

## **Au-Cu-Ag МИНЕРАЛИЗАЦИЯ РОДИНГИТОВ И НЕФРИТОИДОВ АГАРДАГСКОГО ГИПЕРБАЗИТОВОГО МАССИВА (Южная Тува, Россия)**

**Г.А. Пальянова<sup>1,2</sup>, В.В. Мурзин<sup>3</sup>, Т.В. Журавкова<sup>1,2</sup>, Д.А. Варламов<sup>4</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> Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого УрО РАН, 620075, Екатеринбург, Почтовый пер., 7, Россия

<sup>4</sup> Институт экспериментальной минералогии РАН, 142432, Московская обл., Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 4, Россия

Золотоносные альбит-амфибол-пироксеновые родингиты Агардагского гипербазитового массива (Южная Тува, Россия) приурочены к субширотной зоне дробления серпентинитов. На контакте родингитов и серпентинитов развита зона золотоносных нефритовидов. Для изучения Au-Cu-Ag минерализации серпентинитов, родингитов и нефритовидов были использованы оптическая и сканирующая электронная микроскопия, микрорентгеноспектральный, флуоресцентный, химический, ИСП-МС и рентгенографический фазовый анализы.

В серпентинитах присутствуют сульфиды меди — халькозин и дигенит и отсутствуют минералы золота и серебра. Медь входит также в виде примеси в антигорит, хромшпинелид, магнетит до 0.1—0.3 мас. %, паркерит до 1.2 мас. % и миллерит до 7.9 мас. %.

В родингитах выявлено большое разнообразие минералов группы самородного золота и меди: 1) купроаурид и тетрааурикуприд, без примесей и с примесями серебра от 0.1 до 1.2 мас. %; 2) электрум состава  $Ag_{0.50-0.49}Au_{0.50-0.51}$  (650—660 %) в сростаниях с AuCu, иногда в виде структур распада; 3) электрум состава  $Ag_{0.70-0.64}Au_{0.30-0.36}$  (440—510 %), содержащий включения AuCu и сульфидов меди (джирит, ярровит); 4) высокопробное золото (750—990 %) в виде прожилков в электруме; 5) самородная медь. Состав сульфидов меди варьирует от халькозина до ковеллина. Субмикронные включения гессита  $Ag_2Te$  обнаружены в халькозине.

В нефритовидах количество минералов меди, золота и серебра существенно меньше, чем в родингитах — присутствуют халькозин, электрум состава  $Ag_{0.64-0.63}Au_{0.36-0.37}$  (530—540 %), купроаурид и тетрааурикуприд. Среди гипергенных минералов установлены аурикузит, апачит, брошантит, высокопробное золото, самородная медь и куприт.

На основе текстурных особенностей и взаимоотношений минералов родингитов и нефритовидов определена последовательность минералообразования на Агардагском рудопоявлении. Обоснован механизм образования Au-Cu-Ag минерализации при участии  $CO_2$ -содержащих низкосернистых бесхлоридных Au-, Ag-носных щелочных флюидов в восстановительной обстановке.

*Au-содержащие родингиты и нефритовиды, Au-Cu интерметаллиды, Au-Cu-Ag твердые растворы, сульфиды меди, генезис, гипербазитовый массив Агардаг (Южная Тува, Россия)*

### **Au-Cu-Ag MINERALIZATION IN RODINGITES AND NEPHRITIDS OF THE AGARDAG ULTRAMAFIC MASSIF (southern Tuva, Russia)**

**G.A. Pal'yanova, V.V. Murzin, T.V. Zhuravkova, and D.A. Varlamov**

Gold-bearing albite-amphibole-pyroxene rodingites of the Agardag ultramafic massif (southern Tuva, Russia) are confined to the E-W striking serpentinite crush zone. A zone of gold-bearing nephritoids is localized at the contact of rodingites with serpentinites. Optical and scanning electron microscopy, electron probe microanalysis, and fluorescent, chemical, ICP MS, and X-ray phase analyses were applied to study Au-Cu-Ag mineralization in the serpentinites, rodingites, and nephritoids.

Copper sulfides, chalcocite and digenite, are present in the serpentinites, whereas gold and silver minerals are absent. Copper impurity is found in antigorite, Cr-spinel, and magnetite (up to 0.1–0.3 wt.%) as well as parkerite (up to 1.2 wt.%) and millerite (up to 7.9 wt.%).

A wide variety of native gold and copper minerals has been identified in the rodingites: (1) cuproauride and tetraauricupride free of or containing silver impurities (0.1 to 1.2 wt.%); (2) electrum of composition  $Ag_{0.50-0.49}Au_{0.50-0.51}$  (650–660%) intergrown with AuCu, sometimes as exsolution structures; (3) electrum of composition  $Ag_{0.70-0.64}Au_{0.30-0.36}$  (440–510%), with inclusions of AuCu and copper sulfides (geerite and yarrovite); (4) high-fineness gold (750–990%) as veinlets in electrum; and (5) native copper. The composition of copper sulfides varies from chalcocite to covellite. Submicron inclusions of hessite  $Ag_2Te$  were found in chalcocite.

The amount of copper, gold, and silver minerals in the nephritoids is much smaller than that in the rodingites. The nephritoids contain chalcocite, electrum of composition  $Ag_{0.64-0.63}Au_{0.36-0.37}$  (530–540%), cuproauride, and tetraauricupride. The detected hypergene minerals are auricuzite, apachite, brochantite, high-fineness gold, native copper, and cuprite.

The sequence of mineral formation in the Agardag ore occurrence has been established on the basis of mineral structures and mineral relations in the rodingites and nephritoids. It is proved that Au-Cu-Ag mineralization formed with the participation of Au- and Ag-bearing chloride-free low-sulfur  $CO_2$ -alkali fluids in reducing conditions.

*Au-bearing rodingites and nephritoids, Au-Cu intermetallics, Au-Cu-Ag solid solutions, copper sulfides, genesis, Agardag ultramafic massif (southern Tuva, Russia)*

## ВВЕДЕНИЕ

Минералы системы Au-Cu-Ag установлены в разнообразных метасоматически измененных породах базит-гипербазитовых комплексов [Oen, Kieft, 1974; Покровский и др., 1979; Берзон, 1983; Спиридонов, Плетнев, 2002; Агафонов и др., 2004; Жмодик и др., 2008; Казаченко и др., 2008; Рудашевский и др., 2014; Чудненко, Пальянова, 2014; Рябчиков и др., 2016; и др.], в том числе в родингитах. Родингиты — это интенсивно метасоматизированные основные или кислые породы, встречающиеся как дайки или тела малых и средних размеров в массивах ультраосновных пород [Frost, 1975; Evans, 1977; Bach, Klein, 2009]. Они сложены преимущественно пироксеном, гранатом, волластонитом, везувианом, цоизитом, эпидотом, клиноцоизитом, хлоритом, кальцитом, ксонотлитом, пренитом, альбитом и другими минералами [Schandl et al., 1989; O'Hanley et al., 1992; Hatzipanagiotou et al., 2003; Seyfried et al., 2007; Bach, Klein 2009; Koutsovitis et al., 2013]. Золото- и сереброносные родингиты известны в России (Южный Урал, Саяны, Корьякское нагорье) [Ложечкин, 1939; Речкин, 1974; Горелова, 1990; Дамдинов и др., 2004], Канаде (Британская Колумбия) [Knipe, Fleet, 1997; Knight, Leitch, 2001], Марокко (Бу Аззер) [Leblanc, Lbouabi, 1988]. В России в 1984 г. было открыто рудопроявление видимого медистого золота в родингитах Агардагского гипербазитового массива, входящего в состав Южно-Тувинского офиолитового пояса [Кудрявцева, Кудрявцев, 2003].

Минералогия родингитов Агардагского массива исследована в ряде работ [Секерин, 1982; Мурзин и др., 1987; Ойдуп, Кужугет, 1989; Мурзин и др., 2006]. Для Агардагского рудопроявления было выявлено, что золото в нем представлено в основном интерметаллидами меди — AuCu — орторомбическим (купроаурит) и тетрагональным (тетрааурикуприд), а также более редким электрумом [Мурзин и др., 1987]. В ассоциации с минералами золота было установлено присутствие сульфидов меди (халькозин, дигенит). Тем не менее для Агардагского рудопроявления до конца не исследована минералогия, остались нерешенными вопросы о взаимоотношениях минералов золота, серебра и меди между собой, с сульфидными и силикатными (породообразующими) минералами родингитов, нефритоидов и серпентинитов, а также генезис медистого золота и других рудных минералов. Цель данной работы — провести детальные исследования Au-Cu-Ag минерализации Агардагского рудопроявления, определить особенности химического состава рудных минералов, установить последовательность минералообразования, а также выявить условия образования золотоносных родингитов и нефритоидов.

### КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РУДОПРояВЛЕНИЯ АГАРДАГ

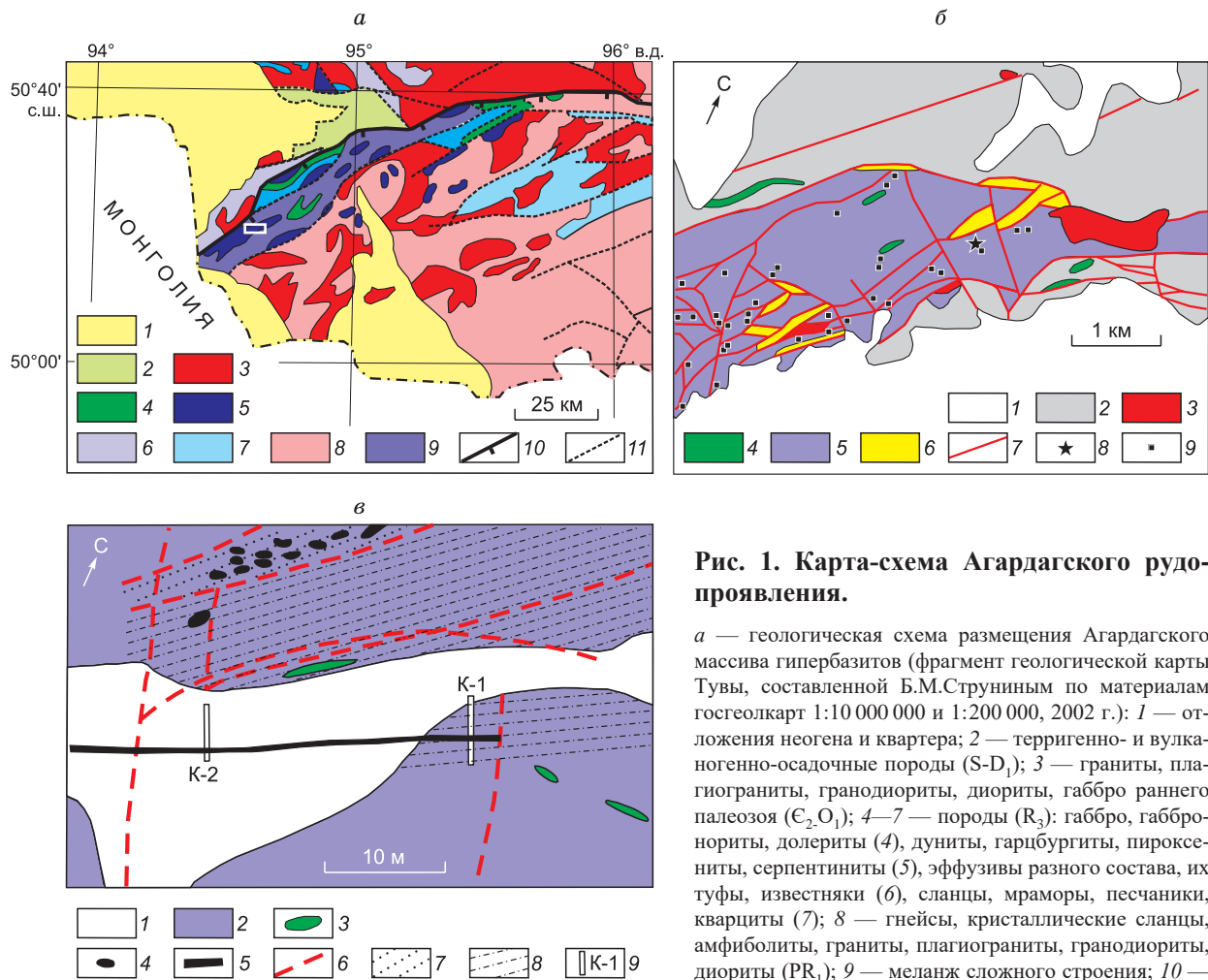
**Геология.** Агардагский массив офиолитовых гипербазитов (рис. 1, а) вытянут в северо-восточном направлении на 17.5 км и представляет собой сложнопостроенное линзовидное тело, круто падающее на северо-запад. Массив прорывает нижнекембрийские вулканогенно-осадочные породы и, в свою очередь, прорывается мелкими дайко- и линзообразными телами габбро, габбро-диабазов, диабазовых порфиритов, а также небольшими интрузиями плагиогранитов и гранодиоритов (D<sub>1,2</sub>). Первичные породы массива, преимущественно дуниты и гарцбургиты, превращены в антигоритовые и, в меньшей степени, лизардитовые и хризотиловые серпентиниты. В эндоконтактных частях массива, а также внутри него в тектонических зонах, широко развиты тела лиственитов, сложенных брейнеритом, тальком, кварцем и фукситом.

Агардагское проявление золота расположено в стыке двух наиболее крупных тектонических блоков, на которые разбит массив в восточной его части (см. рис. 1, б). Золотоносные родингиты сложены пироксеном и альбитом и приурочены к субширотной зоне дробления серпентинитов. На контакте родингита и вмещающего антигоритового серпентинита развита зона нефритоидов, представленных агрегатом волокнистого амфибола с небольшим количеством альбита. В 150—200 м к северу от проявления находятся достаточно крупные тела лиственитов (рис. 1, в). В пределах и вблизи зоны дробления развиты небольшие тела габбро-диоритов и апогаббровых альбититов.

**Образцы для исследований и аналитические методы.** Изучены образцы трех типов пород Агардагского рудопроявления медистого золота — серпентинитов, родингитов и нефритоидов.

Химический состав образцов исследован в Институте геологии и геохимии УрО РАН. Содержание S определено рентгеноспектральным флуоресцентным (СРМ-35 и XRF 1800) (RFA) анализом, а микроэлементы — методом ИСП-МС (исполнители: Н.П. Горбунова, Л.А. Татарина, Г.С. Неупокоева, Г.А. Аввакумова, Д.В. Киселева).

Микроминералогические исследования осуществлялись с использованием оптического микроскопа Olympus BX51. Состав микровключений и примесей определяли с помощью сканирующих электронных микроскопов: 1) MIRA 3 LMU (TESCAN Ltd.) с энергодисперсионным спектрометром INCA Energy 450+ (Аналитический центр многоэлементных и изотопных исследований СО РАН, Россия, Новосибирск, аналитик Н.С. Карманов); 2) CamScan MV2300 (VEGA TS 5130MM) с энергодисперсионным спектрометром INCA Energy 350 (ИЭМ РАН, Россия, Черноголовка, Московская область, аналитик Д.А. Варламов).



**Рис. 1. Карта-схема Агардагского рудопроявления.**

*а* — геологическая схема размещения Агардагского массива гипербазитов (фрагмент геологической карты Тувы, составленной Б.М.Струниным по материалам госгеолкарт 1:10 000 000 и 1:200 000, 2002 г.): 1 — отложения неогена и квартера; 2 — терригенно- и вулканогенно-осадочные породы (S-D<sub>1</sub>); 3 — граниты, плагиограниты, гранодиориты, диориты, габбро раннего палеозоя (C<sub>2</sub>O<sub>1</sub>); 4–7 — породы (R<sub>3</sub>): габбро, габбро-нориты, долериты (4), дуниты, гарцбургиты, пироксениты, серпентиниты (5), эффузивы разного состава, их туфы, известняки (6), сланцы, мраморы, песчаники, кварциты (7); 8 — гнейсы, кристаллические сланцы, амфиболиты, граниты, плагиограниты, гранодиориты, диориты (PR<sub>1</sub>); 9 — меланж сложного строения; 10 — надвиг, 11 — разломы.

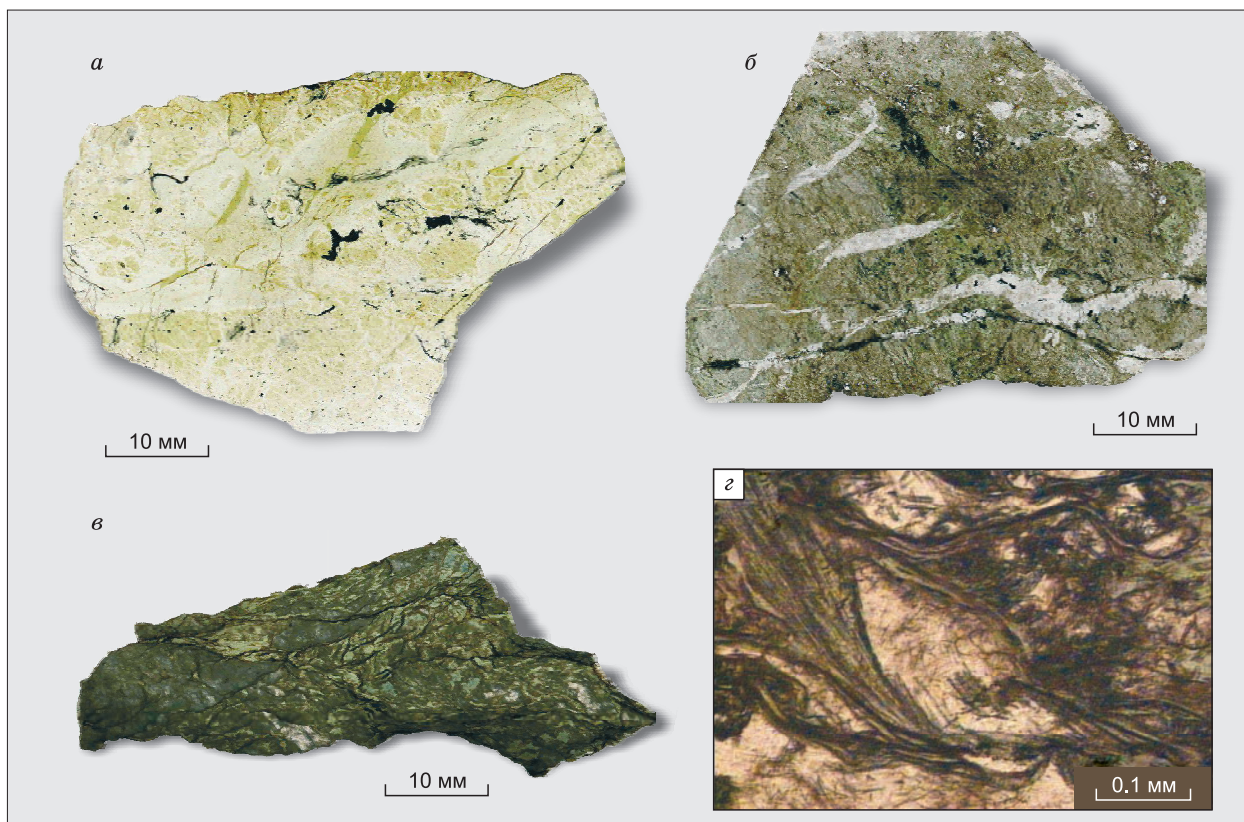
*б* — схема геологического строения северо-восточной части Агардагского гипербазитового массива (на основе геологической карты В.И. Кудрявцева, 1980 г.): 1 — четвертичные отложения; 2 — метаморфизованные вулканогенно-осадочные породы (сланцы, песчаники, алевролиты, известняки, сланцы, порфириды кускунугской свиты, V-C<sub>1</sub>); 3 — граниты, плагиограниты, гранодиориты сютохольского комплекса (D<sub>1-2</sub>); 4 — габбро, габбро-долериты, долеритовые порфириды танноульского комплекса (C<sub>2-3</sub>); 5 — дуниты, перидотиты и серпентиниты по ним автовракского комплекса (R<sub>3</sub>); 6 — листвениты; 7 — разломы, 8 — Агардагское рудопроявление медистого золота; 9 — рудопроявления хромититов.

*в* — геологическая схема размещения золотоносной минерализации в субширотной тектонической зоне Агардагского массива [Кудрявцева, Кудрявцев, 2003]: 1 — щебнисто-глыбовый делювий, 2 — серпентиниты, 3 — дайки габбро-диоритов и апогаббро-вых альбититов, 4 — родингиты, 5 — зона развития золотой минерализации, 6 — разломы, 7 — милонитизированные серпентиниты, 8 — зоны дробления серпентинитов, 9 — каналы.

При проведении исследований с помощью сканирующих электронных микроскопов время набора спектров составляло 15–20 или 70–100 с. Анализировались зерна размером 5 мкм и больше, чтобы избежать фоновых количеств элементов, присутствующих в окружающих фазах. Минимальный диаметр зонда 1 мкм. В качестве эталонов на рудные элементы были использованы Ag, Au-Ag сплавы, Au, Cu, FeS<sub>2</sub>, PbS, PbTe, ZnS, Sb, PtAs<sub>2</sub>. Пределы обнаружения рудных элементов составляли десятые доли %. Погрешность определения основных компонентов (> 10–15 мас. %) не превышала 1 отн. %, а компонентов с концентрациями 1–10 мас. % < 2 отн. %.

**РЕЗУЛЬТАТЫ**

**Минеральный состав серпентинитов, родингитов и нефритоидов.** Серпентиниты, вмещающие золотоносные родингиты и нефритоиды, сложены агрегатами пластинчатого антигорита (Mg<sub>6</sub>(Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>)(OH)<sub>8</sub>), развивающегося по серпентину мелкозернистого строения, возможно, лизардиту (рис. 2, а). Антигорит содержит 3.3–7.2 мас. % FeO и до 0.5 мас. % NiO. Акцессорные минералы серпентинита составляют не более 1–2 об. % от массы породы и представлены Zn-хромшпинелидом, арсенидами нике-



**Рис. 2. Типовые образцы пород Агардагского рудопроявления медистого золота.**

Полированные сечения в отраженном (*а–в*) и проходящем свете (*г*). *а* — антигоритовый серпентинит с зернами хромшпинелида (черные); *б* — альбит-пироксеновый родингит (серая масса), рассеченный прожилками альбита (светлые); *в* — раздробленный нефритовид; *г* — агрегаты волокнистого амфибола с линзами альбита.

ля — маухеритом ( $\text{Ni}_{11}\text{As}_8$ ), орселитом ( $\text{Ni}_{4.77}\text{As}_2$ ), сульфидами меди, никеля и висмута — халькозинном ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), дигенитом ( $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ ), миллеритом ( $\text{NiS}$ ) и паркеритом ( $\text{Ni}_3\text{Bi}_2\text{S}_2$ ), редко присутствует борнит. Зерна хромшпинелида имеют размеры до 2 мм (см. рис. 2, *а*). Они раздроблены и активно замещаются магнетитом. Другие акцессорные минералы представлены мелкими зернами (обычно до 0.1 мм) антигорита. Характерны сростания орселита с маухеритом и дигенита с магнетитом и арсенидами никеля. В реликтовых хромшпинелидах серпентинита установлены примеси (мас. %):  $\text{ZnO} \leq 5.7$ ,  $\text{Na}_2\text{O} \leq 1.0$ ,  $\text{MnO} \leq 1.1$ ,  $\text{CaO} \leq 0.8$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5 \leq 0.3$ ,  $\text{TiO}_2 \leq 0.2$ . В магнетите, рассеянном в породе или замещающем хромшпинелид, установлены примеси (мас. %):  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \leq 4.0$ ,  $\text{MgO} \leq 1.6$ ,  $\text{NiO} \leq 0.8$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 0.7$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5 \leq 0.5$  и  $\text{TiO}_2 \leq 0.2$ .

Медь иногда присутствует в виде незначительной примеси в антигорите, хромшпинелиде и магнетите (до 0.16—0.31 мас. %). В редко встречающемся паркерите количество меди достигает 1.2 мас. %. Более высокие концентрации меди до 7.9 мас. % обнаружены в миллерите.

В табл. 1 приведен набор основных и акцессорных минералов родингитов и нефритовидов. Основная масса альбит-пироксенового (Ab-Px) родингита (см. рис. 2, *б*) сложена клинопироксеном — Na-содержащим диопсидом (до 2.9 мас. %  $\text{Na}_2\text{O}$ ). Агрегаты короткопризматических кристаллов клинопироксена размером до нескольких миллиметров сцементированы небольшим количеством мелкозернистого альбита угловатых форм и размерами до 0.1—0.2 мм.

В Ab-Px родингите встречаются небольшие участки, сложенные клинопироксеном и амфиболом (Amp-Px родингит) (рис. 3, *а*). В Amp-Px родингите клинопироксен представлен длиннопризматическими агрегатами кристаллов диопсида с меньшим содержанием Na, чем в Ab-Px родингите (0.1—1.7 мас. %  $\text{Na}_2\text{O}$ ). Он цементируется Na-содержащим актинолитом (0.3—1.7 мас. %  $\text{Na}_2\text{O}$ ).

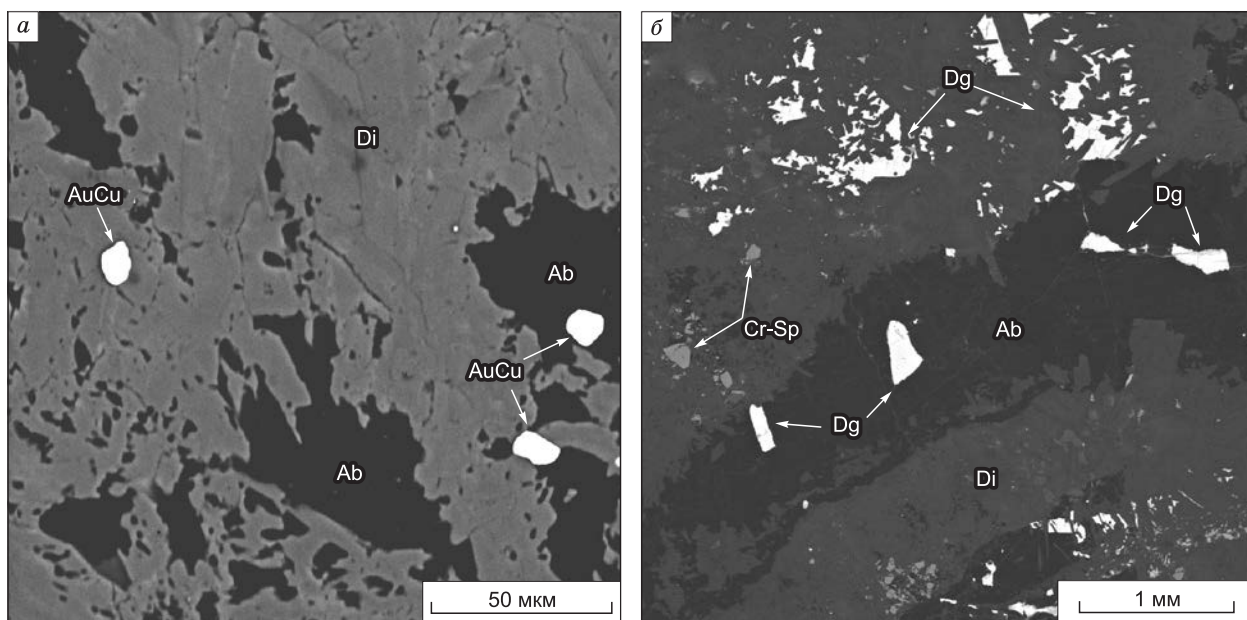
Ab-Px и Amp-Px родингиты рассекаются тонкими прожилками (мощностью не более 5 мм) альбита параллельно-шестоватого строения (см. рис. 2, *б*). Химический состав альбита из прожилков и Ab-Px агрегатов сходен и отвечает его стехиометрическому составу ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ).

Таблица 1.

**Минеральный состав пород, этапность и стадийность минералообразования  
на Агардагском рудопроявлении медистого золота**

Минерал	Дорудный	Гипогенный рудный этап				Пострудный
	Mag-Ant	I			II	III
		Ia	Ib	Ic		
		Ab-Cpx, метасоматическая	Amp-Cpx, метасоматическая	Amp-Ab, прожилковая	Ab-Amp, метасоматическая	Cv-Apa, гипергенная
Пироксен		+++	+++			
Амфибол			++	++	+++	
Альбит		++	+	+++	++	
Гранат		+				
КПШ				+	+	
Ва-КПШ		+				
Апатит				+		
Биотит					+	
Циркон					+	
Титанит					+	
Доломит		+				
Хлорит		+				
Антигорит	+					
Cu,Ni-серпентин		+				
Хромшпинелид	+					
Магнетит	+					
Zn-хромшпинелид	+	+				
Маухерит	+	+		+	+	
Орселит	+					
Никелин	+	+				
Халькозин	+	+	+	++	+	
Дигенит	+	+				
Анилит			+			
Джирит			+			
Борнит	+					
Миллерит	+					
Паркерит	+					
Спионкопит				+	+	
Ярроуит				+	+	
Ковеллин						+
Гессит		+				
Тетрааурикуприд		+	+	+	+	
Орторомб. AuCu					+	
Купроаурид				+	+	
Электрум 650-660			+			
Электрум 440-510				+	+	
Золото 750-990						+
Апачит						+
Аурикузит						+
Брошантит						+
Сам. медь						+
Куприт						+

Примечание. Количество минералов среди продуктов каждой стадии и подстадий: +++ — основной минерал, ++ — присутствуют в подчиненном количестве, + — аксессуарные. В тексте и на рисунках использованы условные обозначения минеральных фаз, взятые из [Whitney, Evans, 2010] с авторскими дополнениями: клинопироксен (диопсид) — Cpx (Di), амфибол (актинолит, тремолит) — Amp (Act, Tr), альбит — Ab, хлорит (клинохлор) — Chl (Clc), серпентин (антигорит) — Srp (Ant), гранат (андрадит, гроссуляр, уваровит) — Grt (Adr, Grs, Uv), магнетит — Mag, хромит — Chr, хромшпинелид — Cr-Sp, тетрааурикуприд, купроаурид — AuCu, Ag-содержащий тетрааурикуприд — AuCu<sub>Ag</sub>, электрум 300—700 ‰ (пробность,  $N = Au/(Au+Ag) \cdot 1000 ‰$ ) — El(N), медистый электрум — El<sub>Cu</sub>, ртутистый электрум — El<sub>Hg</sub>, высокопробное золото (700—1000 ‰) — Au(N), самородная медь — Cu, куприт — Cpr, халькозин — Cct, дигенит — Dg, анилит — Ani, джирит — Gee, спионкопит — Spk, ярроуит — Yar, ковеллин — Cv, апачит — Apa, никелин — Nic, маухерит — MCh, орселит — Orc, миллерит — Mil, паркерит — Par, аурикузит — Arc, брошантит — Brs.



**Рис. 3. Микровключения тетрааурикуприда и дигенита в Ab-Px родингите (стадия Ia):**

*a* — тетрааурикуприд (белый) в пироксене (светло-серый) и альбите (черный); *б* — дигенит (белый) в пироксене (светло-серый) и альбите (черный).

В составе кальциевого граната, замещающего хромшпинелид в родингите, выявлены значительные вариации Cr- (уваровит  $\text{Ca}_3\text{Cr}_2[\text{SiO}_4]_3 = 0.75\text{—}0.16$ ), Al- (гроссуляр  $\text{Ca}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3 = 0.68\text{—}0.05$ ) и Fe-миналов (андрадит  $\text{Ca}_3\text{Fe}_2[\text{SiO}_4]_3 = 0.35\text{—}0.14$ ). В нем также присутствуют незначительные примеси (мас. %):  $\text{MnO} = 0.06\text{—}0.85$ ,  $\text{MgO} = 0.04\text{—}0.32$  и  $\text{TiO}_2 = 0.21\text{—}2.69$ .

Нефритоиды деформированы, рассланцованы и сложены практически нацело волокнистым амфиболом (см. рис. 2, *в*). В контакте нефритоидов с Ab-Px родингитом обнаружены участки волокнистого амфибола с мелкими линзами, состоящими из альбита (см. рис. 2, *з*). По химическому составу и величине  $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Fe})$  амфибол нефритоида отвечает актинолиту с более высоким содержанием Na (до 3 мас. %  $\text{Na}_2\text{O}$ ) по сравнению с Amr-Px родингитами.

Набор аксессуарных минералов в родингите, нефритоиде и серпентините имеет сходство — в них присутствуют реликтовый хромшпинелид, сульфиды меди и никеля, а также арсениды никеля. Присутствующий в серпентините магнетит, развивающийся по хромшпинелиду, в родингите и нефритоиде не обнаружен. Напротив, Cu-Au интерметаллиды, самородное золото характерны только для родингитов и нефритоидов. Особенности химического состава минералов золота, серебра и меди родингитов и нефритоидов представлены ниже.

**Особенности состава самородного золота и сульфидов меди родингитов и нефритоидов.** Химические составы некоторых рудных минералов золотосодержащих родингитов Агардагского рудопоявления были охарактеризованы ранее [Мурзин и др., 1987, 2006]. Проведенные нами исследования выявили присутствие дополнительных минералов меди, золота и серебра (см. табл. 1), особенности их взаимоотношений между собой и с другими минералами родингитов и нефритоидов.

В альбит-пироксеновых родингитах интерметаллид меди и золота — AuCu (тетрааурикуприд) в виде мелких кристаллов или ксеноморфных частиц размером до 50 мкм тяготеет к пироксену, контакту пироксена и альбита или заключен в альбите (см. рис. 3, *а*). Химический состав тетрааурикуприда очень близок к стехиометрическому AuCu (табл. 2), в нем изредка присутствуют примеси серебра до 0.5 мас. %. Халькозин и дигенит выполняют межзерновое пространство в агрегатах пироксена и альбита (рис. 3, *б*).

В амфибол-пироксеновых родингитах установлены тетрааурикуприд (рис. 4, *а, б; 5, б-д; 6, а*), электрум (ранний) (см. рис. 4, *б; 5, б-е; 6, а*) и высокопробное золото (рис. 5, *е*). Химический состав тетрааурикуприда близок к AuCu, иногда в нем присутствуют примеси серебра, концентрации которого в отдельных зернах достигают 1.2 мас. % (см. табл. 2). Тетрааурикуприд, электрум и халькозин часто образуют срастания друг с другом, имеют неправильные угловатые формы и локализуются среди амфибол-пироксеновой массы. Для некоторых зерен характерны решетчатые структуры распада, состоящие из двух фаз — тетрааурикуприда и электрума (см. рис. 5, *б*). Они, по-видимому, являются продуктами

Таблица 2. Химический состав тетрааурикуприда (AuCu) в родингитах и нефритоидах (мас. %)

№ обр.	Фаза	Au	Ag	Cu	Σ	Стадия
1480	AuCu	75.29	0.00	25.02	100.31	Ia
	AuCu <sub>Ag</sub>	75.31	0.14	25.42	100.87	»
	»	74.64	0.11	24.74	99.49	»
	»	76.83	0.18	24.88	101.89	»
	»	76.26	0.27	25.33	101.86	»
1484	AuCu <sub>Ag</sub>	74.44	0.24	24.62	99.30	Ia
	»	73.75	0.51	24.84	99.10	»
	»	76.24	0.47	22.77	99.48	Ib
	»	75.19	0.22	24.40	99.80	»
	AuCu	77.12	0.00	23.24	100.36	»
	AuCu <sub>Ag</sub>	74.92	0.64	24.63	100.19	»
	»	75.60	0.35	24.15	100.10	»
	AuCu	75.14	0.00	24.19	99.33	»
	»	74.34	0.00	24.67	99.01	»
	»	75.11	0.00	24.48	99.59	»
	»	74.75	0.00	24.5	99.25	»
	»	75.75	0.00	25.26	101.01	»
	AuCu <sub>Ag</sub>	74.11	1.23	23.66	99.00	»
	AuCu	75.14	0.00	24.27	99.41	»
»	74.21	0.00	24.28	98.49	»	
»	74.87	0.00	23.83	98.70	»	
1481	AuCu	75.45	0.00	25.50	100.95	Ic
	AuCu <sub>Ag</sub>	74.81	0.28	23.87	98.96	»
	»	76.08	0.28	23.90	100.26	»
	AuCu	75.74	0.00	25.16	100.90	»
АГ-93	AuCu	74.98	0.00	25.47	100.45	Ic
	»	75.11	0.00	25.03	100.14	»
	»	74.92	0.00	25.15	100.07	»
	»	74.04	0.00	24.34	98.38	»
	»	75.2	0.00	25.06	100.26	»
	»	74.52	0.00	25.2	99.72	»
	»	75.05	0.00	24.63	99.68	»
	»	74.72	0.00	24.85	99.57	»
	»	75.03	0.00	24.89	99.92	»
386-2	AuCu <sub>Ag</sub>	73.52	0.12	25.17	98.80	II
	»	73.80	0.15	25.24	99.19	»

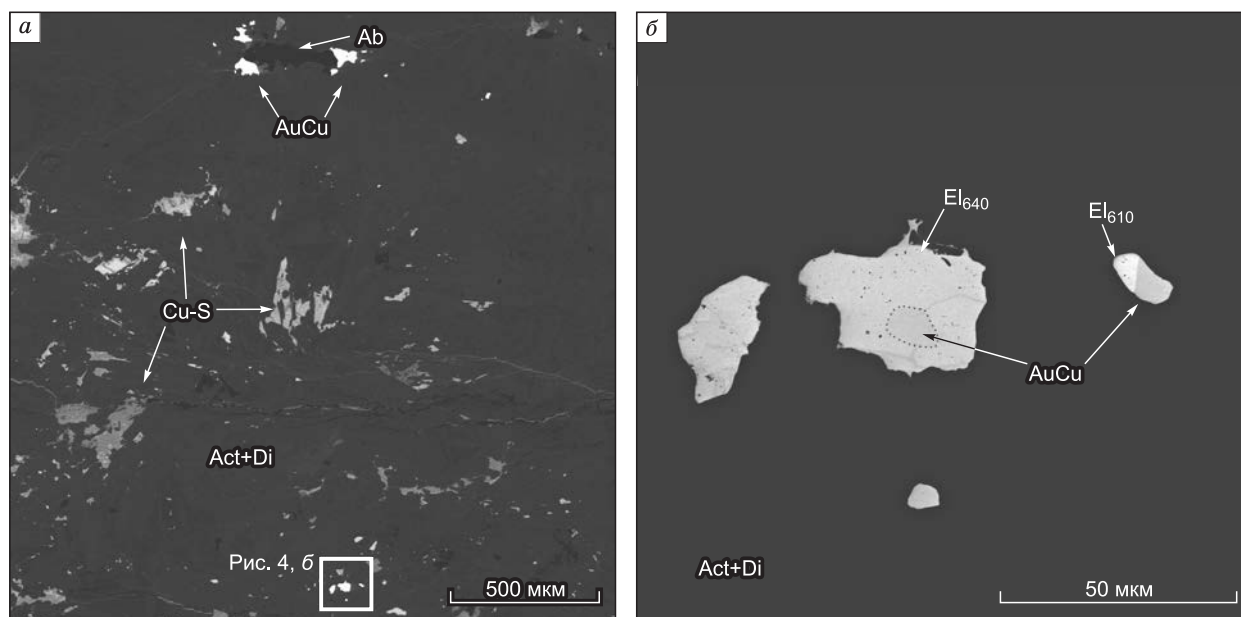
Примечание. В таблицах 2—4 номера образцов: 1480 — альбит-пироксеновый родингит, 1484 — амфибол-пироксеновый родингит с небольшим количеством альбита; 1481 и АГ-93 — альбит-пироксеновый родингит с прожилками альбита; 386-2, Au-386 — нефритоид. Анализы выполнены на EDX спектрометре. Ртуть в пределах погрешности анализа (более 1 мас. %) не обнаружена.

распада высокотемпературного твердого раствора Au-Cu-Ag. Его предполагаемый состав был определен при съемке таких зерен расфокусированным зондом и оценивается как  $\sim \text{Au}_{0.50}\text{Cu}_{0.33}\text{Ag}_{0.17}$ . Электрум имеет состав  $\text{Ag}_{0.50-0.49}\text{Au}_{0.50-0.51}$  (пробность 650—660 ‰). В зернах электрума, содержащих включения сульфидов меди — дигенита, анилита и находящихся в окружении водного сульфата меди — брошантита  $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$ , присутствуют тонкие пластинчатые или прожилковидные включения золота более высокой пробности — 750—790 ‰ или выше (см. рис. 5, e), вплоть до 990 ‰ (табл. 3). Это высокопробное золото вместе с брошантитом имеет гипергенное происхождение.

Тетрааурикуприд образует иногда каймы по электруму (см. рис. 6, a). Рисунки б, б-м показывают распределение элементов в характеристическом рентгеновском излучении по площади сканирования фрагмента Amp-Ab-Px родингита, подвергнутого гипергенным изменениям. Брошантит и ковеллин, по-видимому, развиваются и замещают тетрааурикуприд и более ранние сульфиды меди — халькозин и дигенит.

Минералы золота и меди, ассоциирующие с альбитовыми прожилками в альбит-амфибол-пироксеновых родингитах, показаны на рис. 7—9. На рис. 7 хорошо видно, что пироксен рассеян микропрожилками альбита, просечками позднего электрума, тетрааурикуприда и сульфида меди — анилита. Зерна электрума имеют мозаичное строение (см. рис. 8, a, б) и, соответственно, неоднородный состав с незначительными вариациями золота и серебра  $\text{Ag}_{0.70-0.64}\text{Au}_{0.30-0.36}$ , что отражается и на пробности, изменяющейся от 420 до 510 ‰ (см. табл. 3). Примеси меди в отдельных зернах электрума достигают 2 мас. %. Электрум обычно находится в сростании со спионкопитом-ярроуитом ( $\text{Cu}_{1.4}\text{S}-\text{Cu}_{1.1}\text{S}$ ) (см. рис. 8, в) или содержит их включения (см. рис. 8, г; 9). В электруме часто присутствуют включения тетрааурикуприда AuCu, имеющие те же очертания, что и минерал-хозяин (см. рис. 8, a, б; 9). Электрум (поздний) иногда располагается вокруг включений сульфидов меди, оконтуривая их и образуя каймы (см. рис. 8, a, 9). Спионкопит-ярроуит (см. рис. 8, в, г; 9) содержит примеси серебра около 1—2 мас. %.

Минералы меди, золота и серебра, приуроченные к нефритоиду (рис. 10, a), содержатся в породе в существенно меньшем количестве, чем в родингитах, и характеризуются рядом особенностей. Халькозин вместе с никелином (NiAs) цементируют обломки хромшпинелида (см. рис. 10, б). Интерметаллид AuCu рассеян полосами вдоль зон расланцевания,



**Рис. 4. Au-Ag-Cu минерализация в Amp-Px родингите (стадия Ib):**

*a* — микровключения тетраурикуприда (белые) и сульфидов меди (дигенит, анилит) (светло-серые) в Amp-Px агрегате с альбитом (черный); *б* — фрагмент рис. 4, *a*: микровключения электрума (светло-серый) и тетраурикуприда (серый) в Amp-Px родингите (черный).

имеет размер зерен 5—50 мкм (см. рис. 10, *в, з*). По данным рентгенофазового и микрорентгеноспектрального анализов он представлен смесью двух фаз, одинаковых по химическому составу AuCu — орторомбического (купроаурид) и тетрагонального (тетраурикуприд) [Мурзин и др., 1987]. Химическое травление частиц медистого золота показывает, что орторомбическая фаза заключена в тетрагональной матрице (см. рис. 10, *з*). Из протоочки пробы нефритоида, помимо AuCu были извлечены также частицы электрума с пробностью 530—540 ‰. Электрум содержал мелкие включения AuCu.

**Стадийность отложения золотосодержащих минеральных ассоциаций.** На основе текстурных особенностей и взаимоотношений минералов родингитов и нефритоидов определена последовательность минералообразования и выявлено два этапа их формирования — гипогенный и гипергенный (см. табл. 1). В пределах гипогенного этапа выделены две стадии минералообразования. Минералы I (ранней) стадии слагают основную альбит-пироксеновую, участками амфибол-пироксеновую массу родингита. Минералы II (поздней) стадии слагают массу апогипербазитового нефритоида, а также микропрожилковые зонки волокнистого амфибола (актинолита), местами рассекающего родингит.

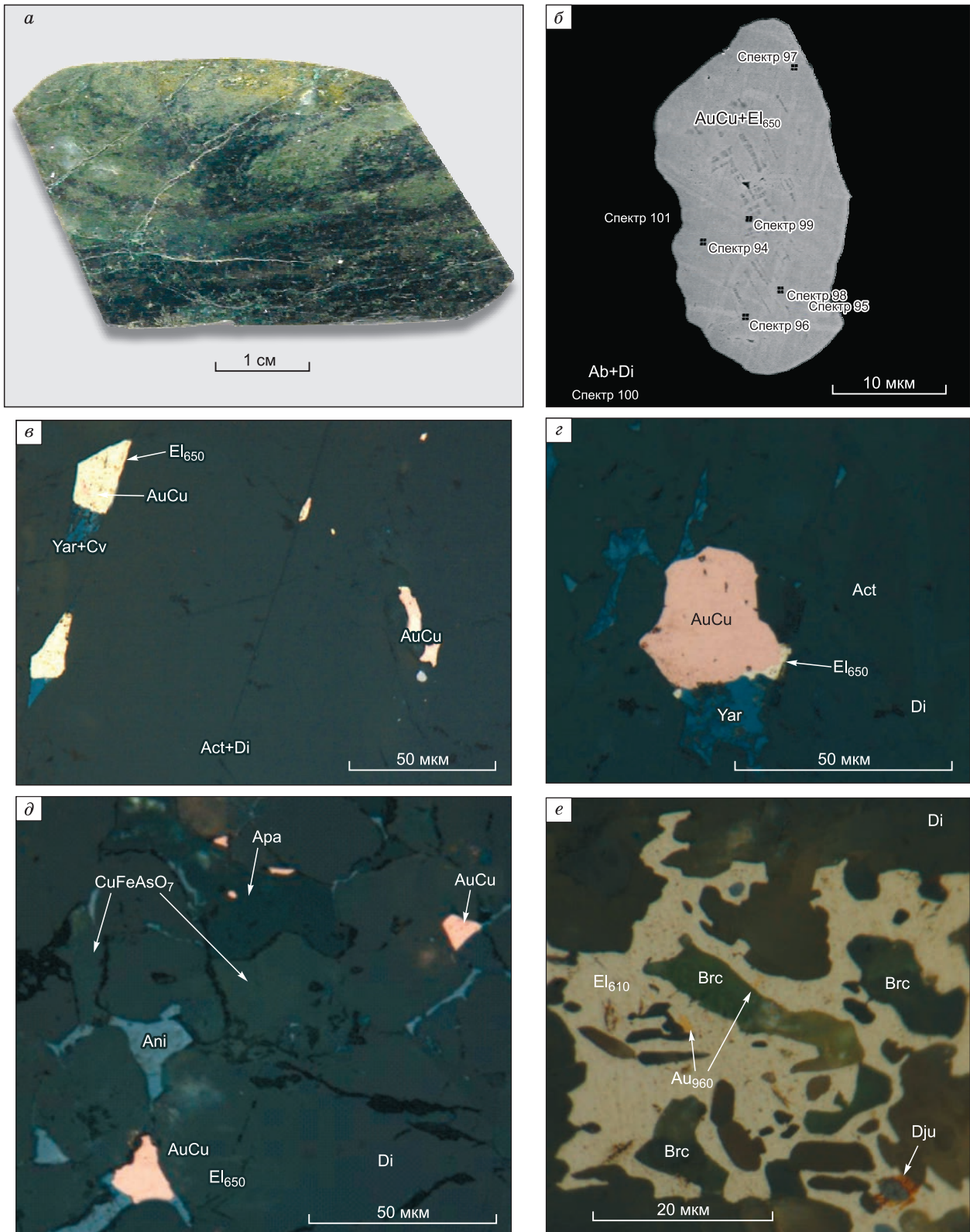
Выявлены также признаки одновременного отложения минералов I стадии в родингите, проявленные в коррозии раннего пироксена альбитом, появлении системы микротрещин скалывания, выполненных альбитом с включениями волокнистого амфибола. Это дало нам основание выделить несколько минеральных ассоциаций, сменяющих друг друга в период отложения минералов I стадии — альбит-клинопироксеновую (Ia), амфибол-клинопироксеновую (Ib) и амфибол-альбитовую (Ic) (см. табл. 1).

В Amp-Px родингите (Ib) присутствуют реликты Ab-Px родингита (Ia). Сеть прожилков альбита Ic параллельно-шестоватого строения выполняют трещины в родингите Ia и Ib (см. рис. 2, *б*). Прожилковый альбит (Ic) участками насыщен включениями волосовидного амфибола (типа «волосатик»). К нему приурочены наиболее крупные зерна сульфидов меди, минералов группы самородного золота и меди (см. рис. 7, *б-з*).

Во II стадию развивались агрегаты волокнистого амфибола, которые в зоне экзоконтакта тела родингита превращали серпентинит в нефритоид. Прожилковидные зонки волокнистого амфибола с линзами альбита II стадии местами проникают в массу родингита I стадии (см. рис. 2, *з*).

Для гипергенного этапа (второй этап) характерны минералы, развивающиеся по силикатам и рудным минералам в поверхностных окислительных условиях: водный силикат меди — апачит,  $\text{Cu}_9\text{Si}_{10}\text{O}_{29} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$  (см. рис. 5, *д*), гидросульфат меди — брошантит,  $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$  (*e*), ковеллин, CuS (*в, з*), высокопробное золото (*e*), самородная медь, куприт, арсенат железа и меди — аурикузит ( $\text{FeCu}(\text{AsO}_4)\text{O}$ ) (*д*) (см. табл. 1).





**Рис. 5. Фото (в отраженном свете) аншлифа Ab-Rx рординита с участками амфибола (а) и его увеличенных фрагментов с минералами золота, серебра и меди (б—е):**

б — структуры распада: тетрааурикуприд в сростании с электрумом ( $Au_{0,5}Ag_{0,5}$ ) (стадия Ib); СЭМ фото; в, г — тетрааурикуприд в сростании с электрумом (стадия Ib) ( $Au_{0,5}Ag_{0,5}$ ) и ковеллином (стадия III); д — апачит в сростании с пироксеном и аурикупридом, а также фаза аурикузит с анилитом; е — высокопробное золото ( $Au_{0,93}Ag_{0,07}$ ) в виде тонких прожилков в электруме ( $Au_{0,46}Ag_{0,54}$ ) (стадия Ib) и брошантит, образующийся по сульфидам меди (стадия III).

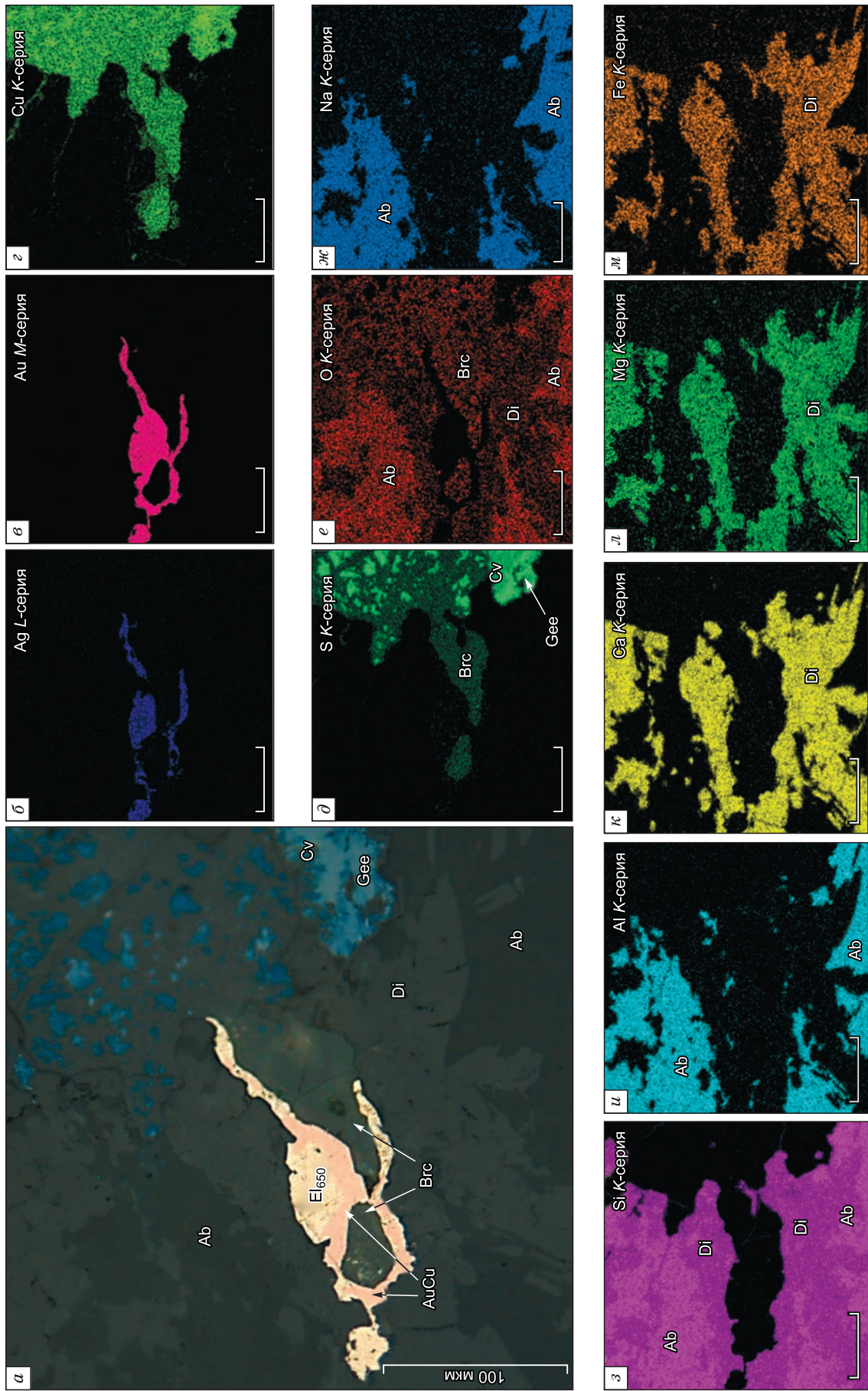


Рис. 6. Фото (в отраженном свете) фрагмента аншлифа Ab-Rx родингита с AuCu и электрумом (стадия IIb), сульфидами и сульфатом меди (стадия III) (a) и распределение элементов в характеристических лучах (б—м).

Таблица 3. Химический состав самородного золота в родингитах и нефритоидах (мас. %)

№ образца	Фаза	Au	Ag	Cu	Σ	Стадия	Пробность
1484	El <sub>Cu</sub>	63.16	35.67	0.39	99.22	Ib	637
»	Au <sub>Cu</sub>	84.83	14.58	1.76	101.17	III	838
»	El <sub>Cu</sub>	61.70	38.46	1.00	101.16	Ib	610
»	»	56.52	41.10	1.90	99.52	»	568
»	»	58.29	42.16	0.72	101.17	»	576
»	El	56.20	42.19	—	98.39	»	571
»	El <sub>Cu</sub>	63.89	35.11	1.03	100.03	»	639
»	»	63.78	35.67	1.03	100.48	»	635
»	»	64.87	35.46	1.06	101.39	»	640
»	»	63.24	35.06	1.59	99.89	»	633
»	»	59.37	38.08	1.57	99.02	»	600
»	»	62.15	35.71	0.50	98.36	»	632
»	Au	78.45	20.49	—	98.94	III	793
»	»	77.96	22.26	—	100.22	»	778
»	El	58.85	39.69	—	98.54	Ib	597
»	El <sub>Cu</sub>	63.49	36.29	0.47	100.25	»	633
»	Au	94.12	3.78	—	97.90	III	961
»	Au <sub>Cu</sub>	88.38	9.60	0.88	98.86	»	894
»	El <sub>Cu</sub>	59.72	37.60	0.60	97.92	Ib	610
»	El	60.81	37.99	—	98.80	»	615
»	Au <sub>Cu</sub>	76.08	24.59	0.65	101.32	III	751
»	Au	74.14	24.64	—	98.78	»	751
»	El	58.56	39.50	—	98.06	Ib	597
»	El <sub>Cu</sub>	60.79	37.84	2.03	100.66	»	604
»	»	60.39	37.26	0.54	98.19	»	615
»	»	64.66	33.87	0.52	99.05	»	653
»	»	54.83	37.50	7.13	99.46	»	551
»	»	57.01	32.90	9.19	99.10	»	575
1480	Au	98.39	0.00	1.45	99.84	III	985
1481	Au	94.29	0.47	4.14	98.90	III	953
АГ-93	El	44.51	54.28	—	98.79	Ic	451
»	»	44.08	55.70	—	99.78	»	442
»	El <sub>Cu</sub>	49.70	48.79	0.52	99.01	»	502
»	»	43.96	54.80	0.49	99.25	»	443
»	»	47.39	51.83	0.87	100.09	»	473
»	El	42.80	55.78	—	98.58	»	434
»	»	55.12	42.69	0.68	98.49	»	433
»	»	51.73	47.28	—	99.01	»	478
»	El <sub>Cu</sub>	46.03	53.10	0.65	99.78	»	461
»	»	46.28	51.54	0.80	98.62	»	469
»	»	46.98	51.66	1.57	100.21	»	469
»	»	48.13	50.45	1.21	99.79	»	482
»	»	46.12	52.97	1.06	100.15	»	461
»	»	45.31	51.88	1.93	99.12	»	457
»	El	43.20	55.28	—	98.48	»	439
»	»	50.04	48.15	—	98.19	»	510
Au-386	El <sub>Cu,Hg</sub>	51.45	45.51	0.27	98.81	II	529
»	»	52.71	44.21	0.22	98.57	»	543

Примечание. El — электрум, El<sub>Cu</sub> — медьсодержащий электрум, Au — высокопробное золото, Au<sub>Cu</sub> — медьсодержащее высокопробное золото. Анализы образцов 1484 и АГ-93 выполнены на EDX спектрометре. Ртуть в составе золото-серебряных фаз в пределах погрешности анализа (более 1 мас. %) не обнаружена. Данные для обр. Au-386 получены на волновом микроанализаторе IXA-5.

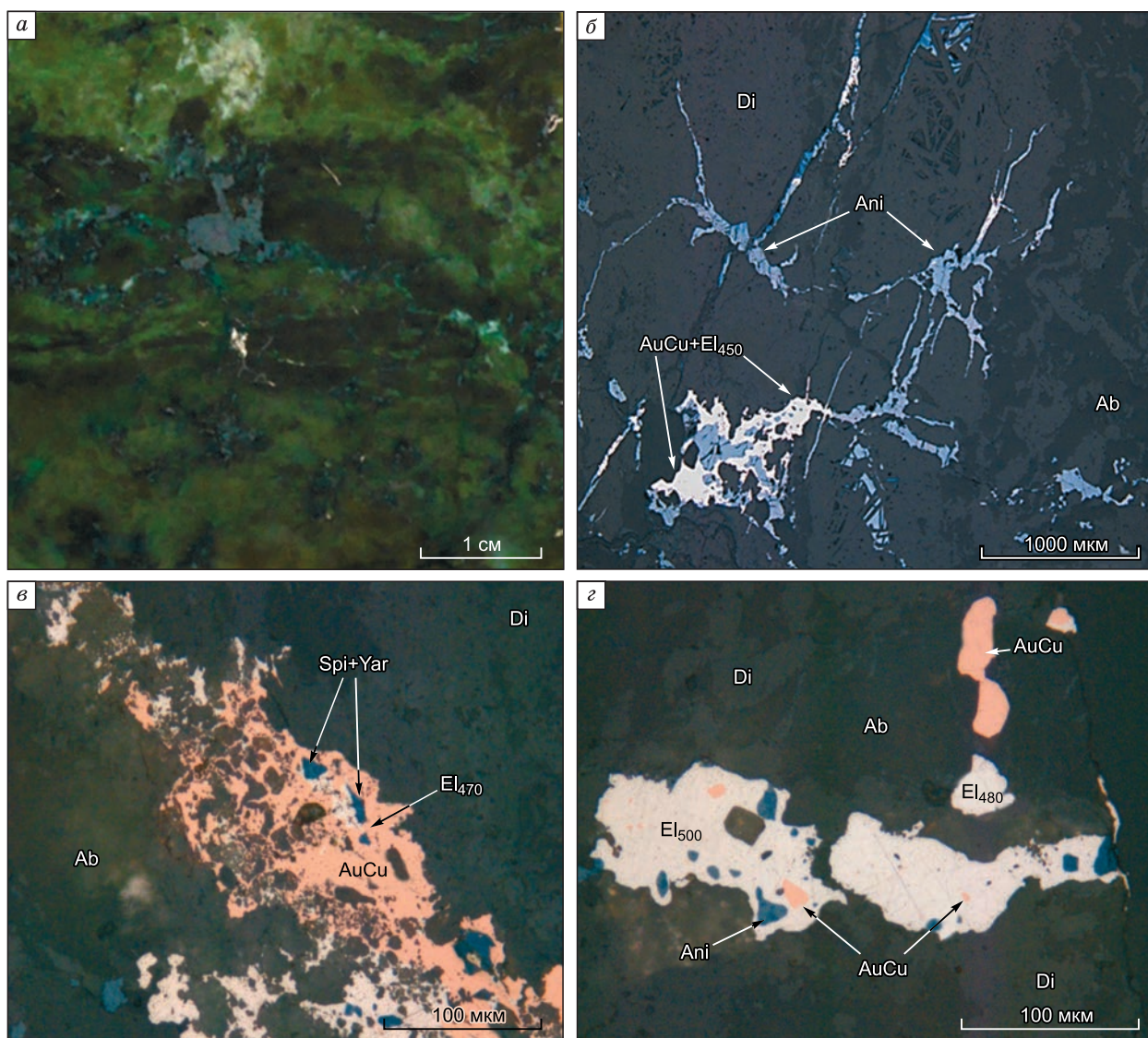
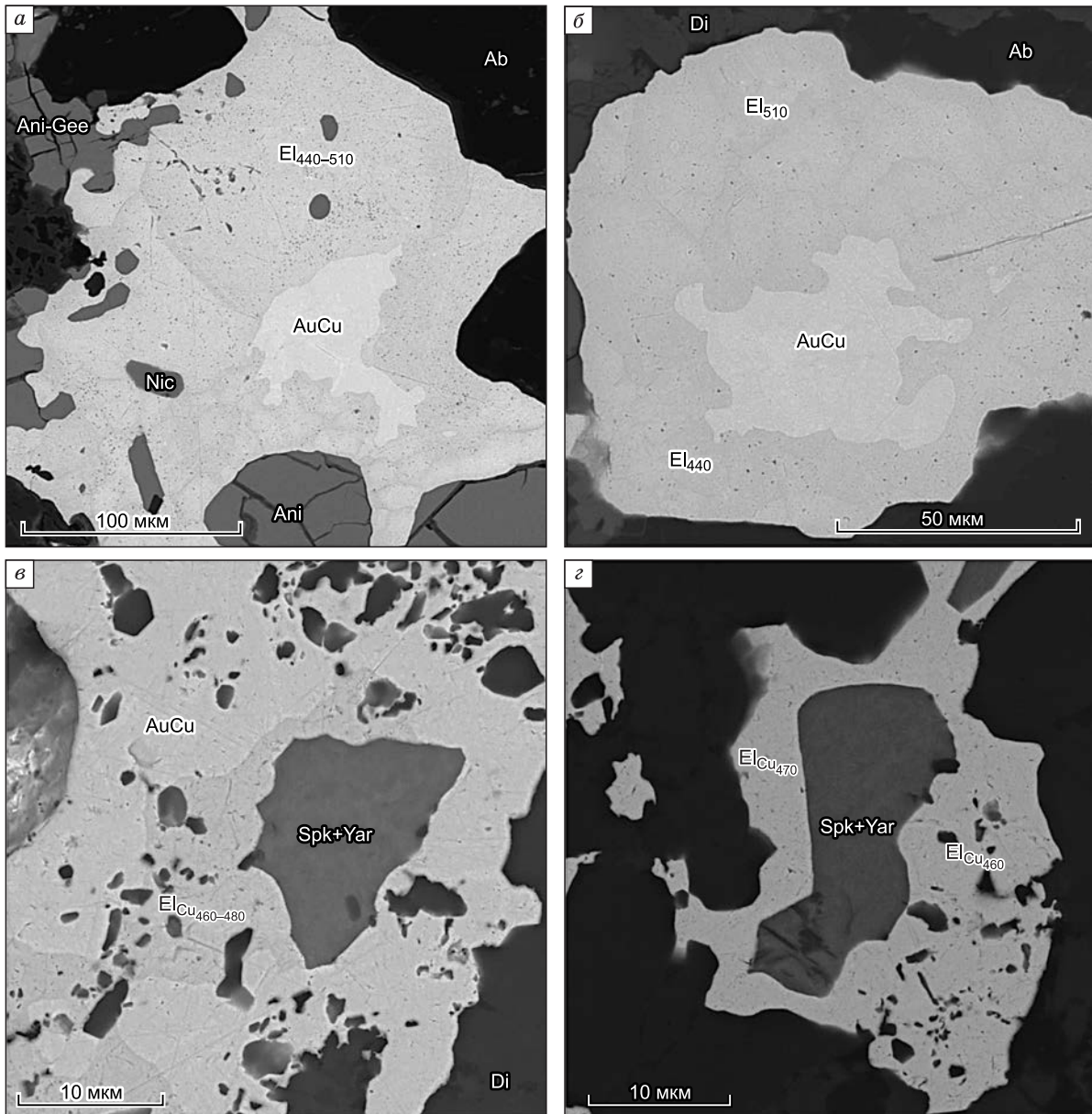


Рис. 7. Фото (в отраженном свете) аншлифа Ab-Rx и Amp-Rx родингитов (а) и его увеличенных фрагментов (б—з) с микропрожилками альбита, просечками электрума, тетрааурикуприда и анилита (стадия Ic).

В таблицах 2 и 3 приведены обобщенные данные по составам Au-Cu интерметаллидов и самородного золота, в табл. 4 — сульфидов меди, характерных для разных стадий формирования золотосодержащих родингитов и нефритоидов.

**Концентрации Au, Ag, Cu и других элементов в серпентините, родингите и нефритоиде Агардагского массива.** С использованием рентгеноспектрального флуоресцентного и химического (РФХА), ИСП-МС методов анализов определены количества меди, серебра, золота в серпентините, родингите и нефритоиде Агардагского массива (табл. 5). Концентрации золота в родингитах и нефритоидах достигают 1.5 г/т, а в участках повышенного содержания сульфидов меди количество этого металла возрастает на 1—2 порядка. Концентрации золота в серпентинитах были установлены ранее пробирным методом и составляют 0.02—0.10 г/т [Кудрявцева, Кудрявцев, 2003]. Содержание меди и серебра в родингитах выше, чем в нефритоидах и серпентинитах. Количество серы в серпентините и нефритоиде не превышает 0.02 мас. %, а в родингите оно возрастает на порядок.

Для сравнения в табл. 5 включены данные по среднему содержанию меди, серебра, золота и серы в базитах и ультрабазитах [Григорьев, 2009]. Концентрации меди, золота и серы в родингите и нефритоиде в несколько раз и более превышают их концентрации в базитах и ультрабазитах. В отличие от Au, Cu и S, содержание Ag в серпентините, родингите, нефритоиде, базитах и ультрабазитах примерно одинаковое.



**Рис. 8. СЭМ фото минералов золота, серебра и меди в альбитовых микропрожилках Ab-Px и Amr-Px родингитов (стадия Ic):**

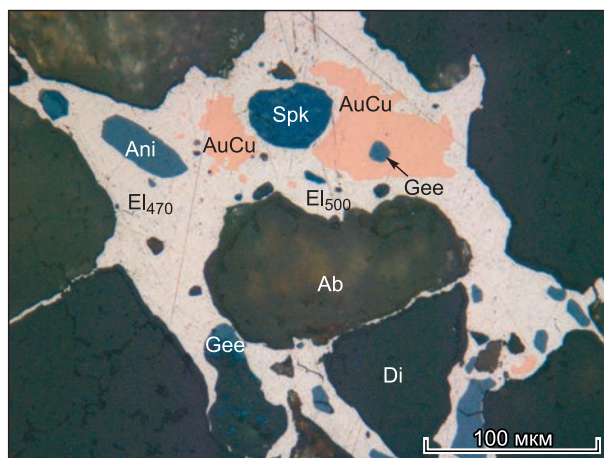
*a* — включения никелина, анилита в зерне электрума неоднородного состава с тетрааурикупридом в центральной части; *б* — электрум неоднородного состава с тетрааурикупридом в центральной части; *в* — Ag-содержащие спонкопит с яроуитом в сростании с тетрааурикупридом и медистым электрумом; *г* — включение сульфидов меди — спонкопита и яроуита в зерне медистого электрума.

#### ГЕНЕЗИС МИНЕРАЛОВ ЗОЛОТА, СЕРЕБРА И МЕДИ В АГАРДАГСКОМ ГИПЕРБАЗИТОВОМ КОМПЛЕКСЕ

Происхождение родингитов до сих пор неясно. Три основные гипотезы их образования известны из литературы. По одной из гипотез родингиты образуются при обширной постмагматической инфильтрации в основные породы щелочных, богатых Ca и бедных Si-флюидов, которые были сформированы при серпентинизации ультраосновных прилегающих пород [Schandl et al., 1989; O'Hanley et al., 1992; Natzpanagiotou et al., 2003; Seyfried et al., 2007; Bach, Klein, 2009; Klein et al., 2013]. Многие авторы утверждают, что главный метасоматический механизм родингитизации включает в себя потери Si и щелочей основного протолита во время или после серпентинизации ультраосновных пород, а не привнос Ca

**Рис. 9. Фото (в отраженном свете) зерна электрума (430—490 %), находящегося в интерстициях альбит-пироксеновой матрицы и содержащего включения тетрааурикуприда и сульфидов меди — анилита, джирита, спонкопита и ярроуита (стадия Ic).**

Форма включений тетрааурикуприда имеет сходные очертания с формой зерна электрума и находящихся рядом сульфидов меди. Крупное зерно тетрааурикуприда содержит включение джирита.



от последних [Li et al., 2004; Frost et al., 2008; Tsikouras et al., 2009]. Родингитизация также рассматривается как автосоматический процесс, связанный с постмагматическими флюидами, отделившимися при охлаждении основной магмы [Zharikov et al., 2007]. Авторы [Koutsovitis et al., 2013] считают, что родингитизация имеет место во время внутриокеанических субдукций. Другие авторы [O’Hanley et al., 1992; Li et al., 2004; Palandri, Reed, 2004; Tsik-

Таблица 4. Химический состав сульфидов меди (мас. %)

№ обр.	Cu	Fe	Co	Ni	Ag	S	Σ	Формула	Минерал	Стадия
1480	78.08	0.12	0.00	0.23	0.02	21.03	99.48	Cu <sub>1,97</sub> S	Cct	Ia
»	77.63	0.05	0.00	0.00	0.00	21.30	98.98	»	»	»
»	78.20	—	—	—	—	21.80	100.00	Cu <sub>1,81</sub> S	Dg	»
»	79.02	—	—	—	—	21.88	100.90	Cu <sub>1,82</sub> S	»	»
»	78.19	—	—	—	—	21.38	99.57	Cu <sub>1,84</sub> S	»	»
»	79.17	—	—	—	—	21.74	100.91	»	»	»
1484	77.88	0.01	0.12	0.20	0.00	21.93	100.14	Cu <sub>1,97</sub> S	Cct	Ib
»	77.17	0.10	0.00	0.19	0.00	22.61	100.07	»	»	»
»	77.36	0.46	—	—	—	22.34	100.16	Cu <sub>1,75</sub> S	Ani	Ib, Ic
»	76.41	0.76	—	—	—	22.32	99.49	»	»	»
»	75.57	0.24	—	—	—	23.05	98.86	Cu <sub>1,5-1,6</sub> S	Gee	»
АГ-93	77.38	—	—	—	—	22.56	99.94	Cu <sub>1,75</sub> S	Ani	Ic
»	76.90	—	—	—	—	23.1	100.00	»	»	»
»	78.38	—	—	—	—	22.79	101.17	»	»	»
»	73.53	—	—	—	—	24.13	97.66	Cu <sub>1,5-1,6</sub> S	Gee	»
»	75.79	—	—	—	—	23.07	98.86	»	»	»
»	73.84	—	—	—	0.87	23.48	98.19	»	»	»
386-2	76.92	0.34	—	—	—	20.57	97.83	Cu <sub>1,97</sub> S	Cct	II
»	77.47	0.39	—	—	—	19.85	97.71	»	»	»
»	76.10	0.45	—	1.01	—	20.36	97.92	»	»	»
»	77.70	—	—	—	—	19.88	97.58	»	»	»
АГ-93	70.46	—	—	—	0.92	27.54	98.92	Cu <sub>1,4</sub> S	Spk	II
»	71.17	—	—	—	1.09	25.81	98.07	»	»	»
»	71.71	—	—	—	0.67	24.64	97.02	»	»	»
»	67.05	—	—	—	1.95	29.0	98.00	Cu <sub>1,1</sub> S	Yar	»
»	66.22	—	—	—	1.74	30.28	98.24	»	»	»
1484	65.92	0.97	—	—	—	30.2	97.09	Cu <sub>1,1</sub> S	Yar	II
»	67.04	0.68	—	—	—	30.58	98.30	»	»	»
»	64.44	0.97	—	—	0.4	32.78	98.59	CuS	Cv	III
»	64.73	0.46	—	—	—	33.35	98.54	»	»	»
»	63.33	0.83	—	—	0.63	32.45	97.24	»	»	»
»	64.33	0.92	—	—	—	31.98	97.23	»	»	»
»	64.84	0.44	—	—	—	33.55	98.83	»	»	»
»	66.54	0.09	0.00	0.20	0.02	31.88	98.73	»	»	»
»	69.17	0.00	0.01	0.00	0.00	30.44	99.62	»	»	»

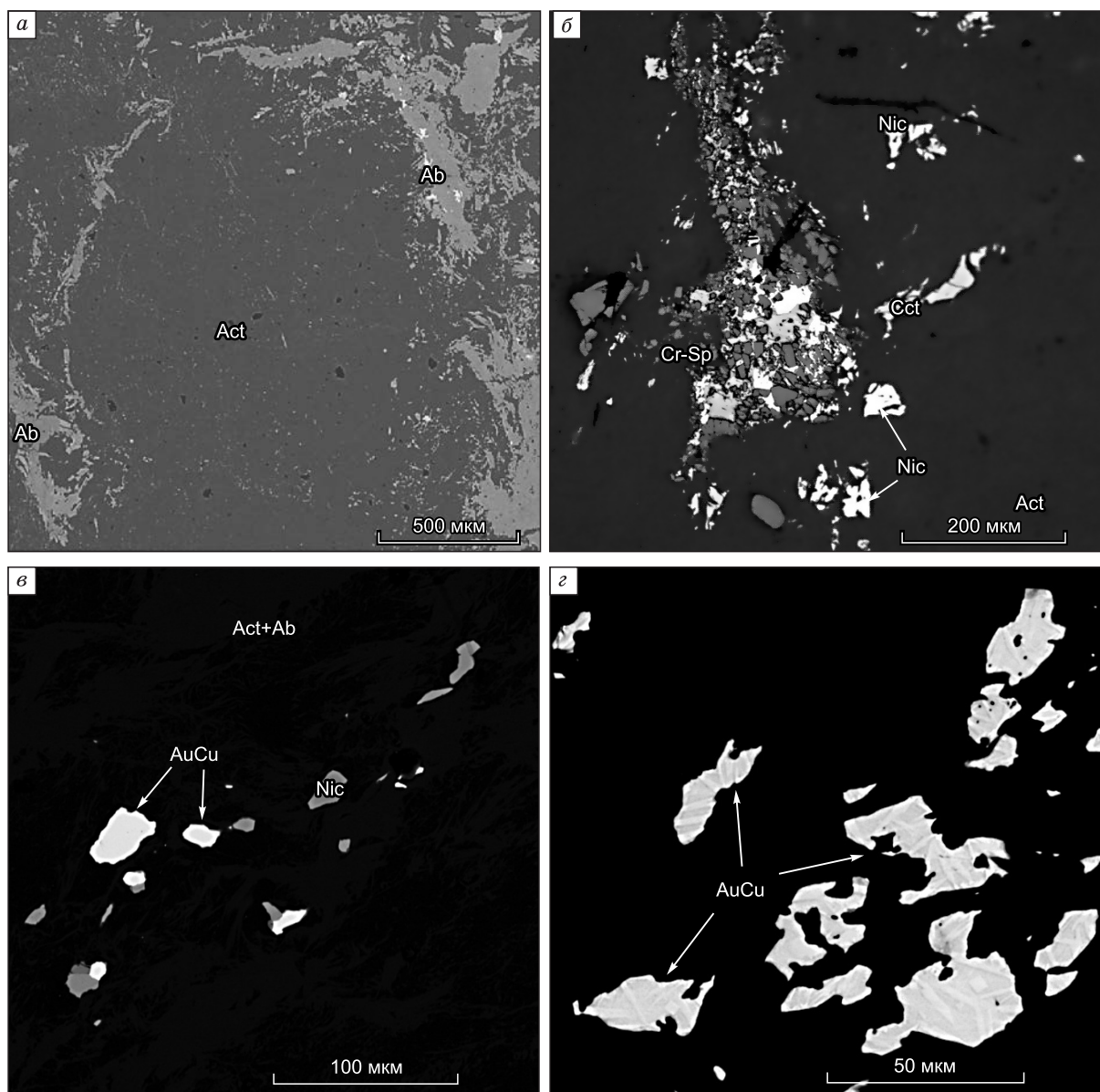


Рис. 10. СЭМ фото аншлифа типичного образца нефритоидов Агардагского рудопроявления (а) и оптические (б) и СЭМ (в, г) фото минералов золота, серебра и меди (стадия II).

ouras et al., 2009] поддерживают точку зрения, что родингиты обычно образуются при метасоматозе, связанном с серпентинизацией океанического дна, и редко — в зонах субдукции. Очевидно, что минеральный состав метасоматических родингитов в существенной мере определяется составом протолитовой породы. Однако во всех случаях в результате метасоматоза образуются силикаты Ca, в меньшей степени Mg и Na — при повышенных температурах и водосодержащие разности силикатов этих металлов — при пониженных.

Во многих случаях протолитовую породу установить не удастся. Это относится и к изученным нами родингитам Агардагского массива, а также золотоносным хлорит-гранат-пироксеновым родингитам Карабашского массива (Южный Урал). В Агардагском массиве, в отличие от Карабашского, практически не содержатся гранат и хлорит, а вместо хлорита появляется волокнистый амфибол, который, замещая вмещающий серпентинит, превращает его в нефритоид. Другая особенность родингитов Агардага заключается в повышенном содержании в них  $\text{Na}_2\text{O}$  (до 2 мас. % в нефритоиде и до 6 мас. % в родингите), который фиксируется в минеральной форме (альбит) или в виде примесей в силикатах. Среди щелочных элементов в амфиболах и пироксенах явно доминирует Ca, далее следует Na, потом K.

Таблица 5. Количества меди, серебра, золота и серы в серпентините, родингите и нефритоиде Агардагского массива по данным рентгеноспектрального флуоресцентного и химического (РФХА) и ИСП-МС анализов, а также средние содержания этих элементов в базитах и ультрабазитах верхней части континентальной коры

Тип породы	Cu, мас. %	Ag	Au	S, мас. %	Аналитический метод
		г/т			
Серпентинит	0.13—0.15	—	—	0.2	РФХА
»	0.04—0.13	1—4.76	0.001—0.010 <sup>1</sup>	0.015—0.017	ИСП-МС
Родингит	1.16—1.27	—	—	0.7—1.8	РФХА
»	1.15—1.00	13—161	1.5 <sup>1</sup>	0.002	ИСП-МС
Нефритоид	0.17—1.27	2.4—14	—	0.02—0.2	РФХА
»	0.08—0.09	14	1.5 <sup>1</sup>	—	ИСП-МС
Ультрабазит	0.001 <sup>2</sup>	14 <sup>2</sup>	0.6 <sup>2</sup>	0.088 <sup>2</sup>	Количествен. анализ
Базит	0.0092 <sup>2</sup>	11 <sup>2</sup>	0.35 <sup>2</sup>	0.1 <sup>2</sup>	»

<sup>1</sup> Данные пробирного анализа [Кудрявцева, Кудрявцев, 2003].

<sup>2</sup> Средние содержания в верхней части континентальной коры [Григорьев, 2009].

По данным газовой хроматографии, рудоносный флюид был существенно водным —  $x_{\text{H}_2\text{O}} = 0.88—0.92$  с относительно низкой концентрацией углекислоты ( $x_{\text{CO}_2} = 0.021—0.025$ ) и повышенной — водорода ( $x_{\text{H}_2} = 0.049—0.073$ ) [Мурзин и др., 2006]. Растет количество данных, которые поддерживают определенную роль в транспорте Au, Ag и Cu CO<sub>2</sub>-содержащих флюидов [Lowenstern et al., 1991; Колонин и др., 1994, 1997; Akinfiev, Zotov, 1999; Лаптев, Пальянова, 2001; Lowenstern, 2001; Kokh, 2016]. Следует отметить, что CO<sub>2</sub> влияет на константы равновесия всех реакций, участвующих в мобилизации, транспорте и осаждении рудообразующих компонентов. Газовый транспорт металлов имеет важное значение при формировании магматических-гидротермальных золоторудных месторождений [Lowenstern et al., 1991; Williams-Jones et al., 2002; Williams-Jones, Heinrich, 2005; Pokrovski et al., 2013].

Сходные условия, свидетельствующие о высокой насыщенности флюидов газовой составляющей и восстановительной обстановке, были установлены в золотосодержащих родингитах и зонах оталькования среди серпентинитов в россыпи Уитон Крик и рудопроявлении 15 Миль (Британская Колумбия, Канада) [Knight, Leitch, 2001], а также в родингитах Карабашского массива (Южный Урал, Россия) [Спиридонов, Плетнев, 2002; Мурзин, 2006; Мурзин, Шанина, 2007; Мурзин и др., 2013]. Присутствие магнетита и борнита среди аксессуарных минералов серпентинитов и отсутствие халькопирита и пирротина свидетельствуют о редокс-условиях, промежуточных между халькопирит-борнит-пирротин-магнетитовым и магнетит-гематитовым буферами [Maydagan et al., 2013].

От фугитивности кислорода ( $f_{\text{O}_2}$ ) зависит степень окисления серы в рудообразующих системах. На Агардаге среди минералов серы присутствуют сульфиды (от халькозина до ковеллина) и сульфат меди. И, следовательно, фугитивность серы ( $f_{\text{S}_2}$ ) соответствует халькозин-дигенитовому буферу [Einaudi et al., 2003] на ранних высокотемпературных стадиях и снижается до ассоциации ковеллин—самородная медь или ковеллин—брошантит на поздних низкотемпературных стадиях.

В изученном проявлении Агардагского массива субстратом при формировании нефритоида и родингита, возможно, был серпентинит, о чем свидетельствует присутствие в них реликтового хромшпинелида. Микропрожилки позднего альбита с Cu-Au-Ag минерализацией, представленной наиболее крупными выделениями интерметаллида AuCu, электрума (650—660 %) и халькозина, образовались путем выполнения открытых трещин [Мурзин и др., 2016]. Отложение продуктивной минерализации началось с момента формирования в субширотной тектонической зоне альбит-пироксенового и амфибол-пироксенового родингита с рассеянными мелкими частицами AuCu в ассоциации с сульфидами меди — халькозином и арсенидами никеля. Следующие за ними повторные внутрирудные тектонические деформации, проявившиеся, по-видимому, преимущественно на контакте родингита с вмещающими серпентинитами, привели к формированию нефритоида, а также альбитовых и амфибол-альбитовых прожилков с AuCu, электрумом (420—510 %), сульфидами меди — анилитом, джиритом, спионкопитом и ярроуитом. Деформации проявлены в дроблении раннего диопсида, волнистом угасании альбита Ia, появлении трещин скалывания, залеченных альбитом Ic.

Формирование золотоносной минерализации в Агардагском проявлении началось, вероятно, при температуре не ниже 410 °С. Это значение является температурой фазового перехода интерметаллида AuCu орторомбической модификации в тетрагональную, зафиксированного в нефритоиде [Мурзин и др., 1987]. Расчеты температуры образования парагенезиса альбит + актинолит по геотермометру изотопов кислорода [Zheng, 1993] дают температуру 421 °С.



Изотопный состав кислорода и водорода в минералах родингитов и нефритоидах (пироксене, альбите, амфиболах) равен  $\delta^{18}\text{O} = 7.0 \dots 10.4 \text{ ‰}$  и  $\delta\text{D} = -67.6 \text{ ‰}$ . В равновесии с ними был рассчитан изотопный состав флюида  $\delta^{18}\text{O} = 8.0 \dots 9.9 \text{ ‰}$  и  $\delta\text{D} = -39 \dots -46 \text{ ‰}$  для интервала температур 400—500 °C [Мурзин и др., 2006]. Эти изотопные характеристики соответствуют метаморфогенному флюиду в равновесии с магматическими породами с небольшим участием кислорода из осадочного цикла.

Поскольку золото и серебро практически отсутствуют в серпентините (на уровне нескольких г/т для Ag и мг/т для Au) (см. табл. 5), то эти благородные металлы, по-видимому, могли быть привнесены флюидом. Медь и сера, присутствующие в антигоритовых серпентинитах, могли вымываться флюидом и переотлагаться в родингитах и нефритоидах.

Возможными источниками триады Cu, Au и Ag могли быть габброиды, пироксениты или гипербазиты, с которыми генетически связаны многочисленные проявления родингитов Агардага [Ойдуп, Кужугет, 1989]. Содержание серебра в базитах и ультрабазитах [Григорьев, 2009] сопоставимо с его количеством в родингитах и нефритоидах Агардага (см. табл. 5), и, следовательно, серебро могло вымываться поступающим флюидом, переноситься и отлагаться из него. Однако концентрации Cu, Au и S в родингитах и нефритоидах Агардага превышают в несколько раз их содержание в базитах и ультрабазитах, что позволяет предположить дополнительный привнос этих элементов флюидом.

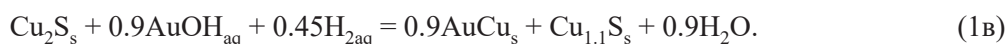
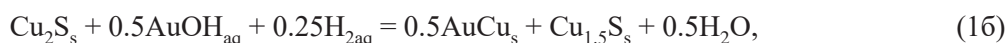
Поскольку самородная медь содержится во многих незолотоносных родингитах базит-гипербазитовых массивов Урала, Сибири, Канады, США, Болгарии, то Э.М. Спиридонов и П.А. Плетнев [2002] обосновывают образование родингитов с медистым золотом при воздействии золотоносных гидротерм на самородную медь. Наличие большого количества сульфидов меди от халькозина до ковеллина на Агардаге позволяет предположить образование золотоносных родингитов при взаимодействии Au, Ag-золотоносных гидротерм с халькозином серпентинитов, а не с самородной медью.

На треугольной диаграмме Cu—Au—Ag (рис. 11, а) показаны наиболее характерные составы минералов группы самородного золота и меди, а на диаграмме Cu—Ag—S (б) — типичные составы сульфидов меди рудопоявления Агардаг. Обе эти диаграммы показывают ассоциации минералов золота, серебра и меди с сульфидами меди разного состава, характерные для разных стадий. На ранней стадии формирования родингита отлагались мелкие частицы AuCu и сульфиды меди — халькозин и дигенит. «Ранний» электрум  $\text{Ag}_{0.50-0.49}\text{Au}_{0.50-0.51}$  (650—660 ‰) с тетрааурикупридом появляется как продукт распада высокотемпературного твердого Cu—Au—Ag раствора —  $\sim\text{Au}_{0.50}\text{Cu}_{0.33}\text{Ag}_{0.17}$  (см. рис. 5, б), который, по-видимому, образуется, когда раствор становится перенасыщенным по отношению ко всем трем элементам на более поздней стадии и в результате охлаждения становится неустойчивым и распадается.

Наличие зональных ксеноморфных зерен золота, внешняя часть которых представлена электрумом  $\text{Ag}_{0.70-0.64}\text{Au}_{0.30-0.36}$  (440—510 ‰), а внутренняя — крупными включениями AuCu, имеющими аналогичную, но уменьшенную форму по сравнению с «поздним» электрумом (см. рис. 8, а, б; 9), и иногда присутствие округлых микровключений сульфидов меди, обедненных металлом (анилит, джирит, спонкопит, ярроут) и нередко содержащих незначительные количества примеси серебра, свидетельствуют о возможном их замещении и участии Au-Ag-носных гидротермальных растворов. Следует отметить, что в родингитах бедные медью сульфиды встречаются в сростании с AuCu и электрумом  $\text{Ag}_{0.70-0.64}\text{Au}_{0.30-0.36}$ , а также замещают халькозин и дигенит.

Согласно результатам термодинамических расчетов, выполненных при разработке модели рудообразования на месторождении Золотая гора (Урал, Россия) [Murzin et al., 2018], рудоносные флюиды характеризовались водно-хлоридно-низкоуглекислотным составом, а основными формами переноса золота в зависимости от температуры в гидротермальных растворах были сульфидные, гидроксо- и хлоридные комплексы —  $\text{AuHS}_2^-$  (100—250 °C),  $\text{AuHS}$  (250—350 °C),  $\text{AuOH}$  (350—500 °C), серебра —  $\text{AgCl}_2^-$  (100—300 °C) и  $\text{AgHS}$  (300—500 °C). В случае Агардага, для рудоносных щелочных растворов более реальны гидроксокомплексы благородных металлов  $\text{AgOH}$ ,  $\text{Ag}(\text{OH})_2^-$ ,  $\text{AuOH}$  и  $\text{Au}(\text{OH})_2^-$  [Пальянова, Колонин, 2007].

Возможные реакции с участием гидротермальных растворов и ранее сформированного сульфида меди — халькозина с образованием AuCu и сульфидов с пониженными содержаниями меди могли быть следующими в случае доминирования гидроксокомплекса AuOH и отложения сульфида меди, например, анилита (1а) или джирита (1б), или ярроуита (1в):



Образование AuCu и электрума состава  $\text{Ag}_{0.65}\text{Au}_{0.35}$  или  $\text{Ag}_{0.5}\text{Au}_{0.5}$  могло происходить при взаимодействии гидротермального раствора с халькозином. В случае доминирования комплекса серебра  $\text{AgOH}$

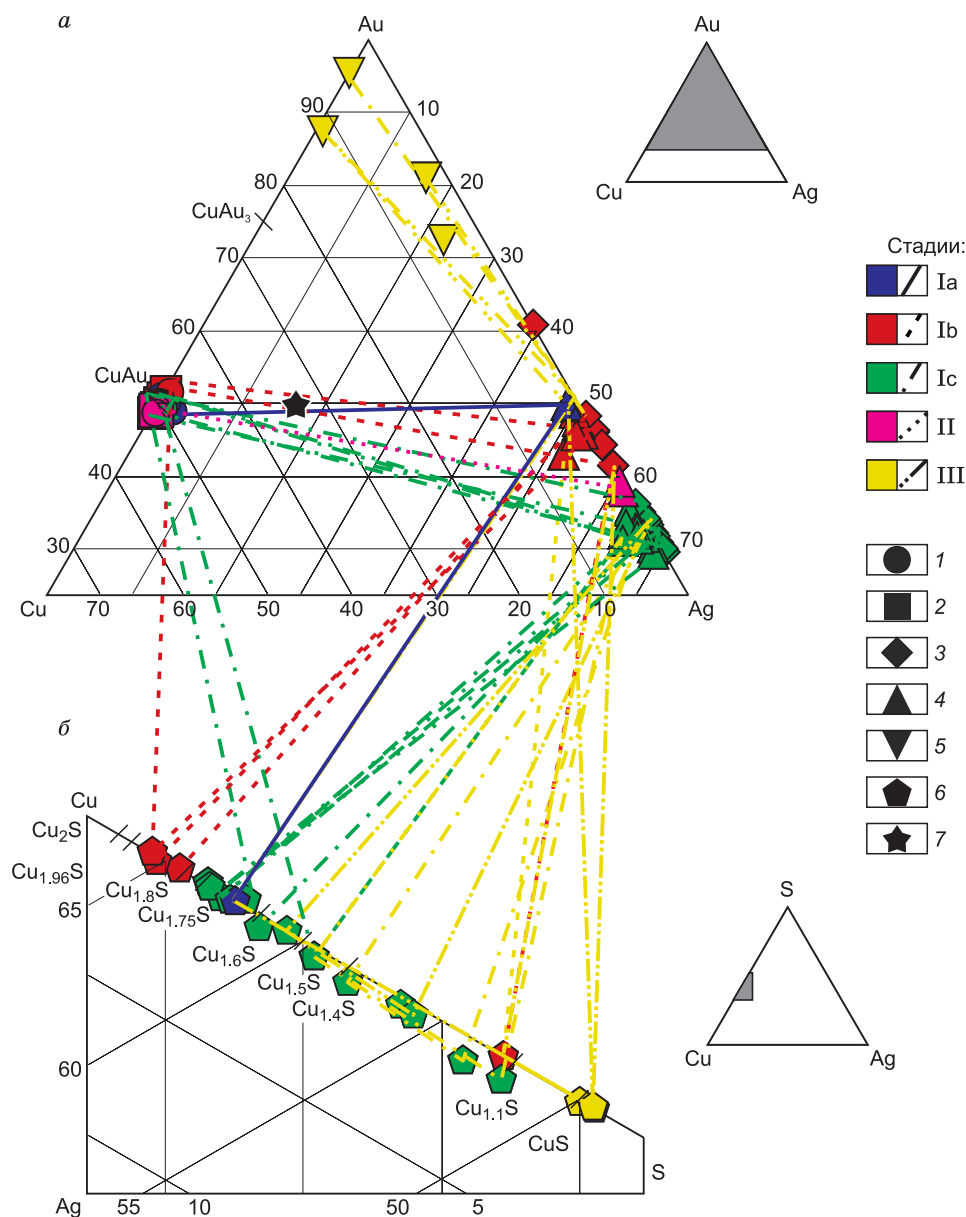


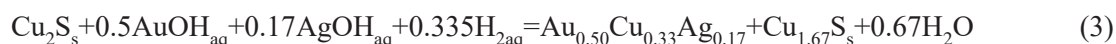
Рис. 11. Тройные диаграммы Au–Cu–Ag (а) и Cu–Ag–S (б) с составами минералов группы самородного золота и меди и сульфидов меди (ат. %) разных стадий (I–III) формирования рудопроявления Агардаг.

1 — Ag-содержащий тетрааурикуприд, 2 — тетрааурикуприд, 3 — электрум, 4 — медьсодержащий электрум, 5 — высокопробное золото, б — составы сульфидов меди, 7 — состав тройного твердого раствора  $Au_{0.50}Cu_{0.33}Ag_{0.17}$ .

и  $AuOH$ , а также состава образующегося сульфида меди (например, джирита) следующие реакции могли быть реализованы:



Образование твердого раствора состава  $Au_{0.50}Cu_{0.33}Ag_{0.17}$  также могло происходить с участием Au-, Ag-содержащего гидротермального раствора при взаимодействии его с халькозином (см. рис. 5, б):



с его дальнейшим распадом на AuCu и электрум:



Для прохождения реакций (1а)—(1в), (2а)—(2б) и (3) требуются восстановительные условия и присутствие водорода. Наличие восстановительных условий в рудообразующих процессах подтверждается присутствием водорода в составе газовой флюидной включений по результатам термобарогеохимических исследований Агардага [Мурзин и др., 2006].

Наличие кайм (см. рис. 5 *z*, *d*; 6, *a*), зональных структур (см. рис. 4, *b*; 8, *a-d*; 9), неоднородное строение самородного золота (см. рис. 8, *a-в*; 9) свидетельствуют о процессах замещения, связанных с поступлением флюида и его эволюцией. Образование микропрожилков высокопробного золота (см. рис. 5, *e*) следует объяснить более интенсивным растворением серебра и выносом его из электрума по сравнению с золотом в гипергенных окислительных условиях, что подтверждается развитием ковеллина и брошантита по халькозину и другим сульфидам меди (анилит, джирит, спинокопит, ярроуит).

Полученные результаты свидетельствуют, что формирование золотоносных родингитов в массивах гипербазитов происходит в специфических условиях. Образование родингитов с Au-Ag-Cu минерализацией и образование медистого золота обусловлено наличием CO<sub>2</sub>-содержащих низкосернистых бесхлоридных Au-, Ag-носных щелочных флюидов и восстановительной обстановкой. Источниками таких флюидов могут быть глубокозалегающие базит-гипербазитовые породы, богатые этими металлами и подвергшиеся метаморфизму [Ulrich et al., 1999; Ague, 2003; Rauchenstein-Martinek et al., 2014]. Согласно данным ряда авторов [Ступаков, Симонов, 1977; Изох и др., 1988], Агардагский массив представляет собой фрагмент офиолитовой пластины, сложенной преимущественно дунит-гарцбургитовым комплексом метаморфических перидотитов.

Важным фактором рудоносности родингитов является наличие синтетектонической проницаемости этих пород на более высоком гипсометрическом уровне. При наличии ряда благоприятных условий родингиты многих массивов гипербазитов могут быть золотосодержащими.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Минеральный состав родингитов Агардага отличается от других типов родингитов, описанных в литературе [Schandl et al., 1989; Schandl, Mittwede, 2001; Koutsovitis et al., 2013], преобладанием Na-содержащих диопсида и актинолита, альбита, многообразием аксессуарных минералов — хромшпинелида, граната, маухерита, орселита, никелина, халькозина, дигенита, миллерита, паркерита, борнита, количество которых не превышает 1 %, а также наличием хорошо развитой Au-Cu-Ag минерализации.

Минералы и интерметаллиды системы Au-Cu-Ag в родингитах и нефритоидах представлены: 1) купроауридом и тетрааурикупридом (редко с примесями серебра); 2) электрумом состава Ag<sub>0.50-0.49</sub>Au<sub>0.50-0.51</sub> (650—660 ‰) в сростании с AuCu, нередко в виде структур распада; 3) электрумом состава Ag<sub>0.70-0.64</sub>Au<sub>0.30-0.36</sub> (440—510 ‰), содержащим микровключения AuCu и джирит-ярроуит; 4) высокопробным золотом (750—990 ‰) в виде прожилков как в раннем, так и позднем электрумах; 5) самородной медью.

Исследование взаимоотношений минералов золота, меди и серебра, а также сульфидов меди позволили обосновать механизм образования медистого золота и Au-Cu интерметаллидов. Наличие зональных структур свидетельствует о воздействии на халькозин более поздних Au-, Ag-содержащих гидротермальных флюидов и их эволюции.

Основным источником Au-Cu-Ag минерализации родингитов и нефритоидов следует считать ультрабазиты, базиты и метаморфогенные или магматогенные флюиды. Образование родингитов с Au-Cu-Ag минерализацией и образование медистого золота обусловлено участием CO<sub>2</sub>-содержащих низкосернистых бесхлоридных Au-, Ag-носных щелочных флюидов и восстановительной обстановкой.

Авторы благодарны первооткрывателям Агардагского проявления А.И. Кудрявцевой и В.И. Кудрявцеву за предоставленную в наше распоряжение коллекцию образцов пород и руд. Авторы благодарят также к.г.-м.н. Н.С. Карманова (ИГМ СО РАН), Н.П. Горбунову, Л.А. Татаринovu, Г.С. Неупокоеву, Г.А. Аввакумову, Д.В. Киселеву (ИГиГ УрО РАН) за аналитические данные.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 16-05-00407а) и в рамках государственного задания (проект № 0330-2016-0001).

## ЛИТЕРАТУРА

Агафонов Л.В., Монгуш А.А., Ойдул Ч.К. Особенности состава золота из пород мафит-ультрамафитовых массивов Тувы и Монголии // Состояние и освоение природных ресурсов Тувы и сопредельных регионов Центральной Азии. Геоэкология природной среды и общества. Кызыл, ТувИКОПР СО РАН, 2004, с. 27—37.

- Берзон Р.О.** Золоторудные гипербазиты. М., ВИЭМС, 1983, 72 с.
- Горелова Н.Н.** Проявления локального метасоматоза и связь с ними рудной минерализации на одном из гипербазитовых массивов Корякского нагорья // Изв. вузов. Геология и разведка, 1990, № 2, с. 73—78.
- Григорьев Н.А.** Распределение химических элементов в верхней части континентальной коры. Екатеринбург, Изд-во УрО РАН, 2009, 382 с.
- Дамдинов Б.Б., Жмодик С.М., Миронов А.Г., Очиров Ю.Ч.** Благороднометалльная минерализация в родингитах юго-восточной части Восточного Саяна // Геология и геофизика, 2004, т. 45 (5), с. 577—587.
- Жмодик С.М., Миронов А.Г., Жмодик А.С.** Золотоцентрирующие системы офиолитовых поясов (на примере Саяно-Байкало-Муйского пояса). Новосибирск, Изд-во «Гео», 2008, 304 с.
- Изох А.Э., Владимиров А.Г., Ступаков С.И.** Магматизм Агардагской шовной зоны (Юго-Восточная Тува) // Геолого-петроструктурные исследования Юго-Восточной Тувы. Новосибирск, Наука, 1988, с. 19—75.
- Казаченко В.Т., Мирошниченко Н.В., Перевозникова Е.В., Карабцов А.А.** Минеральные формы благородных металлов в металлоносных отложениях триасово-юрской углеродистой толщи Сихотэ-Алиня // ДАН, 2008, т. 421, № 3, с. 383—386.
- Колонин Г.Р., Пальянова Г.А., Широносова Г.П., Моргунов К.Г.** Термодинамическая модель возможной золотоносности высокотемпературного хлоридного водно-углекислого флюида // Геохимия, 1994, № 12, с. 1725—1734.
- Колонин Г.Р., Пальянова Г.А., Широносова Г.П., Моргунов К.Г.** Влияние углекислоты на внутренние равновесия во флюиде при формировании золоторудных гидротермальных месторождений // Геохимия, 1997, № 1, с. 46—57.
- Кудрявцева А.И., Кудрявцев В.И.** Проявление медистого и серебристого золота в благороднометалльном оруденении южно-тувинского гипербазитового комплекса // Состояние и освоение природных ресурсов Тувы и сопредельных регионов Центральной Азии. Геоэкология природной среды и общества / Ред. В.И. Лебедев. Кызыл, ТувИКОПР СО РАН, 2003, с. 45—48.
- Лаптев Ю.В., Пальянова Г.А.** Экспериментальное и термодинамическое исследование растворимости серебра в водно-хлоридно-углекислом флюиде // Геохимия, 2001, № 2, с. 178—187.
- Ложечкин М.П.** Новые данные о химическом составе «медистого» золота // Докл. АН СССР, 1939, т. 24, № 5, с. 454—457.
- Мурзин В.В.** Происхождение флюида при формировании золотоносных родингитов по изотопным данным (на примере Карабашского массива альпинотипных гипербазитов, Южный Урал) // ДАН, 2006, т. 406, № 5, с. 683—686.
- Мурзин В.В., Суставов С.Г.** Твердофазные превращения в природном медистом золоте // Изв. АН СССР. Сер. Геологическая, 1989, № 11, с. 94—104.
- Мурзин В.В., Сазонов В.Н.** Происхождение оруденения с медистым золотом в альпинотипных гипербазитах // ДАН, 1999, т. 366, № 6, с. 797—798.
- Мурзин В.В., Шанина С.Н.** Флюидный режим формирования и происхождение золотоносных родингитов Карабашского массива альпинотипных гипербазитов на Южном Урале // Геохимия, 2007, №10, с. 1085—1099.
- Мурзин В.В., Кудрявцев В.И., Берзон Р.О., Суставов С.Г.** Медистое золото в зонах родингитизации // Геология рудных месторождений, 1987, т. 29, № 5, с. 96—99.
- Мурзин В.В., Сазонов В.Н., Варламов Д.А., Шанина С.Н.** Золотое оруденение в родингитах массивов альпинотипных гипербазитов // Литосфера, 2006, № 1, с. 113—134.
- Мурзин В.В., Варламов Д.А., Шанина С.Н.** Новые данные о золото-антигоритовой формации Урала // ДАН, 2007, т. 417, № 6, с. 810—813.
- Мурзин В.В., Варламов Д.А., Ронкин Ю.Л., Шанина С.Н.** Происхождение золотоносных родингитов Карабашского массива альпинотипных гипербазитов на Южном Урале // Геология рудных месторождений, 2013, т. 55, № 4, с. 320—341.
- Мурзин В.В., Варламов Д.А., Пальянова Г.А., Журавкова Т.В.** Золотоносные родингиты в Агардагском массиве гипербазитов (Ю. Тува) // Металлогения древних и современных океанов. Миасс, ИМин УрО РАН, 2016, т. 22, с. 201—206.
- Ойдуп Ч.К., Кужугет К.С.** О генезисе родингитов Агардагского гипербазитового массива // Гипербазитовые ассоциации складчатых областей. Вып. 5. Петрохимия, минералогия, геохимия. Новосибирск, ИГиГ СО АН СССР, 1989, с. 100—111.
- Пальянова Г.А., Колонин Г.Р.** Геохимическая подвижность Au и Ag в условиях гидротермального переноса и отложения (термодинамическое моделирование) // Геохимия, 2007, № 8, с. 814—828.

- Покровский П.В., Мурзин В.В., Берзон Р.О., Юников Б.А.** К минералогии самородного золота месторождения Золотая Гора // Записки ВМО, 1979, ч. 108, вып. 3, с. 317—326.
- Речкин А.Н.** О новом типе золотого оруденения в ультрабазитах // Геология и геофизика, 1974 (2), с. 49—53.
- Рудашевский Н.С., Рудашевский В.Н., Ниелсен Т.Ф.Д., Шебанов А.Д.** Сплавы и интерметаллиды золота и меди в золото-палладиевых рудах Скаергардского массива (Гренландия) // Зап. РМО, 2014, ч. 143, вып. 4, с. 1—23.
- Рябчиков И.Д., Когарко Л.Н., Сазонов А.М., Кононова Н.Н.** Условия формирования золоторудной минерализации в щелочно-ультраосновных магматических комплексах // ДАН, 2016, т. 468, № 6, с. 680—683.
- Секерин А.П.** Петрология родингитов Саяно-Байкальской горной области // Докл. АН СССР, 1982, т. 262, № 1, с. 175—177.
- Спиридонов Э.М., Плетнев П.А.** Месторождение медистого золота Золотая Гора (о «золото-родингитовой» формации). М., Научный мир, 2002, 220 с.
- Ступаков С.И., Симонов В.А.** Особенности минералогии гипербазитов — критерии палеогеодинамических условий формирования офиолитов Алтае-Саянской складчатой области // Геология и геофизика, 1997, т. 38 (4), с. 746—755.
- Чудненко К.В., Пальянова Г.А.** Термодинамические свойства твердых растворов в системе Au—Ag—Cu // Геология и геофизика, 2014, т. 55 (3), с. 449—463.
- Ague J.J.** Fluid flow in the deep crust // Treatise Geochem., 2003, v. 3, p. 195—228.
- Akinfiyev N.N., Zotov A.V.** Thermodynamic description of equilibria in mixed fluids (H<sub>2</sub>O-non-polar gas) over a wide range of temperature (25—700 °C) and pressure (1—5000 bars) // Geochim. Cosmochim. Acta, 1999, v. 63, p. 2025—2041.
- Bach W., Klein F.** The petrology of seafloor rodingites: Insights from geochemical reaction path modeling // Lithos, 2009, v. 112, p. 103—117.
- Chudnenko K.V., Palyanova G.A.** Thermodynamic modeling of native formation Cu-Ag-Au-Hg solid solutions // Appl. Geochem., 2016, v. 66, p. 88—100.
- Einaudi M.T., Hedenquist J.W., Inan E.E.** Sulfidation state of fluids in active and extinct hydrothermal systems: transitions from porphyry to epithermal environments // Volcanic, geothermal and ore-forming fluids: Rulers and witnesses of processes within the earth / Eds. S.F. Simmons, I. Graham. Society of Economic Geologists Special Publication, 2003, v.10, p. 285—314.
- Evans B.W.** Metamorphism of Alpine peridotite and serpentinite // Annu. Rev. Earth Planet. Sci., 1977, v. 5, p. 397—447.
- Frost B.R.** Contact metamorphism of serpentinite, chloritic blackwall and rodingite at Paddy-Go-Easy Pass, central Cascades, Washington // J. Petrol., 1975, v. 16, p. 272—313.
- Frost B.R., Beard J.S., McCaig A., Condliffe E.** The formation of micro-rodingites from IODP hole U1309D: key to understanding the process of serpentinization // J. Petrol., 2008, v. 49, p. 1579—1588.
- Hatzipanagiotou K., Tsikouras B., Migiros G., Gartzos E., Serelis K.** Origin of rodingites in ultramafic rocks from Lesvos island (NE Aegean, Greece) // Ofioliti, 2003, v. 28, p. 13—23.
- Klein F., Bach W., McCollom T.M.** Compositional controls on hydrogen generation during serpentinization of ultramafic rocks // Lithos, 2013, v. 178, p. 55—69.
- Knight J., Leitch C.H.B.** Phase relations in the system Au—Cu—Ag at low temperatures, based on natural assemblages // Canad. Miner., 2001, v. 39, p. 889—905.
- Knipe S.W., Fleet M.E.** Gold-copper alloy minerals from the Kerr Mine, Ontario // Canad. Miner., 1997, v. 35, p. 573—586.
- Kokh M.** Role of CO<sub>2</sub> in the transfer of economic metals by geological fluids. Geochemistry. Universite Toulouse III Paul Sabatier, 2016, <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01274297>.
- Koutsovitis P., Magganas A., Pomonis P., Ntaflos T.** Subduction-related rodingites from East Othris, Greece: mineral reactions and physicochemical conditions of formation // Lithos, 2013, v. 172—173, p. 139—157.
- Leblanc M., Lbouabi M.** Native silver mineralization along a rodingite tectonic contact between serpentinite and quartz diorite (Bou Azzer, Morocco) // Econ. Geol., 1988, v. 83, p. 1379—1391.
- Li X.P., Rahn M., Bucher K.** Metamorphic processes in rodingites of the Zermatt-Saas ophiolite // Intern. Geol. Rev., 2004, v. 46, p. 28—51.
- Lowenstern J.B.** Carbon dioxide in magmas and implications for hydrothermal systems // Miner. Deposita, 2001, v. 36, p. 490—502.

- Lowenstern J.B., Mahood G.A., Rivers M.L., Sutton S.R.** Evidence for extreme partitioning of copper into a magmatic vapor phase // *Science*, 1991, v. 252, p. 1405—1409.
- Maydagán L., Franchini M., Lentz D., Pons J., McFarlane C.** Sulfide composition and isotopic signature of the Altar Cu-Au deposit, Argentina: constraints on the evolution of the porphyry-epithermal system // *Can. Miner.*, 2013, v. 51, p. 813—840.
- Murzin V.V., Chudnenko K.V., Palyanova G.A., Varlamov D.A., Naumov E.A., Pirajno F.** Physicochemical model for the genesis of Cu–Ag–Au–Hg solid solutions and intermetallics in the rodingites of the Zolotaya Gora gold deposit (Urals, Russia) // *Ore Geol. Rev.*, 2018, v. 93, p. 81—97.
- Oen I.S., Kieft C.**, Nickelinite with pyrrhotite and cubanite exsolutions, Ni-Co rich loellingite and an Au-Cu alloy in Cr-Ni ores from Beni-Boussera, Morocco // *Neues Jahrb. Miner. Monatsh.*, 1974, v. 1, p. 1—8.
- O’Hanley D.S., Schandl E.S., Wicks F.J.** The origin of rodingites from Cassiar, British Columbia, and their use to estimate  $T$  and  $P(H_2O)$  during serpentinization // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1992, v. 56, p. 97—108.
- Palandri J.L., Reed M.H.** Geochemical models of metasomatism in ultramafic systems: Serpentinization, rodingitization, and sea floor carbonate chimney precipitation // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2004, v. 68, № 5, p. 1115—1133.
- Pokrovski G.S., Borisova A.Y., Bychkov A.Y.** Speciation and transport of metals and metalloids in geological vapors // *Chapter Rev. Mineral. Geochem.*, 2013, v. 76, p. 165—218.
- Rauchenstein-Martinek K., Wagner T., Wälle M., Heinrich C.A.** Gold concentrations in metamorphic fluids: A LA-ICPMS study of fluid inclusions from the Alpine orogenic belt // *Chem. Geol.*, 2014, v. 385, p. 70—83.
- Schandl E.S., Mittwede S.K.** Evolution of the Acipayam (Denizli, Turkey) rodingites // *Int. Geol. Rev.*, 2001, v. 43, p. 611—623.
- Schandl E.S., O’Hanley D.S., Wicks F.J.** Rodingites in serpentinized ultramafic rocks of the Abitibi greenstone belt, Ontario // *Canad. Miner.*, 1989, v. 27, p. 579—591.
- Seyfried Jr. W.E., Foustoukos D.I., Fu Q.** Redox evolution and mass transfer during serpentinization; an experimental and theoretical study at 200 °C, 500 bar with implications for ultramafic-hosted hydrothermal systems at mid-ocean ridges // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2007, v. 71, p. 3872—3886.
- Tsikouras B., Karipi S., Rigopoulos I., Perraki M., Pomonis P., Hatzipanagiotou K.** Geochemical processes and petrogenetic evolution of rodingite dykes in the ophiolite complex of Othrys (Central Greece) // *Lithos*, 2009, v. 113, p. 540—554.
- Ulrich T., Günther D., Heinrich C.A.** Gold concentrations of magmatic brines and the metal budget of porphyry copper deposits // *Nature*, 1999, v. 399, p. 676—679.
- Williams-Jones A.E., Heinrich C.A.** Vapor transport of metals and the formation of magmatic-hydrothermal ore deposits // *Econ. Geol. 100th Anniversary Vol.* / Eds. J.W. Hedenquist, J.F.H. Thompson, R.J. Goldfarb, J.P. Richards. 2005, p. 1287—1312.
- Williams-Jones A.E., Migdisov A.A., Archibald S.M., Xiao Z.F.** Vapor-transport of ore metals // *Geochem. Soc. Spec. Publ.*, 2002, v. 7, p. 279—305.
- Zharikov V.A., Pertsev N.N., Rusinov V.L., Callegari E., Fettes D.J.** Metasomatism and metasomatic rocks. Recommendations by the IUGS Subcommittee on the Systematics of Metamorphic Rocks. 2007, [http://www.bgs.ac.uk/SCMR/docs/papers/paper\\_9.pdf](http://www.bgs.ac.uk/SCMR/docs/papers/paper_9.pdf).
- Zheng Y.-F.** Calculation of oxygen isotope fractionation in anhydrous silicate minerals // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1993, v. 57, p. 1079—1091.

*Рекомендована к печати 7 июня 2017 г.  
А.Э. Изохом*

*Поступила в редакцию 11 января 2017 г.,  
после доработки — 27 мая 2017 г.*