температуре ФВ преимущественно газово-жидкие, однако редко встречаются сингенетичные им наполненные только жидкостью, свидетельствующие о гетерогенизации минералообразующего флюида. ФВ распространены неравномерно, имеют удлинённую, реже округлую форму.

ФВ гомогенизируются в температурном диапазоне 230–105 °С (табл. 5). Они были разделены на три группы, характеризующие условия образования трех минеральных ассоциаций (рис. 8, 9; см. табл. 5). Первая группа (кварц-каолинит-адуляр-гидрослюдистая ассоциация) объединяет ФВ, гомогенизирующиеся в жидкость в температурном диапазоне от 230 до 168 °С, содержащие водные растворы хлоридов Mg, K, Na ( $T_{звт.} = -30 \dots -20$  °С), солёностью от 2.7 до 9.2 мас. % экв. NaCl и плотностью от 0.86 до 0.96 г/см<sup>3</sup>. Вторую группу (кварц-карбонат-гидрослюдистая ассоциация) составляют ФВ, гомогенизирующиеся в жидкость при температурах от 151 до 105 °С, содержащие водные растворы хлоридов K, Na ( $T_{звт.} = -28 \dots -20$  °С), солёностью 5.1–8.4 мас. % экв. NaCl и плотностью 0.97–1.01 г/см<sup>3</sup>. В третью группу (карбонат-фрейбергит-акантитовая ассоциация) вошли ФВ, гомогенизирующиеся при температурах 181–113 °С, заключающие водные растворы хлоридов Mg, K, Na ( $T_{звт.} = -30 \dots -20$  °С), солёностью от 5.1 до 0.8 мас. % экв. NaCl и плотностью от 0.93 до 0.99 г/см<sup>3</sup>. Повышение концентраций хлоридов в растворах к окончанию первой и второй стадий свидетельствует о процессе вскипания флюидов, а резкие снижения солёностей до 2.7 и 5.1 мас. % экв. NaCl при температурах 225 и 146 °С указывают на привнос в эти периоды менее солёных растворов, возможно, метеорных вод.

Таким образом, формирование руд участка Тихий происходило в интервале температур 230–105 °С на фоне процессов вскипания гидротермальных среднеконцентрированных (преимущественно

Таблица 3.

## Химический состав самородного золота

Концентрация элемента, мас. %		Сумма, мас. %	$N_{Au}$ , ‰	Минеральная ассоциация
Au	Ag			
62.7	35.62	98.32	640	Q
62.08	36.73	98.81	630	»
60.63	37.57	98.21	620	»
66.06	31.39	97.45	680	»
64.18	34.38	98.57	650	»
59.53	39.31	98.84	600	Gn+Ptz; Q
60.95	39.32	100.28	610	»
60.31	38.41	98.72	610	»
59.25	38.39	97.64	610	Gn <sub>Se</sub> +Tt-Tn <sub>Ag</sub> +Stn+Ang; Q
60.66	39.93	100.59	600	»
59.99	37.27	97.26	620	»
64.71	37.93	102.64	630	»
61.82	35.99	97.81	630	Cpy+Tt-Tn <sub>Ag</sub> ; Q
57.42	41.25	98.67	580	Gn+Sp <sub>Fe</sub> ; Q
44.74	53.21	97.96	460	Sp <sub>Fe</sub> +Tt-Tn <sub>Ag</sub> +Canf <sub>Te</sub> +PyII; Q
64.73	33.64	98.37	660	»
59.36	38.86	98.22	600	Gn; PyII
61.51	37.9	99.41	620	»
59.28	38.93	98.21	600	»
62.79	35.52	98.31	640	Tt-Tn <sub>Ag</sub> +Ang; PyII/Py <sub>As</sub> III
61.03	37.19	98.22	620	»
59.44	38.45	97.88	600	»
58.52	39.71	98.22	600	»
44.66	53.68	98.56	450	Canf <sub>Te</sub> ; PyII/Py <sub>As</sub> III
65.91	33.93	99.84	660	»
59.8	39.92	99.73	600	»

Примечание.  $N_{Au}$  — пробаность золота.

5.1—9.2 мас. % экв. NaCl) растворов, неоднократно разбавляемых предположительно метеорными водами, плотность которых изменялась от 0.86 до 1.01 и от 0.93 до 0.99 г/см<sup>3</sup>.

**Результаты оценки физико-химических параметров ( $T$ ,  $f_{O_2}$ ,  $f_{S_2}$ ,  $f_{Se_2}$ , pH) формирования золото-серебряных руд по минералам-геотермометрам и минералам-индикаторам.** Наличие в составе сульфидных руд As-пирита, Fe-сфалерита, Se-галенита, Se-акантита, S-науманнита, электрума, а также минералов, входящих в состав метасоматитов, позволило провести оценку ряда физико-химических параметров рудообразования —  $T$ ,  $f_{O_2}$ ,  $f_{S_2}$ ,  $f_{Se_2}$  и pH.

На рис. 10, а, б показаны зависимости фугитивностей серы и селена от температуры для минеральных равновесий с участием сульфидов и селенидов Fe, Pb, Zn и Cu, таких как Pb/PbSe, Zn/ZnSe, FeSe<sub>0.96</sub>/FeSe<sub>2</sub>, Pb/PbS, Zn/ZnS, Fe<sub>0.89</sub>S/FeS<sub>2</sub>, FeAsS/(FeS<sub>2</sub> + As), FeAs<sub>2</sub>/(FeAsS + As), CuFeS<sub>2</sub>/(Cu<sub>5</sub>FeS<sub>4</sub> + FeS<sub>2</sub>). Дополнением к диаграммам  $\lg f_{S_2}-T$  и  $\lg f_{Se_2}-T$  служат диаграммы  $\lg f_{S_2}-\lg f_{Se_2}$  при разных температурах (см. рис. 10, в, г).

Присутствие пирита и As-пирита (см. табл. 2), а также отсутствие пирротина и магнетита в рудах свидетельствуют о высоких фугитивностях серы в условиях рудообразования. Согласно расчетным данным реакции  $FeS_2 + As = FeS_{1.97}As_{0.03} + S_{2g}$  область устойчивости As-пирита соответствует  $\lg f_{S_2} < -12.2$  при 100 °C и  $< -10$  при 200 °C (см. рис. 10, а). Для оценки фугитивности серы и температуры был также использован электрум-сфалеритовый геотермометр, основанный на данных железистости сфалерита ( $X_{FeS}$ ) и количества серебра в сосуществующем с ним электрумом ( $X_{Ag} = Ag/(Ag + Au)$ ). Для изучаемого объекта состав электрума из данного парагенезиса варьирует в узких пределах  $X_{Ag} = 0.4-0.5$ , а железистость сфалерита составляет  $X_{FeS} = 0.034-0.026$ . Для вычисления температуры и значений летучести серы были использованы соответствующие уравнения из работы [Молошаг, 2009]. Расчеты показали, что для формирования парагенезиса электрум — сфалерит с указанными особенностями состава необ-

Таблица 4.

Химический состав халькогенидов серебра и золота

Концентрация элемента, мас. %						Формула	Минеральная ассоциация	
Au	Ag	Se	S	Fe(Zn)[Pb]	Сумма			
<b>Акантит-I (с примесями селена и железа)</b>								
79.51	—	8.23	10.06	2.69	100.49	$Ag_{1.84}Fe_{0.12}S_{0.78}Se_{0.26}$	PyII	
78.26	—	11.92	6.74	1.29	98.21	$Ag_{2.0}S_{0.6}Se_{0.4}$	»	
79.35	—	7.4	9.14	1.65	97.54	$Ag_{1.92}Fe_{0.04}S_{0.82}Se_{0.22}$	Gn; PyII/Py <sub>As</sub> III	
79.89	—	6.89	10.19	0.87	97.83	$Ag_{1.91}Fe_{0.04}S_{0.82}Se_{0.23}$	»	
81.37	—	7.51	10.42	1.13	100.41	$Ag_{1.89}Fe_{0.05}S_{0.82}Se_{0.24}$	»	
79.99	—	6.82	10.18	0.92	97.91	$Ag_{1.91}Fe_{0.04}S_{0.82}Se_{0.23}$	»	
81.02	—	7.43	9.33	1.94	99.71	$Ag_{1.92}Fe_{0.09}S_{0.75}Se_{0.24}$	»	
80.7	—	12.01	7.21	1.64	101.54	$Ag_{1.94}Fe_{0.08}S_{0.58}Se_{0.4}$	PyII/Py <sub>As</sub> III	
80.42	—	11.09	7.9	1.07	100.48	$Ag_{1.94}Fe_{0.05}S_{0.64}Se_{0.37}$	»	
80.85	—	10.25	8.3	2.13	101.54	$Ag_{1.91}Fe_{0.1}S_{0.66}Se_{0.33}$	»	
81.06	—	9.18	8.45	1.64	101.31	$Ag_{1.94}Fe_{0.08}S_{0.68}Se_{0.3}$	»	
78.2	—	11.9	6.85	2.23	99.19	$Ag_{1.93}Fe_{0.1}S_{0.58}Se_{0.4}$	»	
80.16	—	14.56	7.13	—	101.84	$Ag_{1.93}S_{0.58}Se_{0.48}$	»	
76.12	—	13.06	8.78	—	97.96	$Ag_{1.85}S_{0.72}Se_{0.43}$	Gn <sub>Se</sub> +Sp <sub>Fe</sub> +Pbz <sub>Se</sub> +Nm <sub>S</sub> ; Q	
80.84	—	10.1	8.31	—	99.26	$Ag_{1.98}S_{0.68}Se_{0.34}$	Gn <sub>Se</sub> +Py <sub>As</sub> III	
80.38	—	7.24	9.9	(4.39)	101.91	$Ag_{1.95}S_{0.81}Se_{0.24}$	Tt-Tn <sub>Ag</sub> +Frb+Sp <sub>Fe</sub> ; Py <sub>As</sub> III	
77.02	—	7.01	11.2	(5.81)	100.04	$Ag_{1.71}S_{0.84}Se_{0.21}$	»	
<b>Акантит-II (каймы, прожилки)</b>								
80.95	—	2.37	13.65	(1.42) [1.89]	100.28	$Ag_{1.87}S_{1.06}Se_{0.07}$	Gn <sub>Se</sub> +Sp <sub>Fe</sub> ; Py <sub>As</sub> III	
82.96	—	0.98	13.24	[2.04]	99.22	$Ag_{1.91}S_{1.02}Se_{0.03}$	Gn+Ptl; PyIV	
<b>Ютенбогартит</b>								
43.91	48.96	0.85	6.19	—	99.91	$Ag_{3.1}Au_{1.52}S_{1.31}Se_{0.07}$	PyII	
37.69	57.35	0.92	3.00	—	98.97	$Ag_{3.85}Au_{1.38}S_{0.68}Se_{0.08}$	»	
41.19	49.68	2.01	5.49	0.77	99.15	$Ag_{3.14}Au_{1.43}S_{1.17}Se_{0.17}(Fe_{0.09})$	Py <sub>As</sub> III	
45.47	47.3	1.63	6.03	0.5	100.93	$Ag_{2.97}Au_{1.56}S_{1.27}Se_{0.14}(Fe_{0.06})$	»	
44.52	46.51	1.86	5.64	0.55	99.08	$Ag_{2.99}Au_{1.57}S_{1.22}Se_{0.16}(Fe_{0.07})$	»	
45.59	49.15	0.83	6.87	—	102.44	$Ag_3Au_{1.52}S_{1.4}Se_{0.07}$	Frb <sub>Fe</sub> +Pbz <sub>Se</sub> +Sp <sub>Fe</sub> ; Py <sub>As</sub> III	
42.7	51.28	1.22	5.42	—	102.25	$Ag_{3.25}Au_{1.48}S_{1.16}Se_{0.11}$	»	
46.62	48.01	1.11	6.71	—	102.45	$Ag_{2.95}Au_{1.57}S_{1.39}Se_{0.09}$	»	
51.49	42.23	—	5.92	—	99.64	$Ag_{2.8}Au_{1.87}S_{1.32}$	PyII/Py <sub>As</sub> III	
<b>Петровскит</b>								
34.57	58.61	2.33	5.05	0	100.57	$Ag_{1.2}Au_{1.1}S_{0.59}Se_{0.1}$	Gn; PyII	
34.54	58.07	2.23	5.74	0	100.59	$Ag_{1.2}Au_{1.1}S_{0.65}Se_{0.1}$	»	
Ag	Se	S	Fe	Pb	Te	Сумма	Формула	Минеральная ассоциация
<b>Науманнит</b>								
75.21	24.14	0.99	0.61	—	—	100.94	$Ag_{2.02}S_{0.09}Se_{0.89}$	Gn <sub>Se</sub> ; Ac <sub>Se</sub> ; Py <sub>As</sub> III
72.42	24.13	0.24	0.76	—	2.01	99.56	$Ag_{1.99}Fe_{0.04}S_{0.02}Se_{0.9}Te_{0.05}$	Pbz <sub>Se</sub> +Py <sub>As</sub> III
75.91	18.85	2.76	1.03	—	1.4	99.95	$Ag_2Fe_{0.05}S_{0.24}Se_{0.67}Te_{0.03}$	Py <sub>As</sub> III
78.86	17.69	2.99	—	—	—	99.54	$Ag_{2.09}S_{0.27}Se_{0.64}$	»
78.05	18.12	3.11	—	—	—	99.27	$Ag_{1.97}S_{0.28}Se_{0.66}$	»
74.74	24.24	0.18	—	—	1.93	100.09	$Ag_{2.03}S_{0.02}Se_{0.91}Te_{0.04}$	Pbz <sub>Se</sub> +Gn <sub>Se</sub> +Sp <sub>Fe</sub> +Ac <sub>Se</sub> ; Q

ходима фугитивность серы  $\sim 10^{-11}$  и температура 274—258 °С. Ассоциация электрума с галенитом в пирите и кварце, а также с халькопиритом и сфалеритом характеризуются сходными стабильными областями. При температуре 200 °С для области устойчивости типичен диапазон значений  $\lg f_{S_2} = -14... -11$  и  $\lg f_{Se_2} \leq -16... -12$ , а при 100 °С  $\lg f_{S_2} = -21... -15$  и  $\lg f_{Se_2} \leq -24... -17$  (см. рис. 10, а—з).

Таблица 5. Результаты термо- и криометрических исследований индивидуальных двухфазовых газо-жидких флюидных включений в кварце разных минеральных ассоциаций участка Тихий

Минеральная ассоциация	Температуры фазовых переходов, °С			Расчетные показатели	
	$T_{\text{гом.}}$	$T_{\text{эвт.}}$	$T_{\text{пл. льда}}$	С солей, мас. % экв. NaCl	Плотность флюида, г/см <sup>3</sup>
Кварц-каолинит-адуляр-гидрослюдистая	230	-28	-5.1	7.9	0.89
	225	-30	-1.6	2.7	0.86
	213—210	-27	-3.7...-4.4	6.0—7.0	0.9
	181—168	-20...-25	-4.8...-6	7.5—9.2	0.96
Кварц-карбонат-гидрослюдистая	151—105	-20...-28	-3.1...-5.4	5.1—8.4	0.97—1.01
Карбонат-фрейбергит-акантитовая с самородным серебром	181	-20	-1.7...3.1	2.9—5.1	0.93—0.94
	160—145	-30	-1.7...-2.4	2.9—4.02	0.93—0.94
	140—113	-28...-21	-0.5...-3.9	0.8—6.3	0.95—0.99

Примечание. Каждая строчка характеризует группу включений (не менее 3) с близкими  $PTX$ -параметрами, присутствующих в одном или нескольких образцах.

Сульфиды и селениды серебра относят к минералам-индикаторам температуры [Roy et al., 1959]. Акантиту и науманниту свойственны фазовые переходы (ф.п.) при температуре 133 и 177 °С соответственно. Минимальные  $T$  фазовых переходов установлены для сульфоселенидов серебра  $\text{Ag}_2\text{S}_x\text{Se}_{1-x}$  вблизи состава  $x \approx 0.5$ , т. е.  $\text{Ag}_2\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$  ( $=\text{Ag}_4\text{SSe}$ ) ( $\sim 70$  °С) [Vassilev, Ivanova, 2003; Palyanova et al., 2014]. Для Au-Ag сульфидов также характерны фазовые переходы, однако они происходят при более высоких температурах, чем для сульфоселенидов серебра. Отсутствие параморфоз свидетельствует о температурах образования петровскита и ютенбогаардитита ниже температур их фазовых переходов, т. е. 307 и 183 °С соответственно [Barton, 1980].

Ранее на примере месторождения Роговик были показаны возможности использования составов Se-акантита и S-науманнита как для оценки температуры, так и фугитивностей серы и селена [Журавкова и др., 2015]. Исследование химического состава акантита и науманнита участка Тихий показало широкие вариации серы и селена (см. табл. 4). Составы акантита-I в пересчете на формульные охватывают интервал от  $\text{Ag}_{1.91}\text{Fe}_{0.04}\text{S}_{0.82}\text{Se}_{0.23}$  до  $\text{Ag}_{1.93}\text{S}_{0.58}\text{Se}_{0.48}$ , акантита-II — от  $\text{Ag}_2\text{S}$  до  $\text{Ag}_{1.87}\text{S}_{1.06}\text{Se}_{0.07}$ , а науманнита —  $\text{Ag}_{2.03}\text{Se}_{0.91}\text{S}_{0.02}\text{Te}_{0.04}$  —  $\text{Ag}_{1.97}\text{Se}_{0.66}\text{S}_{0.27}$ , что, согласно данным фазовой диаграммы из [Paly-

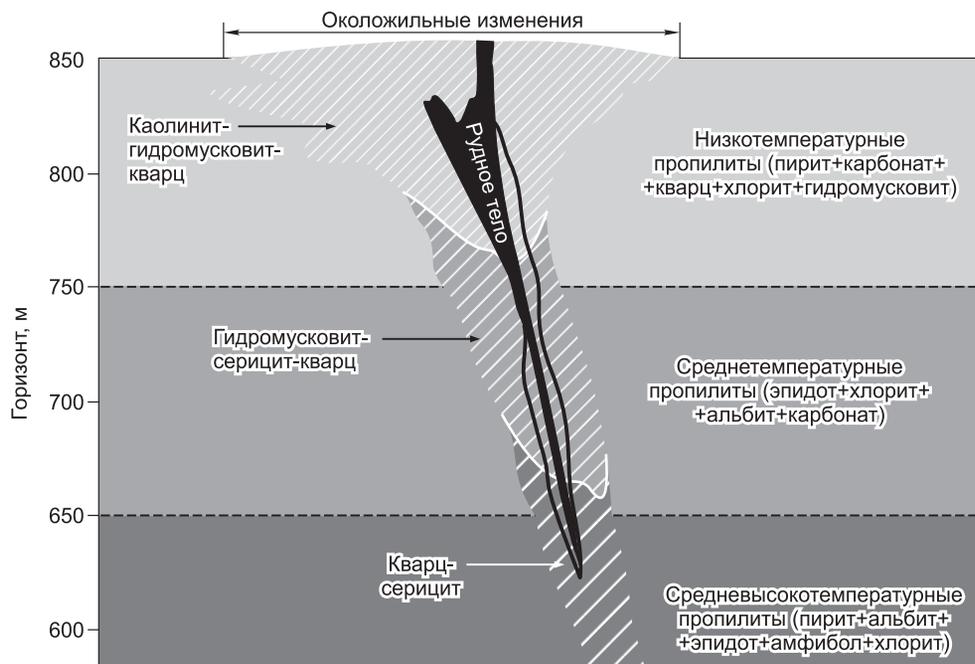
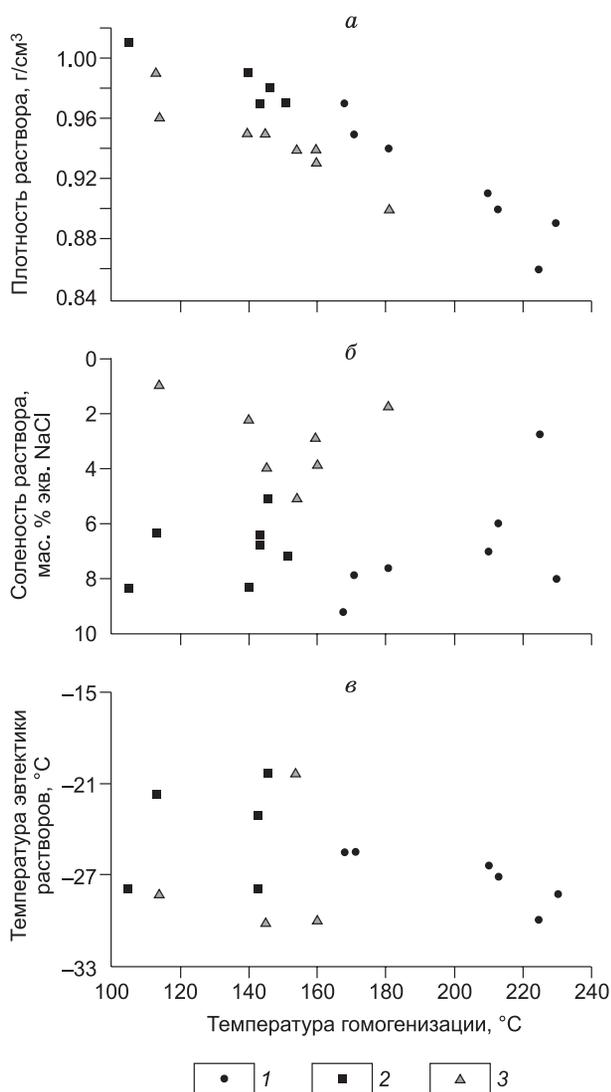


Рис. 8. Метасоматическая колонка участка Тихий.



**Рис. 9. Диаграммы:**

*a* — плотность раствора — температура гомогенизации, *б* — соленость раствора — температура гомогенизации, *в* — температуры эвтектики растворов — температура гомогенизации. 1—3 — первая, вторая, третья группа ФВ соответственно.

anova et al., 2014; Seryotkin et al., 2015], соответствует температурам 120—90, 160—75 и 110—70 °C. Эти оценочные температурные интервалы хорошо согласуются с результатами термобарогеохимических исследований ФВ.

На рис. 10, *a*, *б* приведены зависимости фугитивностей серы и селена от температуры для минеральных равновесий с участием электрума состава  $Ag_{0.75}Au_{0.25}$  (380 ‰) и  $Ag_{0.5}Au_{0.5}$  (650 ‰), а также сульфидов и селенидов золота и серебра. Наличие акантита, ютенбогаардита и петровскаита в изучаемых рудах позволяет выделить область их устойчивости. Акантит при 100 °C устойчив при  $\lg f_{S_2} \geq -21$ , а с увеличением температуры до 200 °C требуются более высокие фугитивности серы  $\lg f_{S_2} \geq -15$ . Формирование Au-Ag сульфидов происходит при более высоких значениях фугитивности серы, чем требуется для появления сульфида серебра. При 100 °C нижней границе появления ютенбогаардита с участием  $Ag_{0.75}Au_{0.25}$  соответствует значение  $\lg f_{S_2} \geq -20$ , а для петровскаита при сульфидизации  $Ag_{0.5}Au_{0.5}$ :  $\lg f_{S_2} \geq -17$ , при 200 °C значения  $\lg f_{S_2}$  повышаются до -14 и -12 соответственно. Верхняя граница устойчивости ютенбогаардита при 100 °C характеризуется значениями  $\lg f_{S_2} \geq -13$ , а при 200 °C  $\lg f_{S_2} \geq -8$ , что соответствует его переходу в петровскаит по реакции с участием золота. Однако реакции сульфидизации самородного золота с участием фаз промежуточного состава  $Ag_xAu_{1-x}$  более

реальны для природных процессов, чем реакции с чистым золотом [Palyanova et al., 2014]. Присутствие Se-акантита в ассоциации с Au-Ag сульфидами позволяет оценить максимальное значение  $\lg f_{Se_2}$ , при котором образуются данные минеральные ассоциации. Se-акантит-I (см. табл. 4) при 100 °C устойчив в диапазоне  $\lg f_{Se_2}$  от -27 до -19, при 200 °C  $\lg f_{Se_2}$  от -21 до -15.

В системе Au—Ag—S—Se, кроме выше обсуждаемых халькогенидов, известны также селенид золота ( $AuSe$ ) и фишессерит ( $Ag_3AuSe_2$ ). Селенид золота устойчив при значениях  $\lg f_{Se_2} = -19 \dots -6$  в диапазоне температур 25—300 °C. Граница устойчивости фишессерита, так же как и для большинства минералов, характеризуется положительным наклоном, т. е. при понижении температуры от 300 до 100 °C уменьшаются значения фугитивности селена  $\lg f_{Se_2}$  от -14 до -24. Однако ни фишессерит, ни фаза состава  $AuSe$  не были установлены в рудах исследуемого объекта, поэтому фугитивности серы и селена были более низкими, чем для равновесий с их участием. При построении диаграмм использованы модельные составы ряда ютенбогаардит—фишессерит  $Ag_3AuS_2$ ,  $Ag_3AuS_{1.9}Se_{0.1}$  и  $Ag_3AuS_{1.8}Se_{0.2}$ , близкие к полученным составам минералов изучаемого объекта, и  $Ag_3AuSe_2$  (см. рис. 10, *в*, *з*).

Науманнит характеризуется наиболее низкими значениями фугитивности селена (см. рис. 10, *б*): при 100 °C  $\lg f_{Se_2} \geq -26.5$ , при 300 °C  $\lg f_{Se_2} \geq -19$ . Фазы твердого раствора науманнитового ряда  $Ag_{1.97}S_{0.28}Se_{0.66}—Ag_{1.99}Fe_{0.04}S_{0.02}Se_{0.9}$  находятся в тесном сростании с Se-галенитом и As-пиритом. Формирование данной ассоциации при  $T = 200$  °C ограничено линиями устойчивости As-пирита ( $\lg f_{S_2} = -14 \dots -9$ ), твердого раствора науманнитового ряда указанного состава ( $\lg f_{Se_2} = -18 \dots -14$ ) и Se-галенита ( $\lg f_{Se_2} = -18 \dots -15$ ). На гипергенной стадии оценка фугитивностей селена выполнена по ассоциации  $Ag/Ag_2Se$ : при 25 °C  $\lg f_{Se_2} = -35$ . Таким образом, по мере снижения температуры рудообразования фугитивность селена уменьшалась от -14 при 200 °C до -35 при 25 °C.

Минимальные значения  $\lg f_{\text{O}_2}$  оценены по пирит-пирротин-магнетитовому буферу и охватывают интервал от  $-52$  при температурах  $200\text{ }^\circ\text{C}$  до  $-65$  при  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , максимальные — по минеральным ассоциациям  $\text{PbS/PbSO}_4$ ,  $\text{FeS}_2/(\text{FeOOH})$ ,  $\text{PbO/PbO}_2$ ,  $\text{Ag/Ag}_2\text{O}$  при  $100\text{ }^\circ\text{C}$   $\lg f_{\text{O}_2} > -47$  (рис. 11, а, б). Верхней границей существования изучаемых минеральных ассоциаций является линия распада  $\text{H}_2\text{O}$ , что соответствует значению  $\lg f_{\text{O}_2} = 0$ .

**рН рудообразующих растворов.** Околожильные изменения рудовмещающих пород участка Тихий представлены кварцем, каолинитом, гидрослюдами, а также низкотемпературными пропилитами (пирит + карбонат + кварц + хлорит + гидромусковит), сменяющимися с глубиной гидромусковитом, серицитом и кварцем и средне- и высокотемпературными пропилитами, содержащими эпидот + хлорит + альбит + карбонат и пирит + альбит + эпидот + амфибол + хлорит (см. рис. 8). Согласно данным [Жариков, Русинов, 1998], в соответствии с типом метасоматических изменений рудовмещающих пород, по-видимому, рН рудообразующих растворов варьирует в интервале от 2.0 до 7.5: значения рН = 5.0—7.5 характерны для зон с пропиловым изменением пород, а 2.0—7.5 для более приповерхностных зон, содержащих гипергенные минералы.

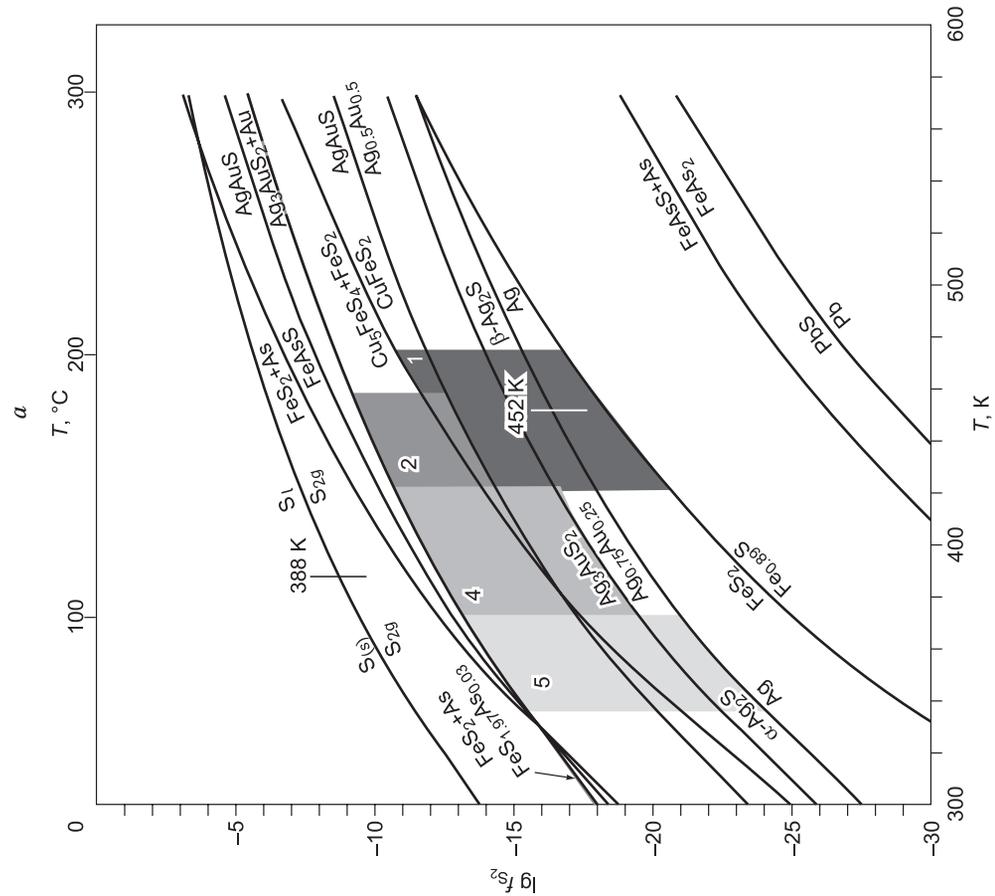
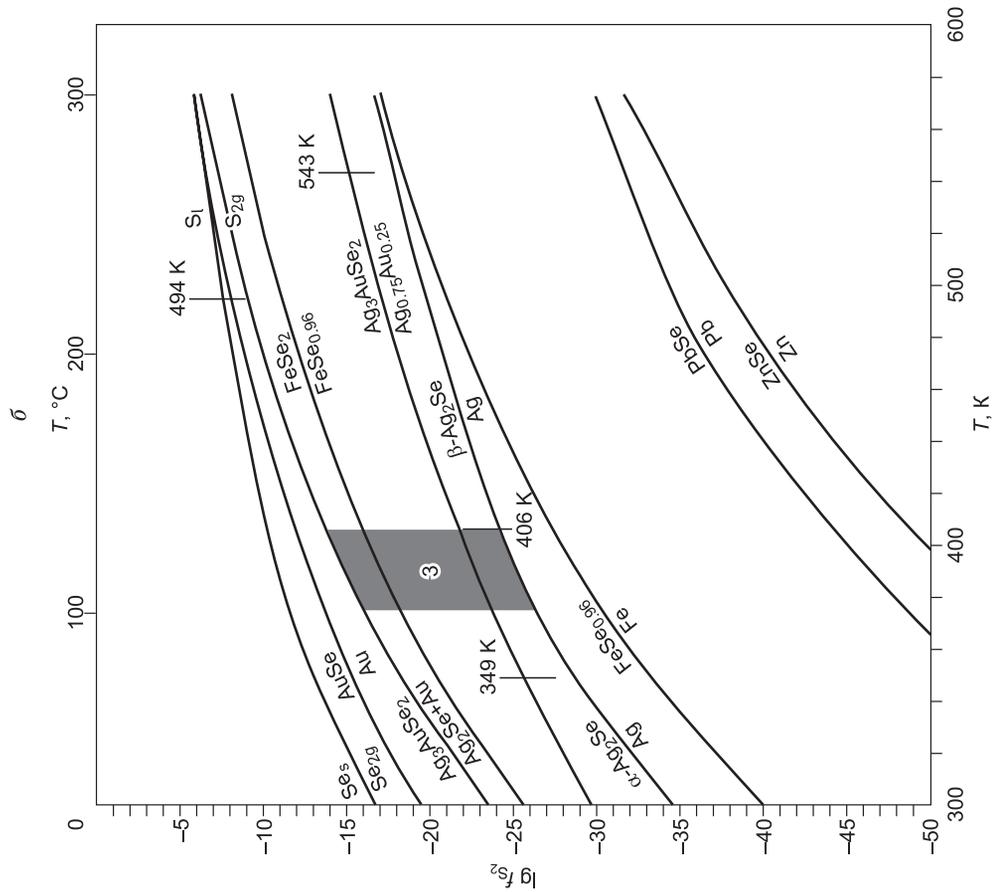
## ОБСУЖДЕНИЕ

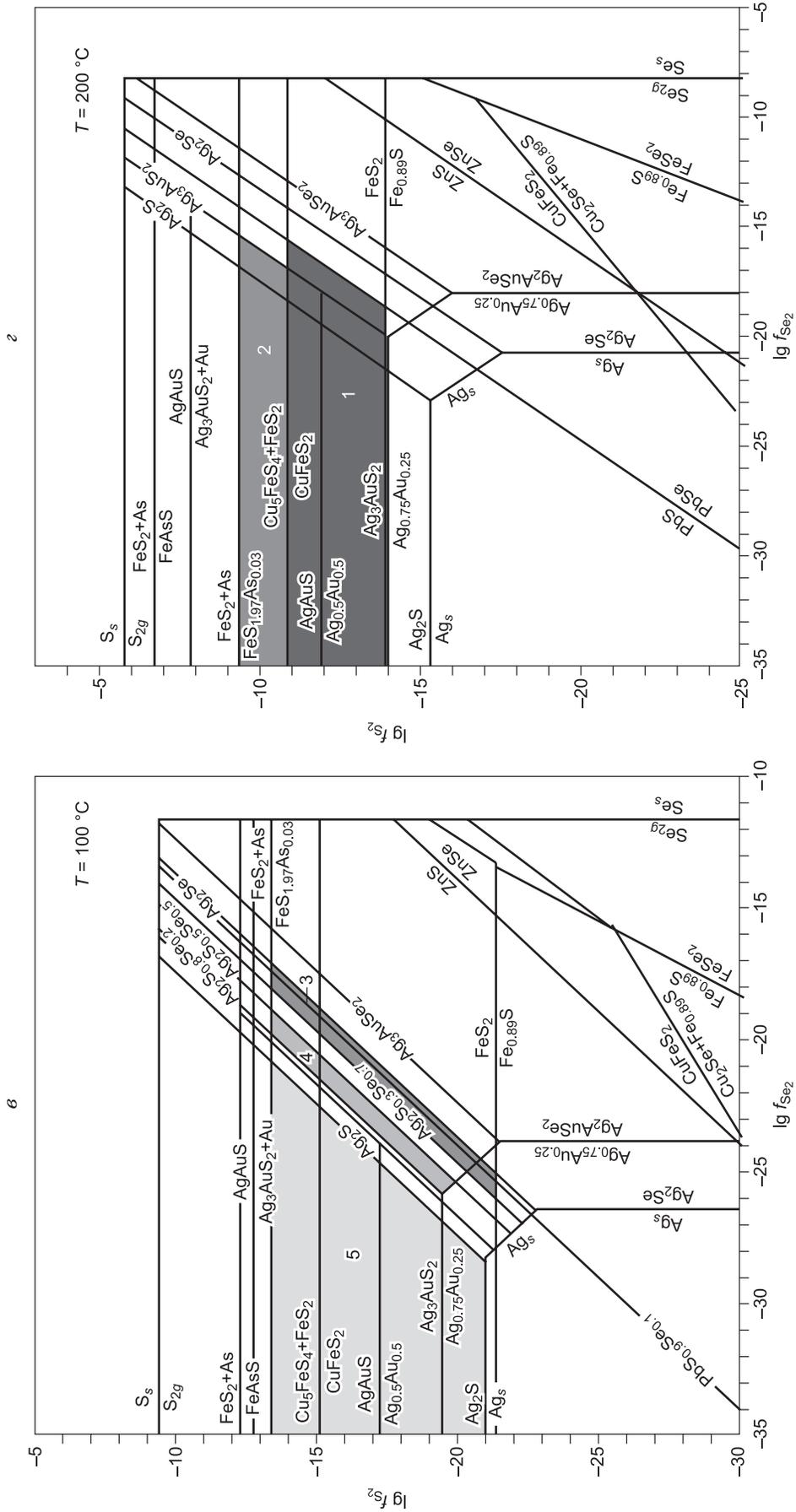
Рудный участок Тихий и рядом расположенное месторождение Энгтери [Обушков и др., 2010] характеризуются особенностями, такими как преобладание пирита среди сульфидов и присутствие самородного золота в виде вкрапленности в пирите и кварце. Основным рудным минералом многих золоторудных месторождений является высокопробное золото, электрум или кюстелит [Петровская и др., 1976; Boyle, 1979; Zhou et al., 2004; Pal'yanova, 2008; Liang, Hoshino, 2015]. В рудах участка Тихий наряду с электрумом в значительных количествах установлены халькогениды и другие минералы золота и серебра — Се-акантит, Се-ютенбогаардтит, Се-петровскаит, S-науманнит, сульфосоли серебра, Аг-блеклые руды, редко присутствуют пеццит, теллуруканфильдит и ленаит. Халькогениды благородных металлов сосредоточены преимущественно в пирите в отличие от электрума, значительная часть которого расположена в межзерновом пространстве кварца. Идиоморфные кристаллы кубического пирита (без примесей мышьяка) типичны для раннего пирита без микровключений. Au- и Ag-содержащие пириты гипидиоморфны — некоторые грани кубических кристаллов частично сохраняют свой облик (см. рис. 4, в, г) либо все поверхности граней пиритов неровные и имеют признаки растворения (см. рис. 4, д, е).

Одной из особенностей пиритов исследуемого объекта является округлая форма одно- и двухфазных микровключений рудных минералов и ксеноморфная — многофазных микровключений. Как было установлено, округлая форма зерен характерна для однофазных микровключений — электрума, ютенбогаардтита, петровскаита, галенита и сфалерита или для двухфазных микровключений галенита или сфалерита с электрумом или Au-Ag сульфидами. В отличие от золоторудных месторождений, таких как Улахан, Юное, Купол, Конечное, Дорожное [Савва, Пальянова, 2007; Пальянова, Савва, 2009; Савва и др., 2010; 2012; Проскурнин и др., 2011; Palyanova et al., 2014; Savva et al., 2014], где авторами были установлены ютенбогаардтит и(или) петровскаит в сростании с самородным золотом или в виде характерных кайм по самородному золоту разной пробности, на Тихом подобные сростания не обнаружены. По-видимому, образование ютенбогаардтита и(или) петровскаита могло происходить при кристаллизации из гидротермального раствора при его смешении с метеорными водами и соответствующем понижении температуры в окислительной обстановке [Савва и др., 2010].

Образование сферических скоплений халцедона, а также колломорфных полос (см. рис. 2, б), вероятно, имело место на ранних стадиях из коллоидных растворов в условиях нестабильного температурного режима. Установлено, что зарождение коллоидных частиц кремнезема происходит при гетерогенной нуклеации из пересыщенных растворов в отношении  $\text{SiO}_2$  вследствие скачкообразного изменения физико-химических условий, например, вскипания флюида, которое сопровождается быстрым удалением летучих компонентов, увеличением рН и охлаждением [Fournier, 1985; Плотинская, Коваленкер, 2006; Алексеев, Медведева, 2008; Dolejš, Wagner, 2008]. Как показали результаты термобарогеохимических исследований, флюидные включения в светло-сером халцедоне едва различимы, и он насыщен тонкодисперсным рудным веществом. Для среднекристаллического кварца-II сульфидно-карбонат-кварцевой стадии характерны преимущественно газово-жидкие, редко наполненные только жидкостью, относительно крупные флюидные включения, имеющие удлиненную или округлую форму [Колова и др., 2015]. Пириты, образовавшиеся в этой ассоциации, по-видимому, также содержали аналогичные включения.

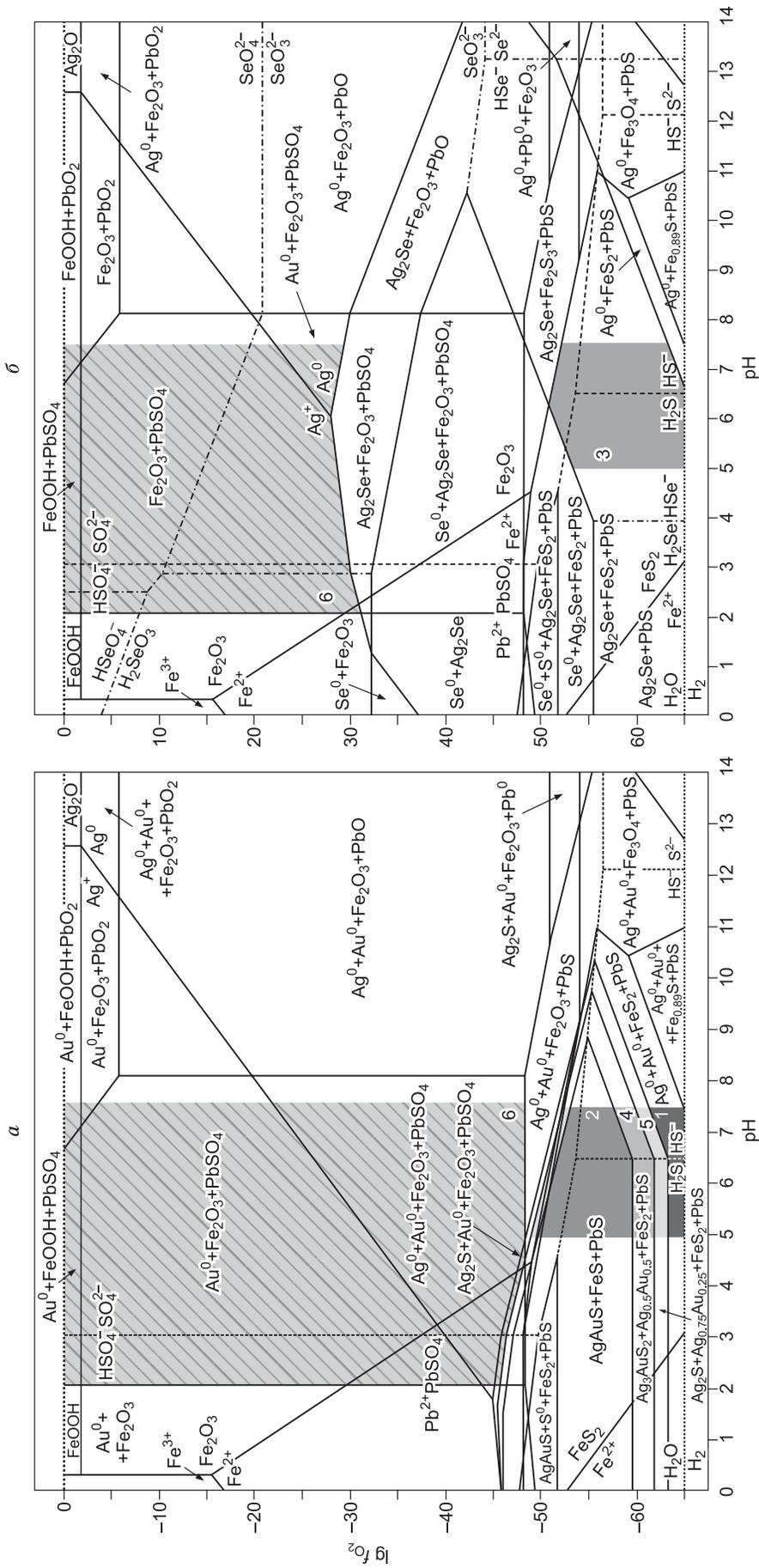
В ряде работ, посвященных исследованию текстурных особенностей агрегатов пирита [Large et al., 2007; 2009; Cook et al., 2009; Zhao et al., 2011; Agangi et al., 2013; Zhang et al., 2014; Калинин и др., 2015], были выявлены массивная, брекчиевая, перекристаллизационная, катаклазированная, фрамбои-





**Рис. 10. Диаграммы зависимости фугитивностей серы (а) и селена (б) от температуры:**

а, б — вертикальными линиями показаны температуры фазовых переходов. Диаграммы  $\lg f_{S_2} - \lg f_{Se_2}$  и поля устойчивости сульфидов и селенидов при температурах 100 (а) и 200 °С (б). Здесь и далее на рис. 11: поле 1 — электрум устойчив с галенитом, пиритом или As-пиритом, халькопиритом и сфалеритом; 2 — петровскит устойчив с As-пиритом; 3 — устойчива минеральная ассоциация сульфоселенидов серебра науманнитового ряда ( $-Ag_2S_{0.3}Se_{0.7} - Ag_2Se$ ) с Se-галенитом и As-пиритом; 4 — устойчивы сульфоселениды серебра акантитового ряда ( $-Ag_2S_{0.8}Sc_{0.2} - Ag_2S_{0.5}Sc_{0.5}$ ) с галенитом, ютенбогардлитом и As-пиритом; 5 — устойчивы акантит и пирит.



дальная и пористая текстуры. Изучение пирита на Тихом показало наличие массивной (см. рис. 4, *a*), зональной (см. рис. 5, *a*) и катаклазированной (см. рис. 4, *d*, *e*), а также пористой текстур (рис. 4, *b—e*; 5, *a*; 6, *a*). Округлая форма зерен одно- и двухфазных микровключений (см. рис. 4, *b—d*) позволяет предположить, что отложение минералов золота и серебра происходило в порах или на стенках пустот в пирите.

Ю.К. Воробьев [1990] рассматривал механизм образования микровключений округлой формы в пирите как результат самоочистки растущего кристалла, при этом такая форма является наиболее энергетически выгодной. Пирит по температуре кристаллизации опережает другие рудные минералы, а резкоградиентные условия, типичные для эпитептермального рудообразования, способствуют захвату примесей растущим кристаллом. Образование округлых микровключений в пирите могло происходить и при его формировании за счет пирротина и жидкой серы. Авторы работы [Picot, Marcoux, 1987], объясняя генезис Au- и Ag-содержащего пирита, предположили, что благородные металлы были первоначально сосредоточены в пирротине в невидимой форме (в концентрациях до 0.003 мас. %), а позже выделялись в виде самостоятельных фаз во время изменения пирротина в пирит-марказит. Переход пирротина в пирит и в обратную сторону для пород верхоянского комплекса, которые подстилают рудовмещающие вулканиты, описаны в [Ворошин и др., 1993; Тюкова, Ворошин, 2007].

По данным фазовой диаграммы Fe—S [Waldner, Pelton, 2005; Wang, Salveson, 2005], в области составов, где мольные соотношения S/Fe > 2, существует большая область устойчивости пирита с жидкой серой — 95(113)—743 °C (*T* плавления орторомбической серы 95 °C, моноклинной 113 °C). Низкими температурами плавления характеризуется и селен — 220 °C. Согласно диаграммам  $\lg f_{O_2}$ —pH, сера и селен устойчивы вместе с акантитом и науманнитом в области слабокислых растворов при высоких и умеренных концентрациях H<sub>2</sub>S и H<sub>2</sub>Se [Журавкова и др., 2015]. Жидкая сера, как и жидкий селен, обладают повышенной реакционной способностью [Мальшев, 2004] и при наличии в рудообразующей системе золота и серебра могли бы вступать во взаимодействие, например, с ранее сформированным самородным золотом.

Границы некоторых метакристаллов пирита имеют неровный, извилистый характер, что типично для структур метасоматического замещения или при метаморфизме. Растворение и рекристаллизация пирита, содержащего невидимое золото и серебро, во время метаморфизма при миграции гидротермальных флюидов, могут быть одним из возможных сценариев образования микровключений минералов золота и серебра в более поздних пиритах [Tibane, 2013]. Минеральные микровключения, локализующиеся в периферической зоне пирита, обогащенной мышьяком (см. рис. 6, *a*), могли быть результатом отгонки скоплений примесных компонентов за счет твердофазной диффузии при термометаморфизме самого пирита [Воробьев, 1990].

Неоднородная внутренняя структура электрума, широкие вариации пробности (от 450 до 680 %), наличие в краевых частях и в межзерновом пространстве микровключений других минералов отражают ступенчатое охлаждение растворов или перераспределение вещества при термометаморфизме, что подтверждается присутствием теллуруканфильдита (Ag<sub>8</sub>SnTe<sub>2</sub>S<sub>4</sub>) с примесями железа, золота (до 4.1 мас. %) и селена (до 1.2 мас. %).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В пиритах участка Тихий наряду с электрумом (450—680 %) присутствуют Au-Ag халькогениды (акантит, науманнит, ютенбогаардит, петровскаит, петцит), а также фрейбергит, аргентотетраэдрит-теннантит, селенополибазит-селеностефанит, теллуруканфильдит и ленаит. Наличие микровключений рудных минералов округлой формы и присутствие крупных пор в пиритах позволяет предположить как участие газовой фазы при вскипании флюида, так и захват пиритом большого количества примесей в резко градиентных условиях его кристаллизации.

По данным термобарогеохимических исследований выявлено, что формирование рудного участка Тихий проходило в интервале температур 230—105 °C при вскипании гидротермальных среднеконцентрированных натрий-хлоридных растворов, разбавляемых предположительно метеорными водами. На основании результатов термодинамических расчетов образование Ag-Au-S-Se минерализации происходило в условиях снижения температуры, фугитивностей серы ( $\lg f_{S_2} = -22...-9$ ) и селена ( $\lg f_{Se_2} = -27...-14$ ), а также изменения восстановительной обстановки на окислительную из слабокислых—ближайших растворов.

Авторы благодарят к.г.-м.н. Н.С. Карманова и М.В. Хлестова (ИГМ СО РАН) за микрорентгено-спектральное определение состава минералов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 14-05-00504) и РНФ (проект № 14-17-00170).

## ЛИТЕРАТУРА

**Алексеев В.А., Медведева Л.С.** Кинетика и механизм осаждения кремнезема из гидротермальных растворов // Физико-химические и петрофизические исследования в науках о земле. Материалы Девятой международной конференции. М., ГЕОХИ РАН, 2008, т. 7, с. 18—23, <http://www.brk.adm.yar.ru/txt/retroconf2008.pdf>.

**Борисенко А.С.** Изучение солевого состава газово-жидких включений в минералах методом криометрии // Геология и геофизика, 1977 (8), с. 16—27.

**Вилор Н.В., Казьмин Л.А., Павлова Л.А.** Термодинамическое моделирование минералообразования на золоторудных месторождениях (система Fe—As—S—Na—Cl—H<sub>2</sub>O) // Вестн. СВНЦ ДВО РАН, 2011, № 4, с. 52—64.

**Воробьев Ю.К.** Закономерности роста и эволюции кристаллов минералов. М., Наука, 1990, 184 с.

**Ворошин С.В., Акинин В.В., Махоркина Т.И.** Преобразование пирита в пирротин при метаморфизме терригенных пород верхоянского комплекса (Северо-Восток России): приложение к генезису золоторудных месторождений // ДАН, 1993, т. 330, № 6, с. 733—735.

**Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л.** Растворы, минералы, равновесия. М., Мир, 1968, 368 с.

**Ермаков Н.П., Долгов Ю.А.** Термобарогеохимия. М., Недра, 1979, 271 с.

**Жариков В.А., Русинов В.Л.** Метасоматизм и метасоматические породы. М., Научный мир, 1998, 492 с.

**Журавкова Т.В., Пальянова Г.А., Кравцова Р.Г.** Физико-химические условия образования сульфоселенидов серебра на месторождении Роговик (северо-восток России) // Геология рудных месторождений, 2015, т. 57, № 4, с. 351—362.

**Золоторудные месторождения России** / Ред. М.М. Константинов. М., Акварель, 2010, 350 с.

**Калинин Ю.А., Наумов Е.А., Борисенко А.С., Ковалев К.Р., Антропова А.И.** Пространственно-временные и генетические соотношения золоторудной и сурьмяной минерализации на золотосульфидных месторождениях Обь-Зайсанской складчатой зоны // Геология рудных месторождений, 2015, т. 57, № 3, с. 179—194.

**Калюжный В.А.** Основы учения о минералообразующих флюидах. Киев, Наук. думка, 1982, 240 с.

**Колова Е.Е., Волков А.В., Прокофьев В.Ю., Савва Н.Е., Али А.А., Сидоров А.А.** Особенности рудообразующего флюида Au-Ag эпitherмального месторождения Тихое (Северо-Восток России) // ДАН, 2015, т. 463, № 5, с. 1—5.

**Коробейников А.Ф., Нарсеев В.А., Пшеничкин А.Я., Ревякин П.С., Арифлулов Ч.Х.** Пириты золоторудных месторождений (свойства, зональность, практическое применение). М., ЦНИГРИ, 1993, 213 с.

**Кравцова Р.Г., Макшаков А.С., Павлова Л.А.** Минералогия и состав, закономерности распределения и особенности формирования рудной минерализации золото-серебряного месторождения Роговик (Северо-Восток России) // Геология и геофизика, 2015, т. 56 (10), с. 1739—1759.

**Кужугет Р.В., Зайков В.В., Лебедев В.И., Монгуш А.А.** Золоторудная минерализация Хаак-Саирского золото-кварцевого рудопроявления в листовитках (Западная Тува) // Геология и геофизика, 2015, т. 56 (9), с. 1693—1712.

**Мальшев А.И.** Сера в магматическом рудообразовании. Екатеринбург, ИГГ УрО РАН, 2004, 189 с.

**Мельников Ф.П., Прокофьев В.Ю., Шатагин Н.Н.** Термобарогеохимия. М., Акад. проект, 2008, 222 с.

**Молошаг В.П.** Использование состава минералов для оценки физико-химических условий образования колчеданных руд Урала // Литосфера, 2009, № 2, с. 28—40.

**Некрасов И.Я.** Геохимия, минералогия и генезис золоторудных месторождений. М., Наука, 1991, 302 с.

**Обушков А.В., Стружков С.Ф., Наталенко М.В., Рыжов О.Б., Кряжев С.Г., Радченко Ю.И.** Геологическое строение и минералогия руд скрытого золото-серебряного оруденения месторождения Энгтери (Магаданская обл.) // Геология рудных месторождений, 2010, т. 52, № 6, с. 512—533.

**Пальянова Г.А., Савва Н.Е.** Особенности генезиса сульфидов золота и серебра месторождения Юное (Магаданская область, Россия) // Геология и геофизика, 2009, т. 50 (7), с. 759—777.

**Пальянова Г.А., Савва Н.Е., Округин В.М.** Генезис золото-серебряных сульфидов и селенидов месторождений Северо-Востока России // Тезисы докладов II Международного горно-геологического форума «Золото Северного обрамления Пацифика», 3—5 сентября 2011 г., г. Магадан. Магадан, СВКНИИ ДВО РАН, 2011, с. 33—35.

**Пальянова Г.А., Кох К.А., Серёткин Ю.В.** Сульфидные и самородные формы золота серебра в системе Fe—Au—Ag—S (экспериментальные данные) // Геология и геофизика, 2012, т. 53 (4), с. 450—460.

**Пальянова Г.А., Кравцова Р.Г., Журавкова Т.В.** Твердые растворы  $Ag_2(S, Se)$  в рудах золото-серебряного месторождения Роговик (северо-восток России) // Геология и геофизика, 2015, т. 56 (12), с. 2198—2211.

**Петровская Н.В., Сафонов Ю.Г., Шер С.Д.** Формации золоторудных месторождений // Рудные формации эндогенных месторождений. Т. 2. Формации эндогенных месторождений золота, колчеданов, свинца, цинка и ртути. М., Наука, 1976, с. 3—110.

**Плотинская О.Ю., Коваленкер В.А.** Коллоидные системы как концентраторы золота в эпитеpmальных условиях // Геология, полезные ископаемые и геоэкология северо-запада России. Материалы XVII Молодежной научной конференции, посвященной памяти К.О. Кратца. Петрозаводск, КарНЦ РАН, 2006, с. 172—175.

**Плотинская О.Ю., Грознова Е.О., Коваленкер В.А., Новоселов К.А., Зелтманн Р.** Минералогия и условия образования руд Березняковского рудного поля (Южный Урал, Россия) // Геология рудных месторождений, 2009, т. 51, № 5, с. 414—443.

**Прокофьев В.Ю., Али А.А., Волков А.В., Савва Н.Е., Колова Е.Е., Сидоров А.А.** Геохимические особенности рудообразующего флюида эпитеpmального Au-Ag месторождения Джульетта (Северо-Восток России) // ДАН, 2015, т. 460, № 3, с. 329—333.

**Проскурнин В.Ф., Пальянова Г.А., Карманов Н.С., Багаева А.А., Гавриш А.В., Петрушков Б.С.** Первая находка ютенбогардита на Таймыре (рудопроявление Конечное) // ДАН, 2011, т. 441, № 4, с. 527—531.

**Реддер Э.** Флюидные включения. М., Мир, 1987, 632 с.

**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 (рудопроявление Крутое, северо-восток России) // Вестн. СВНЦ ДВО РАН, 2010, № 1, с. 33—45.

**Савва Н.Е., Пальянова Г.А., Бянкин М.А.** К проблеме генезиса сульфидов и селенидов золота и серебра на месторождении Купол (Чукотка, Россия) // Геология и геофизика, 2012, т. 53 (5), с. 597—609.

**Серёткин Ю.В., Пальянова Г.А., Савва Н.Е.** Изоморфное замещение серы селеном и морфотропный переход в ряду  $Ag_3Au(Se, S)_2$  // Геология и геофизика, 2013, т. 54 (6), с. 841—848.

**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, 26—29 сентября 2010 г. Апатиты, Изд-во К & М, 2010, с. 149—170.

**Стружков С.Ф., Константинов М.М., Аристов В.В., Рыжов О.Б., Шергина Ю.П.** Новые данные по геологии и абсолютному возрасту месторождений золота и серебра Омсукчанского отрезка Охотско-Чукотского пояса // Колыма, 1994, № 9—10, с. 2—16.

**Тюкова Е.Э., Ворошин С.В.** Состав и парагенезисы арсенипирита в месторождениях и вмещающих породах Верхнеколымского региона (к интерпретации генезиса сульфидных ассоциаций). Магадан, СВКНИИ ДВО РАН, 2007, 107 с.

**Чареев Д.А., Ечмаева Е.А., Осадчий Е.Г.** Применение твердых электролитов  $\alpha-AgI$  и  $RbAg_4I_5$  для уточнения фазовых диаграмм и определения стандартных термодинамических функций соединений в серебросодержащих системах // Электрохимия, 2007, т. 43, № 6, с. 727—732.

**Agangi A., Hofmann A., Wohlgenuth-Ueberwasser C.C.** Pyrite zoning as a record of mineralization in the Ventersdorp Contact Reef, Witwatersrand Basin, South Africa // Econ. Geol., 2013, v. 108, p. 1243—1272.

**Barton M.D.** The Ag—Au—S system // Econ. Geol., 1980, v. 75, p. 303—316.

**Bodnar R.J., Vityk M.O.** Interpretation of microthermometric data for  $H_2O-NaCl$  fluid inclusions // Fluid inclusions in minerals: methods and application. Short course of the Working Group (IMA) «Inclusions in minerals», Pontignano—Siena, 1—4 September 1994 / Eds. B. De Vivo, M.L. Frezzotti. Pontignano—Siena, Virginia Tech, 1994, p. 117—130.

**Boyle R.W.** The geochemistry of gold and its deposits. Canada Geol. Surv. Bull. 280, 1979, 584 p.

**Brown P.E.** FLINCOR; a microcomputer program for the reduction and investigation of fluid-inclusion data // Amer. Mineral., 1989, v. 74, № 11—12, p. 1390—1393.

**Cook N.J., Ciobanu C.L., Mao J.W.** Textural control on gold distribution in As-free pyrite from the Dongping, Huangtuliang and Hougou gold deposits, North China Craton, (Hebei Province, China) // Chem. Geol., 2009, v. 264, p. 101—121.

**Dolejš D., Wagner T.** Thermodynamic modeling of non-ideal mineral—fluid equilibria in the system Si—Al—Fe—Mg—Ca—Na—K—H—O—Cl at elevated temperatures and pressures: implications for hydrothermal mass transfer in granitic rocks // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2008, v. 72, № 2, p. 526—553.

**Evans A.M.** Ore geology and industrial minerals. 3rd ed. London, Blackwell, 1993, 403 p.

**Fournier R.O.** Silica minerals as indicators of conditions during gold deposition // *US Geol. Surv. Bull.*, 1985, v. 1646, p. 15—26.

**Gu X., Xie X., Lu A., Hoshino H., Huang J., Li J.** Tellurocanfieldite, IMA 2012-013. CNMNC Newsletter No. 13, June 2012, page 816 // *Mineral. Mag.*, 2012, v. 76, p. 807—817.

**Large R.R., Maslennikov V., Robert F., Danyushevsky L.V., Chang Z.S.** Multistage sedimentary and metamorphic origin of pyrite and gold in the giant Sukhoi Log deposit, Lena Gold Province, Russia // *Econ. Geol.*, 2007, v. 102, p. 1232—1267.

**Large R.R., Danyushevsky L., Hollit C., Maslennikov V., Meffre S., Gilbert S., Bull S., Scott R., Emsbo P., Thomas H.** 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.

**Liang Y., Hoshino K.** Thermodynamic calculations of  $Au_xAg_{1-x}$  — fluid equilibria and their applications for ore-forming conditions // *Appl. Geochem.*, 2015, v. 52, p. 109—117.

**Pal'yanova G.** Physicochemical modeling of the coupled behavior of gold and silver in hydrothermal processes: gold fineness, Au/Ag ratios and their possible implications // *Chem. Geol.*, 2008, v. 255, p. 399—413.

**Palyanova G., Karmanov N., Savva N.** Sulfidation of native gold // *Amer. Mineral.*, 2014, v. 99, p. 1095—1103.

**Picot P., Marcoux E.** Nouvelles donnees sur la metallogenie de l'or // *C. R. Acad. Sci. Paris*, 1987, v. 304, ser. II, p. 221—226.

**Roy R., Majumdar A.J., Hulbe C.W.** The  $Ag_2S$  and  $Ag_2Se$  transitions as geologic thermometers // *Econ. Geol.*, 1959, v. 54, p. 1278—1280.

**Savva N.E., Palyanova G.A., Kolova E.E.** Gold and silver minerals and conditions of their formation at the Dorozhnoye deposit (Magadan region, Russia) // *Nat. Resour.*, 2014, № 5, p. 478—495, <http://www.scirp.org/journal/nr> <http://dx.doi.org/10.4236/nr.2014.59044>.

**Seryotkin Yu.V., Palyanova G.A., Kokh K.A.** Sulfur—selenium isomorphous substitution and polymorphism in the  $Ag_2(Se,S)$  series // *J. Alloys and Compounds*, 2015, v. 639, № 5, p. 89—93.

**Simon G., Essene E.J.** Phase relations among selenides, sulfides, tellurides and oxides: I. Thermodynamic properties and calculated equilibria // *Econ. Geol.*, 1996, v. 91, p. 1183—1208.

**Tibane L.V.** The characterization of pyrite from the Ventersdorp contact Reef of the Kloof Gold Mine in the Witwatersrand Basin in South Africa, 2013, 182 p. <http://hdl.handle.net/2263/33191>.

**Vassilev V.S., Ivanova Z.G.** Reversible  $\alpha$ — $\beta$  phase transition in the narrow-gap semiconducting  $Ag_4SSe$  compound // *Bull. Chem. Technol. Macedonia*, 2003, v. 22, № 1, p. 21—24.

**Waldner P., Pelton A.D.** Thermodynamic modeling of the Fe—S system // *J. Phase Equilib. Diffus.*, 2005, v. 26, p. 23—38.

**Wang H., Salveson I.** A review on the mineral chemistry of the non-stoichiometric iron sulphide,  $Fe_{1-x}S$  ( $0 \leq x \leq 0.125$ ): polymorphs, phase relations and transitions, electronic and magnetic structures // *Phase Transitions*, 2005, v. 78, p. 547—567.

**Zhang J., Deng J., Chen H., Yang L., Cooke D., Danyushevsky L., Gong Q.** LA-ICP-MS trace element analysis of pyrite from the Chang'an gold deposit, Sanjiang region, China: Implication for ore-forming process // *Gondwana Res.*, 2014, v. 26, № 2, p. 557—575.

**Zhang Y.G., Frantz J.D.** Determination of the homogenization temperatures and densities of supercritical fluids in the system  $NaCl$ — $KCl$ — $CaCl_2$ — $H_2O$  using synthetic fluid inclusions // *Chem. Geol.*, 1987, v. 64, № 3, p. 335—350.

**Zhao H.X., Frimmel H.E., Jiang S.Y., Dai B.Z.** LA-ICP-MS trace element analysis of pyrite from the Xiaoqinling gold district, China: implications for ore genesis // *Ore Geol. Rev.*, 2011, v. 43, p. 142—153.

**Zhou J., Jago B., Martin C.** Establishing the process mineralogy of gold ores // *SGS Minerals Technical Bull.*, 2004, v. 03, p. 1—16.