

## ЭВОЛЮЦИЯ СОСТАВА СУЛЬФОСОЛЕЙ ИЗ ГРУПП ТЕТРАЭДРИТА И ЭНАРГИТА В ЭПИТЕРМАЛЬНОМ Au-Ag МЕСТОРОЖДЕНИИ МАЛЕТОЙВАЯМ (Камчатка)

Н.Д. Толстых<sup>1,✉</sup>, М.О. Шаповалова<sup>1</sup>, В.М. Чубаров<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup>Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, Петропавловск-Камчатский, бул. Пишча, 2, Россия

Поступила в редакцию: 02.10.2024

Принята в печать: 09.12.2024

Опубликована онлайн: 15.12.2024

DOI: 10.15372/GiG2024180

EDN: AATDTJ

Ссылка для цитирования:

Толстых Н.Д., Шаповалова М.О., Чубаров В.М. (2025). Эволюция состава сульфосолей из групп тетраэдрита и энаргита в эпитеpмальном Au-Ag месторождении Малетойваям (Камчатка) // Геология и геофизика, т. 66, № 5, с. 636–653, DOI: 10.15372/GiG2024180, EDN: AATDTJ.

© Н.Д. Толстых, М.О. Шаповалова, В.М. Чубаров, 2025

✉E-mail: tolst@igm.nsc.ru

Сульфосоли тетраэдритовой и энаргитовой групп из эпитеpмального Au-Ag месторождения Малетойваям были изучены методами оптической и растровой электронной микроскопии. Выявлено, что они кристаллизовались из кислых магматических вулканогенных гидротерм в условиях повышенного потенциала кислорода. Ранние сульфосоли предзолоторудной стадии Малетойваямского месторождения аргентотетраэдрит-(Zn,Fe) и тетраэдрит-(Zn,Fe), находящиеся в ассоциации с пиритом, арсенопиритом и галенитом, эволюционировали с обогащением их Te, Se и Cu. Увеличение активности этих элементов, которая является следствием возрастания окислительного потенциала среды, приводило к кристаллизации последующих стибно-, арсеноголдфилдита и минералов группы энаргита, избыток Cu в которых увеличивался с эволюцией рудоформирующей системы. Au-содержащие минералы парагенетически связаны с сульфосолями завершающего этапа этой эволюции. Тренд кристаллизации сульфосолей (As → Sb → Te) из месторождения Малетойваям характерен и для других месторождений кислотно-сульфатного типа, к которым также относятся Озерновское и Прасоловское, в противоположность обратному тренду (Te → Sb → As), характерному для сульфосолей из эпитеpмальных месторождений адуляр-серичитового типа эпитеpмальных Au-Ag месторождений.

*Эпитеpмальные месторождения, эволюция рудоформирующей системы, минералы группы энаргита, стибноголдфилдит, тетраэдрит, аргентотетраэдрит, кислотность флюидов, окислительный потенциал, Камчатка*

### ВВЕДЕНИЕ

Все эпитеpмальные месторождения мира, в частности, исследуемые месторождения Камчатки, содержат сульфосоли, которые являются индикаторами специализации рудоформирующих систем [Спирidonов и др., 2008; Staude et al., 2010; Krismer et al., 2011; Плотинская и др., 2015; Repstock et al., 2015; Любимцева и др., 2018]. Большинство эпитеpмальных месторождений в пределах вулканогенных поясов Камчатки относятся к адуляр-серичитовому [Heald et al., 1987; Бортников, Толстых, 2023] или к низкоко-сульфидизированному (low sulfidation – LS) типу [White, Hedenquist, 1990, 1995; Hedenquist, 2018]. Месторождение Малетойваям на Камчатке относится к кислотно-сульфатному или, по распространенной в настоящее время классификации, – высокосульфидизированному (high sulfidation – HS) типу. Каждый из этих типов характеризуется различными физико-химическими условиями образования, собственными типоморфными особенностями минеральных ассоциаций и, как следствие, отличается составами сульфосолей.

К сульфосолям относится множество сложных сернистых соединений, в основном это сульфоар-

сенинты, сульфоантимониты и сульфовисмутиты. Изовалентный и гетеровалентный изоморфизм слагающих элементов приводит к значительному разнообразию составов сульфосолей, среди которых выделяется несколько групп и серий внутри групп. В данной работе будут рассмотрены только две из них, которые включают минералы, ассоциирующие с Au-Ag-Te-Se минерализацией эпитеpмального месторождения Малетойваям: группы тетраэдрита и группы энаргита.

**Минералы группы тетраэдрита.** Для расчета эмпирической формулы минералов группы тетраэдрита были предложены различные подходы: на основе 13 анионов (S + Se), 29 или 27 общих атомов (в зависимости от концентрации Te) или 4 атомов полуметаллов [Trudu, Knittel, 1998; Moëlo et al., 2008; Kozlov, Okrugin, 2022]. Согласно [Biagioni et al., 2020], общая структурная формула минералов, принадлежащих к группе тетраэдрита, представлена в следующем виде:  $M^{(2)}A_6^{M(1)}(B_4C_2)^{X(3)}D_4^{S(1)}Y_{12}^{S(2)}Z$ , где A = Cu<sup>+</sup>, Ag<sup>+</sup>, □ (вакансия) и возможны кластеры (Ag<sub>6</sub>)<sup>4+</sup>; B = Cu<sup>+</sup> и Ag<sup>+</sup>; C = Zn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Cu<sup>+</sup> и Fe<sup>3+</sup>; D = Sb<sup>3+</sup>, As<sup>3+</sup>, Bi<sup>3+</sup> и Te<sup>4+</sup>; Y = S<sup>2-</sup> и Se<sup>2-</sup> и Z = S<sup>2-</sup>, Se<sup>2-</sup> и □.

Наиболее распространены в природе соединения теннантит-тетраэдритовой изоморфной серии пере-

менного состава  $(\text{Cu,Ag})_6(\text{Cu,Zn,Fe})_4(\text{As,Sb})_4\text{S}_{13}$  с примесями  $\text{Ag}^+$  в позиции А и  $\text{Cu}^{2+}$  в позиции С (двухвалентных металлов  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$ ). Преобладание какого-либо из этих металлов способствовало выделению соответствующего минерального вида. В соответствии с номенклатурой и классификацией [Biagioni et al., 2020], а также систематикой, принятой международной минералогической ассоциацией (ИМА), этот примесный элемент добавляется в скобках к основному названию минерала, например, тетраэдрит-(Zn) или теннантит-(Fe). Вхождение  $\text{Te}^{4+}$  в позицию D (трехвалентных элементов) требует сопряженного изоморфизма в катионной группе для поддержания электронейтральности. Замещение  $(\text{As,Sb})^{3+}$  на  $\text{Te}^{4+}$  компенсируется вхождением  $\text{Cu}^+$  (и второстепенного  $\text{Ag}^+$ ) в позицию  $(\text{Fe,Zn})^{2+}$ , что действительно при условии количества  $\text{Te} < 2$  формульных коэффициентов (а. ф. е.); для более высоких содержаний  $\text{Te}$  зарядовый баланс голдфилдита поддерживается за счет образования вакансий:  $\text{Te}^{4+} \leftrightarrow \text{III}\square$  [Kase, 1986].

Преобладание  $\text{Te}$  над  $\text{Sb}$  и  $\text{As}$  в сульфосолях этой группы встречается гораздо реже. Описано не более двух десятков месторождений, в которых встречается голдфилдит или стибногидрофилдит  $\text{Cu}_{12}(\text{Te,Sb,As})_4\text{S}_{13}$  [Коваленкер и др., 2003; Plotinskaya et al., 2005; Sahlström et al., 2018; Biagioni et al., 2022], в том числе на Озерновском месторождении на Камчатке [Спирidonов, Округин, 1985; Спиридонов и др., 1990, 2014]. Обогащенный  $\text{Te}$  голдфилдит, в котором  $\text{S}^{2-}$  частично замещена на  $\text{Se}^{2-}$ , описывается на месторождении Голдфилд в Неваде [Musetti et al., 2024].

Голдфилдит относится к минералам-индикаторам оруденения кислотно-сульфатного типа [Коваленкер и др., 2003], тогда как для большинства камчатских эпитеpmальных месторождений адуляр-серицитового типа характерны  $\text{As-Te}$  аналоги: тетраэдрит, теннантит и их разновидности в ассоциации с сульфосолями  $\text{Ag}$  из группы полибазита (пирсеит, полибазит) и сульфосолями  $\text{Bi}$ ,  $\text{Pb}$  и  $\text{Sn}$  (айкинит, эмплектит, мусонит, станноидит) [Tolstykh et al., 2021, 2022a; Бортников, Толстых, 2023]. Аналогичные ассоциации описаны в пределах месторождения Дарасун в Восточном Забайкалье [Любимцева и др., 2018; Любимцева, 2019], а также на эпитеpmальных месторождениях Чукотки [Бортников и др., 2022].

**Минералы группы энаргита** представлены соединениями с общей формулой  $\text{Cu}_3\text{XS}_4$ , где  $\text{X} = \text{As}^{5+}$  и  $\text{Sb}^{5+}$ : ромбическим энаргитом  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$  или  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$  и тетрагональными люционитом  $\text{Cu}_3^+\text{As}^{5+}\text{S}_4^{2-}$  и фаматинитом  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$  [Marumo, Nowacki, 1967]. Люционит с фаматинитом образуют непрерывный твердый раствор  $\text{Cu}_3(\text{As,Sb})\text{S}_4$ , тогда как энаргит, имея одинаковые формулы с люционитом, может растворять ограниченное количество  $\text{Sb}$  (до 0.2 а. ф. е.), поскольку эти минералы имеют различные полиморфные модификации [Harcourt, 1937; Pfitzner, Bernert, 2004]. При-

сутствие в ассоциации фаматинита, люционита и энаргита рассматривается как диагностический признак высокосульфидизированной [White, Hedenquist, 1990] или кислотно-сульфатной обстановки формирования минерализации.

Поскольку на месторождении Малетойваам, которое относится к кислотно-сульфатному типу, широко проявлены сульфосоли этих двух групп, то рассмотренные особенности их состава могут характеризовать переход от умеренно к предельно окисленным условиям их формирования из кислых эпитеpmальных растворов [Tolstykh et al., 2018].

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для изучения составов сульфосолей была использована коллекция из 10 аншлифов и 12 концентратов тяжелых фракций, вмонтированных в шашки из представительной выборки образцов руд (кварцевых жил) участка Гачинг месторождения Малетойваам. Исследование образцов проводилось методами оптической и растровой электронной микроскопии как в аншлифах, так и в полированных шашках. Состав минералов изучался в ЦКП многоэлементных и изотопных исследований СО РАН (г. Новосибирск).

Химический состав минералов и текстура минеральных агрегатов из тяжелых концентратов изучались с использованием микроанализатора Mira 3 (Tescan, Чехия) с энергодисперсионным рентгеновским спектрометром EDS Oxford X-Max 80 (аналитик М.В. Хлестов). Рабочие параметры: ускоряющее напряжение 20 кВ, ток зонда 1.6 нА, время измерения 20 с и диаметр пучка ~ 2–4 мкм. В качестве стандартов использовались чистые металлы ( $\text{Ag}$ ,  $\text{Au}$ ,  $\text{Bi}$ ,  $\text{Se}$ ,  $\text{Sb}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Cu}$ ), пирит ( $\text{S}$ ), синтетический  $\text{HgTe}$  ( $\text{Te}$ ), сперрит ( $\text{As}$ ). Предел обнаружения составил 0.02 масс. %. Были выбраны следующие рентгеновские линии:  $L_\alpha$  для  $\text{Ag}$ ,  $\text{Te}$ ,  $\text{As}$ ,  $\text{Sb}$  и  $\text{Se}$ ;  $K_\alpha$  для  $\text{S}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Cu}$  и  $\text{O}$ ;  $M_\alpha$  для  $\text{Au}$  и  $\text{Bi}$ . Все анализы в таблицах приведены с учетом пределов обнаружения элементов. Эквивалентность измерений методами EDS и WDS приведена в работе [Лаврентьев и др., 2015].

Рудные минералы аншлифов были исследованы в Институте вулканологии и сейсмологии ДВО РАН с использованием сканирующего электронного микроскопа TescanVega-3, оснащенного энергодисперсионным спектрометром EMF X-MAX (аналитик В.М. Чубаров), работающего при ускоряющем напряжении 20 кВ, силе тока 0.3–0.7 нА, времени измерения 50 с и диаметре пучка ~ 1 мкм. Были использованы следующие стандарты: чистые металлы ( $\text{Au}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Se}$ ,  $\text{Sb}$ ), синтетические  $\text{FeS}_2$  ( $\text{Fe}$ ),  $\text{InAs}$  ( $\text{As}$ ),  $\text{CdTe}$  ( $\text{Te}$ ),  $\text{CuSbS}_2$  ( $\text{Sb}$ ),  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  ( $\text{Bi}$ ),  $\text{CuFeS}_2$  ( $\text{S}$ ,  $\text{Cu}$ ). Предел обнаружения составил 0.1 мас. % для всех элементов. Были выбраны следующие рентгеновские линии:  $L_\alpha$  для  $\text{Ag}$ ,  $\text{Te}$ ,  $\text{As}$ ,  $\text{Sb}$  и  $\text{Se}$ ;  $K_\alpha$  для  $\text{S}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Cu}$  и  $\text{O}$ ;  $M_\alpha$  для  $\text{Au}$  и  $\text{Bi}$ .

## СВЕДЕНИЯ О МЕСТОРОЖДЕНИИ МАЛЕТОВЬЯМ

Месторождение Малетовьям в административном отношении входит в состав Олюторского и Карагинского районных муниципальных образований Камчатского края в 70 км от пос. Корф. Оно расположено на северо-востоке Центрально-Камчатского вулканогенного пояса и приурочено к вулканотектоническим структурам в пределах Ветроваямской вулканической зоны (юго-западная часть Корякского нагорья) [Голяков, 1980]. Рудное поле, включающее несколько участков (Гачинг, Юго-Западное, Юбилейное и др.), сложено андезитами, туфами и туфо-песчаниками, относящимися к отложениям ветроваямской свиты. На месторождении выделяются три основных рудопоявления, среди которых участок Гачинг сложен окисленными золотокварцевыми рудами. В центральной части участка отмечаются вторичные кварциты с кварцевыми жилами. На периферии они сменяются алунит-каолинит-кварцевыми, серицит-каолинит-кварцевыми, каолинит-кварцевыми метасоматитами, затем аргиллизитами и пропилитами [Мелкомуков и др., 2010]. Руды участка Гачинг отличаются значительным разнообразием минеральных фаз и присутствием редких и уникальных соединений, обнаруженных в кварцевых жилах в кварцитах, среди которых было открыто четыре новых минерала золота: малетовьямит  $Au_3Se_4Te_6$ , толстыхит  $Au_3S_4Te_6$ , гачингит  $Au(Te_{1-x}Se_x)_{0.2 \approx x \leq 0.5}$  и ауроселенид  $AuSe$  [Tolstykh et al., 2020, 2022b, 2023a; Kasatkin et al., 2023]. Преобладающими формами концентрирования золота золоторудной стадии являются теллуриды и сульфоселенотеллуриды Au, сложные оксиды золота Au-Fe-Sb-As-Te-Se-O переменного состава в ассоциации с сульфосолями энаргитовой группы, а также минералами голдфилдитовой серии. Было выявлено, что руды на участке Гачинг Малетовьямского месторождения формировались в интенсивно окисленных условиях при очень высоких активностях теллура и селена в рудообразующей системе [Tolstykh et al., 2018].

## РЕЗУЛЬТАТЫ

### Взаимоотношение минералов

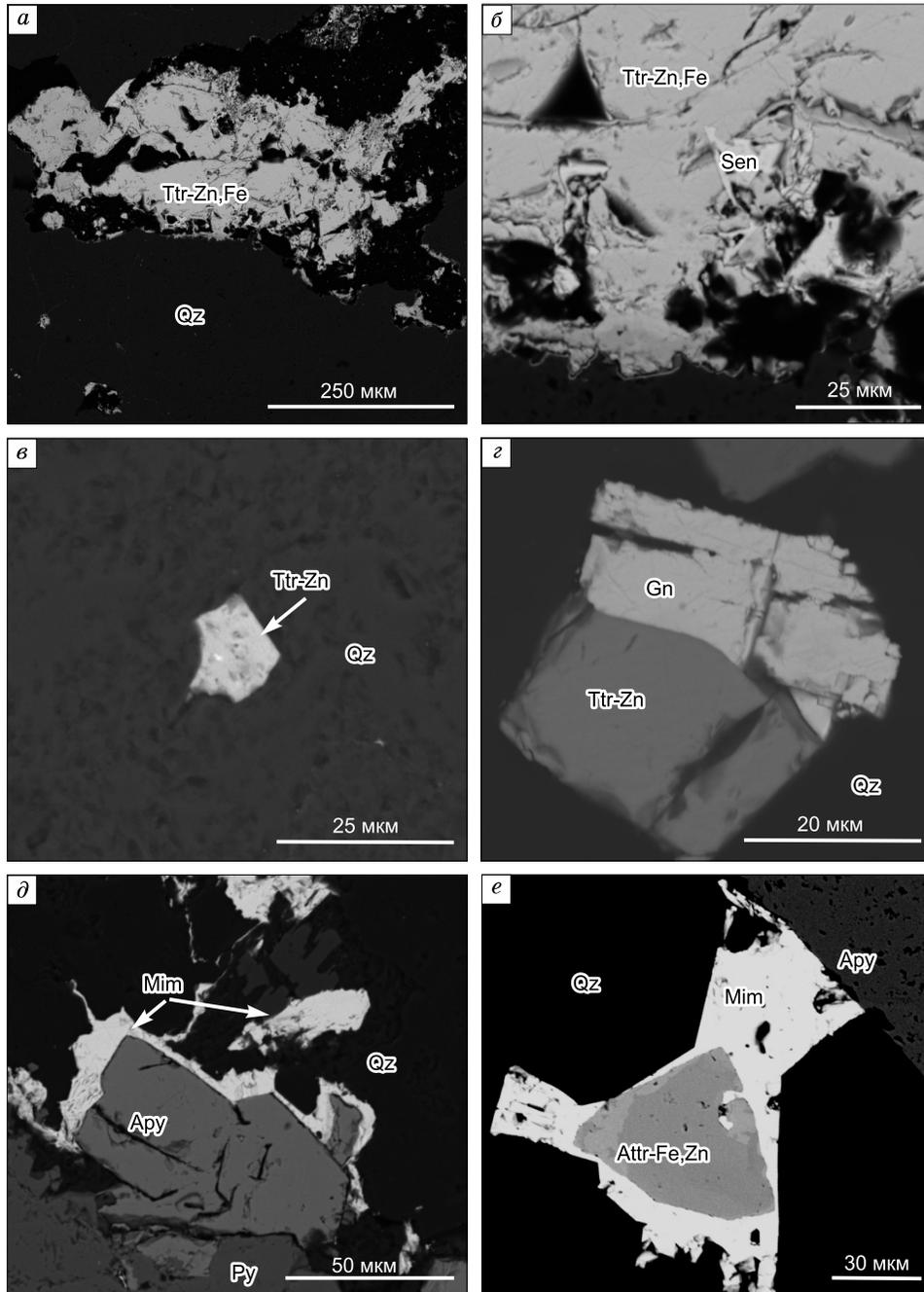
**Сульфосоли предзолоторудной ассоциации.** Сульфосоли тетраэдритовой группы встречаются в ассоциации, предшествующей золоторудной ассоциации, и представляют собой обильную вкрапленность в кварце размерами от нескольких микрон до 1.5–2.0 см. Они встречаются в виде индивидуальных зерен или в сростании с другими ассоциирующими минералами. Минералы *тетраэдритовой группы* этой ассоциации, содержащие Zn и Fe, образуют крупные зерна (см. рис. 1, а, в), в краевых частях ко-

торых отмечаются мелкие включения сенармонтита  $Sb_2S_3$  в виде пластинчатых кристаллов (см. рис. 1, б). Иногда наблюдаются сростания тетраэдрита-(Zn) с галенитом (см. рис. 1, г). *Аргентотетраэдрит-(Zn)* обнаружен нами в ассоциации с пиритом, арсенопиритом и миметизитом  $Pb_5[AsO_4]_3Cl$  (см. рис. 1, д). Миметизит приурочен, как правило, к арсенопириту, в котором он заполняет трещины и окаймляет его по краям зерен, а также заполняет трещины в кварце (см. рис. 1, д), свидетельствуя о более позднем его образовании в более окислительных условиях по сравнению с образованием арсенопирита. Аргентотетраэдрит-(Zn) образует зональные зерна до 60 мкм, включенные в миметизит. Внешние части зерна аргентотетраэдрита-(Zn) на контакте с миметизитом имеют более светлые оттенки серого на BSE изображении (см. рис. 1, е), что обусловлено большей обогащенностью их серебром.

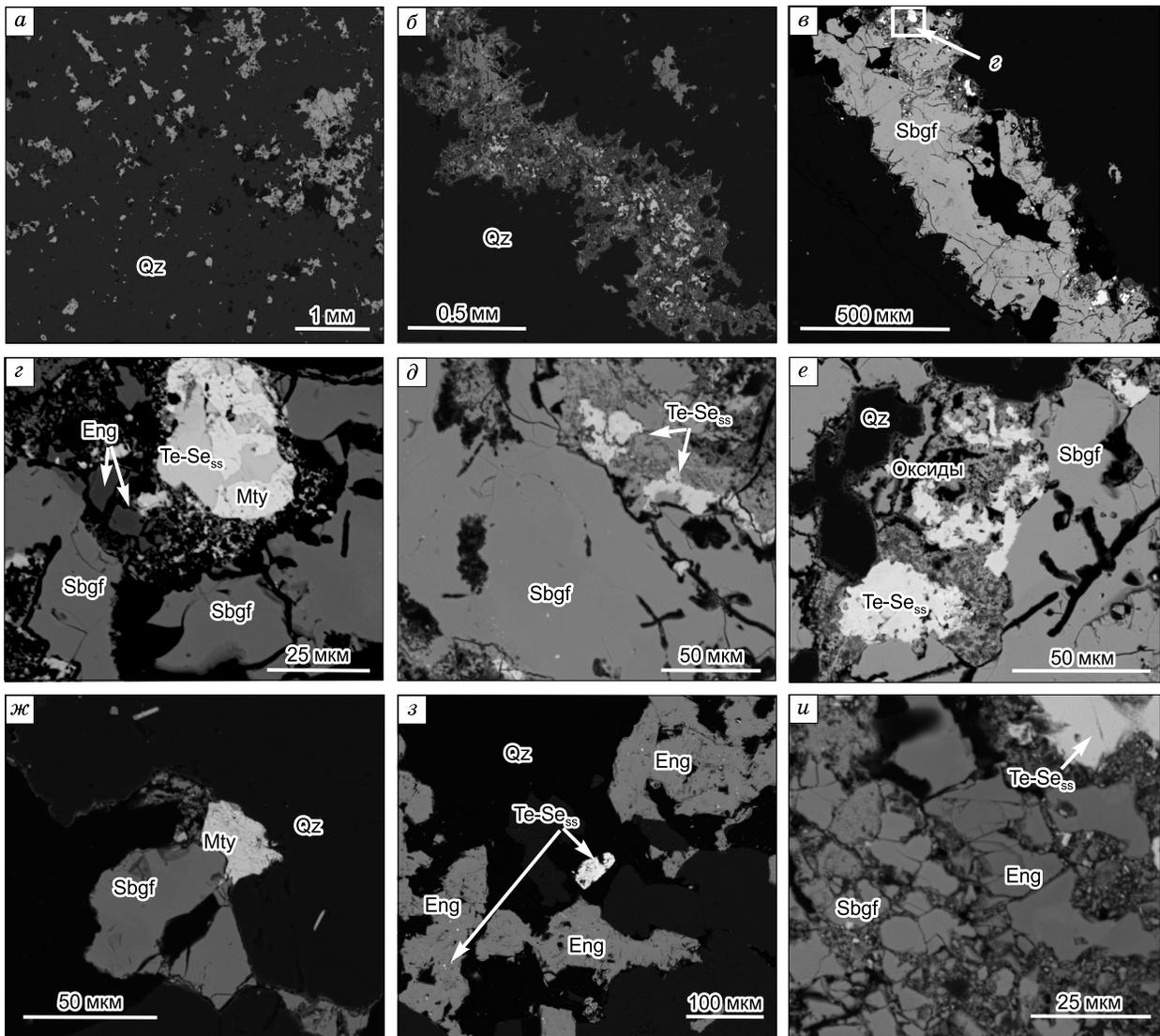
**Сульфосоли золоторудной ассоциации.** Стибиоголдфилдит и минералы группы энаргита относятся к золоторудной ассоциации, которая представляет собой вкрапленность агрегатов в кварце, сложенных сростаниями сульфосолей, самородного теллура, сложных оксидов и минералов благородных металлов (рис. 2, а). На фоне однородной мелкой вкрапленности рудных агрегатов встречаются более крупные выделения 1.5–2.0 мм (см. рис. 2, б). Ведущими Au-содержащими минералами являются твердые растворы малетовьямита  $Au_3Se_4Te_6$ –толстыхита  $Au_3S_4Te_6$ , которые являются основными минералами-концентраторами золота. Гидротермальное самородное золото по количеству обнаруженных зерен среди минералов благородных металлов не превышает 5 отн. %. Малетовьямит и толстыхит ассоциируют с вторичным «горчичным» золотом, образованным по калавериту  $AuTe_2$ , доля которого также не превышает нескольких процентов от общего числа Au-минералов. Значительную долю золоторудной ассоциации составляют окисленные соединения, представляющие собой сложные многокомпонентные соединения (теллулаты, арсенаты и антимонаты), которые в своем составе содержат переменные количества Fe и Au. *Стибиоголдфилдит* в этой ассоциации встречается в составе многокомпонентных агрегатов и в виде отдельных зерен до 1.5 мм, содержащих включения малетовьямита, Se-содержащего самородного теллура  $(Te-Se)_{ss}$  и минералов группы энаргита. Эти включения часто приурочены к зонам, сложенным раздробленными зернами окисленных соединений, развивающихся по краю зерен стибиоголдфилдита и их трещинам (см. рис. 2, в). Выделения самородного теллура, как правило, обособлены от стибиоголдфилдита каймами теллуратов и арсенатов Fe и Au (см. рис. 2, г–е). Мелкие зерна стибиоголдфилдита 20–100 мкм, включенные в кварц, часто образуют сростания с малетовьямитом, свидетельствующие

об их парагенетических взаимоотношениях. *Арсеноголдфилдит* по своей морфологии и взаимоотношениям с другими минералами аналогичен стибногголдфилдиту. Сульфосоли теннантит-тетраэдритового ряда и минералы, с ними ассоциирующие (галенит, арсенопирит), не встречаются в золоторудной ассоциации.

Минералы группы *энгерита* встречаются исключительно в золоторудной ассоциации как в тесном срастании со стибногголдфилдитом в составе крупных агрегатов, что было показано выше, так и в виде отдельных ксеноморфных включений в кварце, содержащих микронные включения самородного теллура (см. рис. 2, з). Встречаются раздробленные



**Рис. 1.** BSE-изображения сульфосолей тетраэдрита-(Zn) и аргентотетраэдрита-(Zn) из предзолоторудной ассоциации. *a* – крупное (около 1.2 мм) выделение Fe-содержащего тетраэдрита-(Zn) в кварце; *б* – фрагмент рис. 1, *a*: пластинчатые включения сенармантита в краевой части зерна тетраэдрита-(Zn); *в* – мелкое полуограненное зерно тетраэдрита-(Zn) в кварцевой матрице; *г* – срастание тетраэдрита-(Zn) и галенита; *д* – зерно арсенопирита в срастании с пиритом, окруженное интерстициальными выделениями более позднего миметизита, который также заполняет трещины в кварце; *е* – зональный кристалл аргентотетраэдрита в миметизите, срастающимся с арсенопиритом в кварце. Ttr-Zn,Fe – тетраэдрит  $Cu_{10}(Zn,Fe)_2(Sb,As)_4S_{13}$ ; Gn – галенит  $PbS$ ; Sen – сенармантит  $Sb_2O_3$ ; Attr-Fe,Zn – аргентотетраэдрит  $Ag_6(Cu_4ZnFe)Sb_4S_{13}$ ; Mim – миметизит  $Pb_5[AsO_4]_3Cl$ ; Apy – арсенопирит  $FeAsS$ ; Qz – кварц; Py – пирит.



**Рис. 2.** BSE-изображения сульфосолей золоторудной ассоциации. *a* – вкрапленность рудных агрегатов в кварце; *б* – крупный агрегат, включенный в кварц и состоящий из окисленных соединений (теллуридов, арсенатов, антимонатов), сульфосолей стибногальфилдита, минералов группы энаргита, твердых растворов теллура и селена и малотейваемита; *в* – крупное выделение стибногальфилдита, в краевых частях которого и по трещинам развиваются сложные оксиды переменного состава, к которым приурочены включения энаргита, малотейваемита и самородного теллура; *г* – фрагмент рис. 2, *в*: срастания малотейваемита и Te-Se твердого раствора (самородный теллур) в окружении зерен энаргита; *д*, *е* – включения самородного теллура, изолированного от стибногальфилдита зоной окисленных минералов; *ж* – срастание стибногальфилдита с малотейваемитом в кварце; *з* – ксеноморфные зерна энаргита и включения самородного теллура в кварце; *и* – контакт раздробленного зерна стибногальфилдита с энаргитом; самородный теллур отделен от энаргита зоной окисленных соединений. Sbgf – стибногальфилдит  $Cu_{12}(Te,Sb,As)_4S_{13}$ ; Eng – энаргит  $Cu_3As_4S_4$ ; Te-Se<sub>ss</sub> – твердый раствор теллура и селена (самородный теллур); Mty – твердые растворы малотейваемит-толстыхит  $Au_3(Se,S)_4Te_6$ ; Qz – кварц.

агрегаты энаргит-стибногальфилдита в срастании с самородным теллуrom. Трещины заполнены мелкозернистыми обломками разрушенных минералов, относящихся к окисленным соединениям. Минералы твердого раствора *фаматинит-люционита*, как правило, образуют отдельные включения в кварце до 150 мкм (рис. 3, *a*). Обнаружено включение гуанахуатита  $Bi_2Se_3$  в зерне фаматинита (см. рис. 3, *б*). Чаще всего твердые растворы фаматинит-люционита ассоциируют

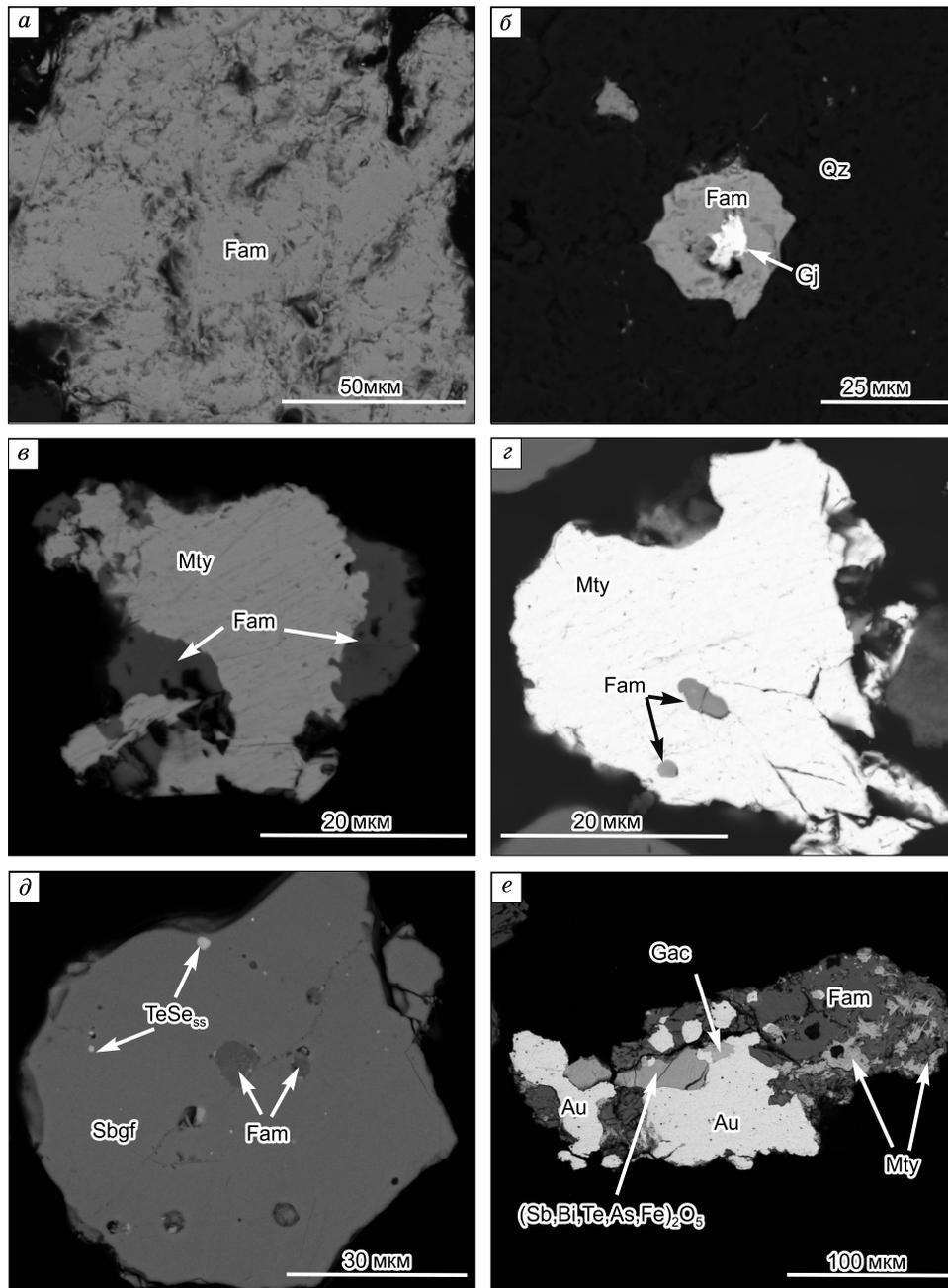
с малотейваемитом в виде кайм нарастания на него (см. рис. 3, *в*) или в виде каплевидных включений, возможно, представляющих собой заполнение пустот в минерале (см. рис. 3, *г*). Аналогичные каплевидные включения фаматинита (заполнения пустот) отмечаются также в стибногальфилдите (см. рис. 3, *д*). Фаматинит является составной частью микропарагенезиса, сложенного самородным высокопробным золотом, гачингитом  $Au(Te,Se)$ , сложными оксидными соедине-

ниями (антимонатами и арсенатами Fe и Au), а также малейваймитом, с которым он находится в непосредственном сростании (см. рис. 3, e).

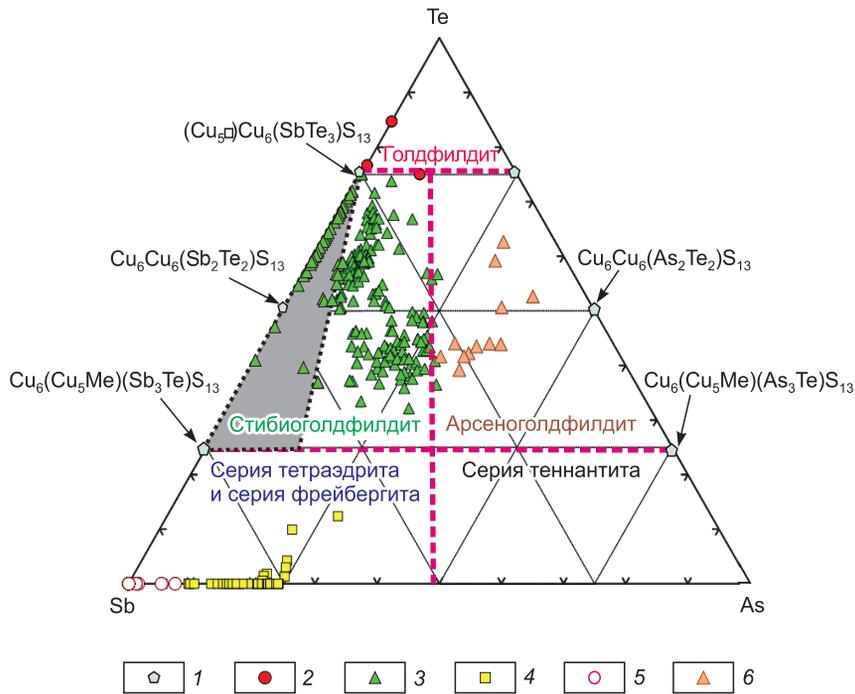
### Составы минералов

Составы минералов группы тетраэдрита рассчитаны на 29 формульных единиц (а. ф. е.). Среди них

присутствуют твердые растворы между тетраэдритом-(Fe) и тетраэдритом-(Zn), аргентотетраэдрит-(Zn) и твердые растворы между аргентотетраэдритом-(Fe) и аргентотетраэдритом-(Zn). Разнообразие выявленных минералов показано на диаграмме отношений Sb–Te–As, на которой поля минеральных видов выделены по [Biagioni et al., 2022] (рис. 4).



**Рис. 3.** BSE-изображения сульфосолей золоторудной ассоциации, относящихся к твердым растворам фаматинит-люционит. *a* – крупное зерно фаматинита; *б* – зерно фаматинита с включением гуанахуатита в кварце; *в* – микроагрегат малейваймита с каймой обрастания фаматинита; *г* – каплевидные включения фаматинита, вероятно, представляющие собой заполнение пустот в малейваймите; *д* – зерно стибиогаллфилдита с каплевидными включениями фаматинита, заполняющего пустоты; *е* – микроагрегат, сложный самородным высокопробным золотом с включениями гачингита в сростании с фаматинитом, малейваймитом и Au-содержащим оксидом. Au – высокопробное самородное золото; Mty – малейваймит  $Au_3(Se,S)_4Te_6$ ; Fam – твердые растворы фаматинит-люционит  $Cu_3(As,Sb)_4S_4$ ; Gj – гуанахуатит  $Bi_2Se_3$ ; Gac – гачингит  $Au(Te_{1-x}Se_x)_{0,2 \approx x \leq 0,5}$ ;  $(Sb,Bi,Te,As,Au,Fe)_2O_5$  – сложный оксид переменного состава.



**Рис. 4.** Соотношения между Sb, Te и As в твердых растворах сульфоселей группы тетраэдрита из месторождения Малейтоиваям. Красная штриховая линия – границы минеральных видов; тонкая черная пунктирная линия оконтуривает предполагаемое поле несмесимости, по [Biagioni et al., 2022]; аргентотетраэдрит-(Zn,Fe) – твердые растворы между аргентотетраэдрит-(Zn) и аргентотетраэдрит-(Fe); здесь и на рис. 5, 6; 1 – идеальные составы сульфоселей; 2 – голдфилдит; 3 – стибииголдфилдит; 4 – тетраэдрит-(Zn,Fe); 5 – аргентотетраэдрит-(Zn,Fe); 6 – арсениголдфилдит.

*Тетраэдрит-(Zn,Fe).* Серия тетраэдрита представлена твердым раствором между тетраэдритом-(Zn)  $[\text{Cu}_6(\text{Cu}_4\text{Zn}_2)\text{Sb}_4\text{S}_{13}]$  и тетраэдритом-(Fe)  $[\text{Cu}_6(\text{Cu}_4\text{Fe}_2)\text{Sb}_4\text{S}_{13}]$ , общую формулу которых можно условно представить как  $[\text{Cu}_6(\text{Cu}_4\text{ZnFe})\text{Sb}_4\text{S}_{13}]$ . Доля Sb в нем варьирует от 2.97 до 3.49 а. ф. е., тогда как доля As соответствует вариациям 0.69–1.18 а. ф. е. (табл. 1). Как правило, Te отсутствует в этом минерале, но иногда содержится в концентрациях, не превышающих 0.39 мас. %, что соответствует 0.2 а. ф. е. Для половины анализов этих минералов наблюдается незначительный избыток Cu (0.03–0.24 а. ф. е.) сверх 10 формульных коэффициентов в общей формуле  $\text{Cu}_6(\text{Cu}_4\text{Zn}_2)\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  (см. табл. 1). В тетраэдрите Zn преобладает над Fe, достигая 1.37 а. ф. е., тогда как доля Fe не превышает 0.77 а. ф. е. При этом Te присутствует только в наиболее железистых составах тетраэдрита (рис. 5, а). Примесь Se в тетраэдрите незначительна, достигает 2.13 мас. % (см. табл. 1), что соответствует 0.45 а. ф. е. (см. рис. 5, б). В тетраэдрите в небольших количествах присутствуют другие примеси: Ag, редко до 1, в единичном случае – 2.25 мас. %, Hg, редко до 1.5, в единичном случае 4.33 мас. %, Bi до 1.28 мас. % (см. табл. 1).

*Аргентотетраэдрит-(Zn) и твердые растворы между аргентотетраэдрит-(Zn) и аргентотетраэдрит-(Fe)*  $[\text{Ag}_6(\text{Cu}_4\text{ZnFe})\text{Sb}_4\text{S}_{13}]$  относятся к фрейбергитовой серии.

Концентрация Ag в этом минерале варьирует от 30.44 до 19.25 мас. %, причем широкие вариации наблюдаются в пределах одного кристалла, каймы которого в большей степени обогащены Ag (5.41 а. ф. е.) по сравнению с центральной частью (3.21 а. ф. е.), что показано на рис. 1, е. Но во всех случаях наблюдается недостаток Ag по сравнению со стехиометрической формулой (6 а. ф. е.), тогда как присутствует избыток Cu до 1.15 а. ф. е. Аргентотетраэдрит одновременно содержит Zn (0.82–1.02 а. ф. е.) и Fe (1.00–1.19 а. ф. е.), а в нескольких зернах – только Zn в отсутствии Fe. Отдельные зерна аргентотетраэдрита включают небольшую примесь As до 1.28 мас. % (см. табл. 2, рис. 4). Примеси теллура и селена отсутствуют в аргентотетраэдрите (см. табл. 2, рис. 5 а, б).

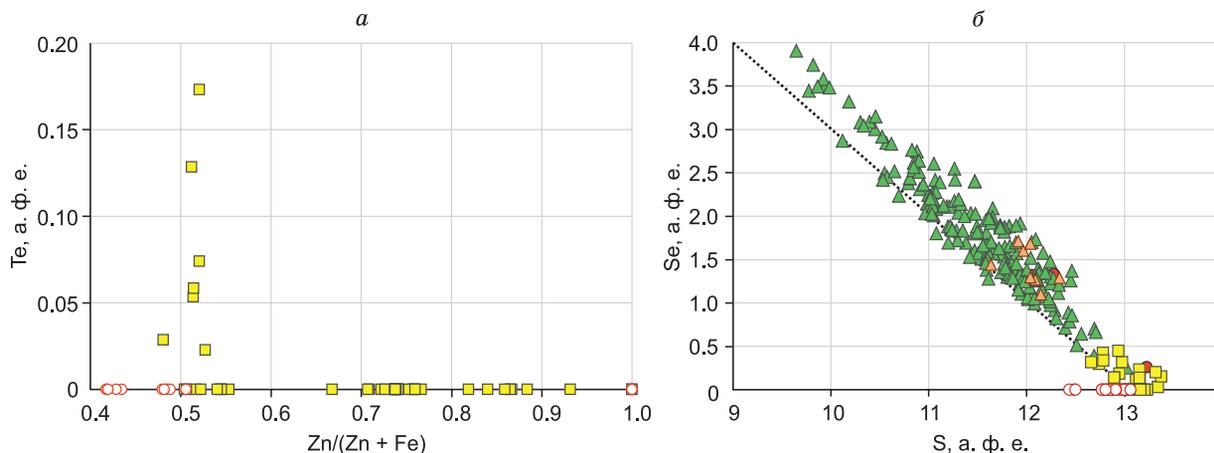
*Голдфилдит*  $[(\text{Cu}_4\text{□}_2)\text{Cu}_6\text{Te}_4\text{S}_{13}]$  представлен единичными зёрнами в рудной ассоциации. Концентрация Te в нем достигает 25.14 мас. %, что соответствует более 3 а. ф. е. и преобладает над Sb (см. рис. 4). Также в нем присутствуют незначительные примеси Ag, S замещается Se до 1.34 а. ф. е. (см. табл. 3, рис. 5).

*Стибииголдфилдит*  $[\text{Cu}_6\text{Cu}_6(\text{Sb}_2\text{Te}_2)\text{S}_{13}]$  образует широкое поле составов, которое условно подразделяется на три группы (кластера): а) с полным отсутствием As; б) некий тренд составов с переменными Sb и Te и постоянством концентраций As, где  $\text{As}/(\text{As} + \text{Sb})$  варьирует от 0.1 до 0.25; в) поле составов вне этого тренда, обогащенных As (см. рис. 4). Но со-

Таблица 1. Составы твердых растворов тетраэдрита-(Zn) и тетраэдрита-(Fe), мас. %

Cu	Fe	Ag	Zn	Sb	Te	As	Hg	Bi	S	Se	Сумма	Формула
38.32	1.49	н.п.о.	5.44	25.24	н.п.о.	3.12	н.п.о.	1.13	25.29	н.п.о.	100.03	$Cu_6Cu_3.96(Zn_{1.37}Fe_{0.44})_{\Sigma 1.81}(Sb_{3.42}As_{0.69}Bi_{0.09})_{\Sigma 4.20}S_{13.03}$
38.64	1.64	0.97	4.64	24.63	»	3.45	»	н.п.о.	25.49	»	99.46	$(Cu_{5.85}Ag_{0.15})_{\Sigma 6}Cu_4(Zn_{1.17}Fe_{0.48}Cu_{0.17})_{\Sigma 1.82}(Sb_{3.33}As_{0.76})_{\Sigma 4.09}S_{13.09}$
39.27	1.41	н.п.о.	5.21	24.27	»	3.69	»	»	25.89	»	99.74	$Cu_6Cu_4(Zn_{1.30}Fe_{0.41}Cu_{0.07})_{\Sigma 1.78}(Sb_{3.25}As_{0.80})_{\Sigma 4.05}S_{13.16}$
39.89	1.51	»	4.70	23.92	»	3.84	»	»	26.06	»	99.92	$Cu_6Cu_4(Zn_{1.17}Fe_{0.44}Cu_{0.19})_{\Sigma 1.80}(Sb_{3.19}As_{0.83})_{\Sigma 4.02}S_{13.19}$
39.23	1.44	0.70	5.14	23.80	»	3.85	»	»	25.95	»	100.11	$(Cu_{5.89}Ag_{0.11})_{\Sigma 6}Cu_4(Zn_{1.28}Fe_{0.42}Cu_{0.14})_{\Sigma 1.84}(Sb_{3.18}As_{0.84})_{\Sigma 4.02}S_{13.15}$
38.44	2.48	н.п.о.	3.60	23.06	»	3.88	0.87	0.63	25.05	»	98.01	$Cu_6Cu_4(Zn_{0.92}Fe_{0.74}Cu_{0.12}Hg_{0.07})_{\Sigma 1.85}(Sb_{3.17}As_{0.87}Bi_{0.05})_{\Sigma 4.09}S_{13.06}$
39.05	2.20	»	2.80	23.06	0.57	3.94	н.п.о.	н.п.о.	25.82	0.15	97.59	$Cu_6Cu_4(Zn_{0.71}Fe_{0.65}Cu_{0.18})_{\Sigma 1.54}(Sb_{3.14}As_{0.87}Te_{0.07})_{\Sigma 4.08}(S_{13.34}Se_{0.03})_{\Sigma 13.37}$
39.22	2.60	»	2.82	23.21	0.22	3.94	0.98	1.23	24.63	1.42	100.27	$Cu_6Cu_4(Fe_{0.77}Zn_{0.72}Cu_{0.24}Hg_{0.08})_{\Sigma 1.81}(Sb_{3.16}As_{0.87}Bi_{0.10}Te_{0.03})_{\Sigma 4.16}(S_{12.74}Se_{0.30})_{\Sigma 13.04}$
38.69	2.53	»	3.14	23.63	0.45	3.95	н.п.о.	н.п.о.	25.41	0.54	98.34	$Cu_6Cu_4(Zn_{0.79}Fe_{0.75}Cu_{0.08})_{\Sigma 1.62}(Sb_{3.21}As_{0.87}Te_{0.06})_{\Sigma 4.14}(S_{13.12}Se_{0.11})_{\Sigma 13.23}$
39.24	2.56	»	3.05	24.22	н.п.о.	4.08	0.95	0.45	25.17	2.06	101.78	$Cu_6Cu_4(Zn_{0.76}Fe_{0.75}Hg_{0.08}Cu_{0.05})_{\Sigma 1.64}(Sb_{3.24}As_{0.89}Bi_{0.04})_{\Sigma 4.17}(S_{12.78}Se_{0.42})_{\Sigma 13.20}$
39.29	2.48	»	3.48	22.60	»	4.07	0.82	0.77	25.49	н.п.о.	99.00	$Cu_6Cu_4(Zn_{0.88}Fe_{0.73}Cu_{0.20}Hg_{0.07})_{\Sigma 1.88}(Sb_{3.06}As_{0.90}Bi_{0.06})_{\Sigma 4.02}S_{13.11}$
38.31	2.51	»	3.46	23.26	»	4.11	0.69	0.83	24.96	0.89	99.02	$Cu_6Cu_4(Zn_{0.88}Fe_{0.75}Hg_{0.06}Cu_{0.05})_{\Sigma 1.72}(Sb_{3.18}As_{0.91}Bi_{0.07})_{\Sigma 4.16}(S_{12.95}Se_{0.19})_{\Sigma 13.14}$
38.87	1.47	0.86	4.91	23.41	»	4.22	н.п.о.	н.п.о.	25.99	н.п.о.	99.73	$(Cu_{5.87}Ag_{0.13})_{\Sigma 6}Cu_4(Zn_{1.22}Fe_{0.43}Cu_{0.09})_{\Sigma 1.74}(Sb_{3.13}As_{0.92})_{\Sigma 4.05}S_{13.20}$
39.58	1.34	н.п.о.	4.96	24.07	»	4.25	»	»	25.98	»	100.18	$Cu_6Cu_4(Zn_{1.23}Fe_{0.39}Cu_{0.11})_{\Sigma 1.73}(Sb_{3.21}As_{0.92})_{\Sigma 4.13}S_{13.15}$
34.68	0.67	2.25	4.79	22.63	»	4.03	4.33	0.75	24.61	0.64	99.38	$(Cu_{5.64}Ag_{0.36})_{\Sigma 6}Cu_3.71(Zn_{1.26}Hg_{0.37}Fe_{0.21})_{\Sigma 1.84}(Sb_{3.19}As_{0.92}Bi_{0.06})_{\Sigma 4.17}(S_{13.15}Se_{0.14})_{\Sigma 13.29}$
38.96	2.52	0.60	3.03	22.88	»	4.36	1.40	1.00	24.99	1.63	101.37	$(Cu_{5.91}Ag_{0.09})_{\Sigma 6}Cu_4(Zn_{0.76}Fe_{0.74}Cu_{0.13}Hg_{0.11})_{\Sigma 1.76}(Sb_{3.08}As_{0.95}Bi_{0.08})_{\Sigma 4.11}(S_{12.78}Se_{0.34})_{\Sigma 13.12}$
39.88	2.35	н.п.о.	2.99	22.71	1.39	4.51	н.п.о.	н.п.о.	26.97	0.76	101.56	$Cu_6Cu_3.98(Zn_{0.73}Fe_{0.67})_{\Sigma 1.40}(Sb_{2.97}As_{0.96}Te_{0.17})_{\Sigma 4.10}(S_{13.37}Se_{0.15})_{\Sigma 13.52}$
38.97	2.46	»	3.15	22.75	н.п.о.	4.46	»	»	26.26	0.98	99.03	$Cu_6Cu_3.97(Zn_{0.78}Fe_{0.72})_{\Sigma 1.50}(Sb_{3.04}As_{0.97})_{\Sigma 4.01}(S_{13.32}Se_{0.20})_{\Sigma 13.52}$
39.02	1.50	»	4.96	23.16	»	4.43	»	»	25.38	н.п.о.	98.45	$Cu_6Cu_4(Zn_{1.25}Fe_{0.44}Cu_{0.13})_{\Sigma 1.82}(Sb_{3.14}As_{0.98})_{\Sigma 4.12}S_{13.06}$
38.40	1.58	0.45	5.21	23.40	»	4.55	»	0.62	25.18	0.68	100.07	$(Cu_{5.93}Ag_{0.07})_{\Sigma 6}Cu_3.99(Zn_{1.31}Fe_{0.46})_{\Sigma 1.77}(Sb_{3.16}As_{1.00}Bi_{0.05})_{\Sigma 4.21}(S_{12.89}Se_{0.14})_{\Sigma 13.03}$
37.35	2.39	н.п.о.	2.96	22.59	0.41	4.58	1.19	1.17	24.90	2.13	99.67	$Cu_6Cu_3.79(Zn_{0.75}Fe_{0.71}Hg_{0.10})_{\Sigma 1.56}(Sb_{3.09}As_{1.02}Bi_{0.09}Te_{0.05})_{\Sigma 4.25}(S_{12.94}Se_{0.45})_{\Sigma 13.39}$

Примечание. Составы минералов рассчитаны на 29 а. ф. с. в соответствии с формулой  $Cu_6Cu_4(Zn,Fe,Hg)_2Sb_4S_{13}$ , н.п.о. – ниже предела обнаружения.



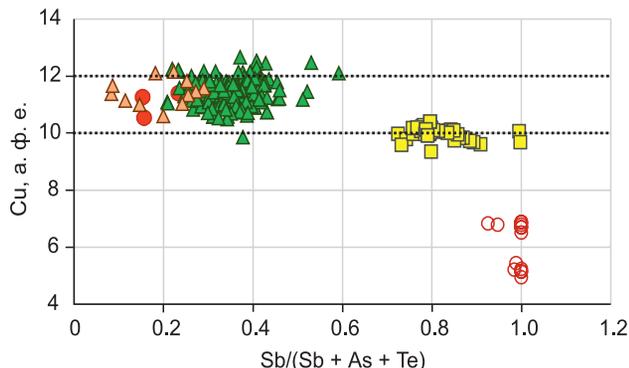
**Рис. 5.** Составы сульфосалей из группы тетраэдрита. *а* – концентрации Те в зависимости от отношения Zn/(Zn + Fe); *б* – уровень концентраций Se, замещающего S в минералах группы тетраэдрита. Усл. обозн. см. на рис. 4.

составы этих условных кластеров имеют незначительный избыток суммы полуметаллов (Sb + Te + As) до 4.29 а. ф. е. по сравнению со стехиометрической формулой (см. табл. 3). Стибиоголдфилдит также характеризуется избытком меди (см. рис. 6). Он не содержит примесей Zn, Hg и Bi. Концентрации Fe и Ag в нем установлены в некоторых зернах и не превышают 1 мас. %. Селен замещает серу почти до 4 а. ф. е. в формуле (см. рис. 5, б). В некоторых его зернах отмечается незакономерная композиционная пятнистая зональность, характеризующаяся в вариациях отношений Sb, As и Te в пределах поля составов стибиоголдфилдита с вариациями As от 1.06 а. ф. е. до полного его отсутствия (рис. 7, б).

*Арсеноголдфилдит* [Cu<sub>6</sub>Cu<sub>6</sub>(As<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>)S<sub>13</sub>] находится в подчиненном количестве по отношению к широко распространенному стибиоголдфилдиту, продолжая поле составов в мышьяковистую область диаграммы (см. рис. 4). Иногда наблюдается изменение составов этих минералов в пределах одного зерна от стибио-

голдфилдита до арсеноголдфилдита с вариациями As от 1.88 до 1.13 а. ф. е. (см. рис. 7, а). Арсеноголдфилдит умеренно обогащен Se, замещающим S до 1.71 а. ф. е., он содержит десятые доли Fe и Ag (табл. 4), иногда в нем присутствуют примеси Zn и Bi, как правило, менее 1 мас. %.

**Составы минералов группы энаргита.** На месторождении Малетойваям распространены три минеральных вида этой группы: энаргит Cu<sub>3</sub>AsS<sub>4</sub>, относящийся к орторомбической сингонии с примесью Sb не более 6 мас. %, тетрагональные люционит с формулой, аналогичной энаргиту Cu<sub>3</sub>AsS<sub>4</sub>, и фаматинит Cu<sub>3</sub>SbS<sub>4</sub>. Люционит и фаматинит образуют полный изоморфный ряд между собой Cu<sub>3</sub>AsS<sub>4</sub>–Cu<sub>3</sub>SbS<sub>4</sub>. Минеральные виды энаргита и люционита в данной работе разделены условно по содержанию Sb, которая ограниченно может входить в структуру орторомбического энаргита. Поскольку определение структуры минералов не выполнялось, то точки анализов, в которых Sb не превышает 6 мас. %, были условно отнесены к энаргиту. Эти анализы могут относиться и к люциониту, обедненному Sb (до 0.8 а. ф. е.). Люционит и фаматинит подразделяются по преобладанию As или Sb (рис. 8). Вероятно, наше условное разделение соответствует действительности, поскольку на диаграмме (S + Se) против As/(As + Sb + Te) точки анализов энаргита и люционита образуют кластеры с различающимися трендами (рис. 9, а). Иногда твердые растворы фаматинит-люционит проявляют неоднородность состава в пределах одного зерна, как, например, на рис. 7, з, где наблюдаются вариации As от 0.49 до 0.63 а. ф. е.



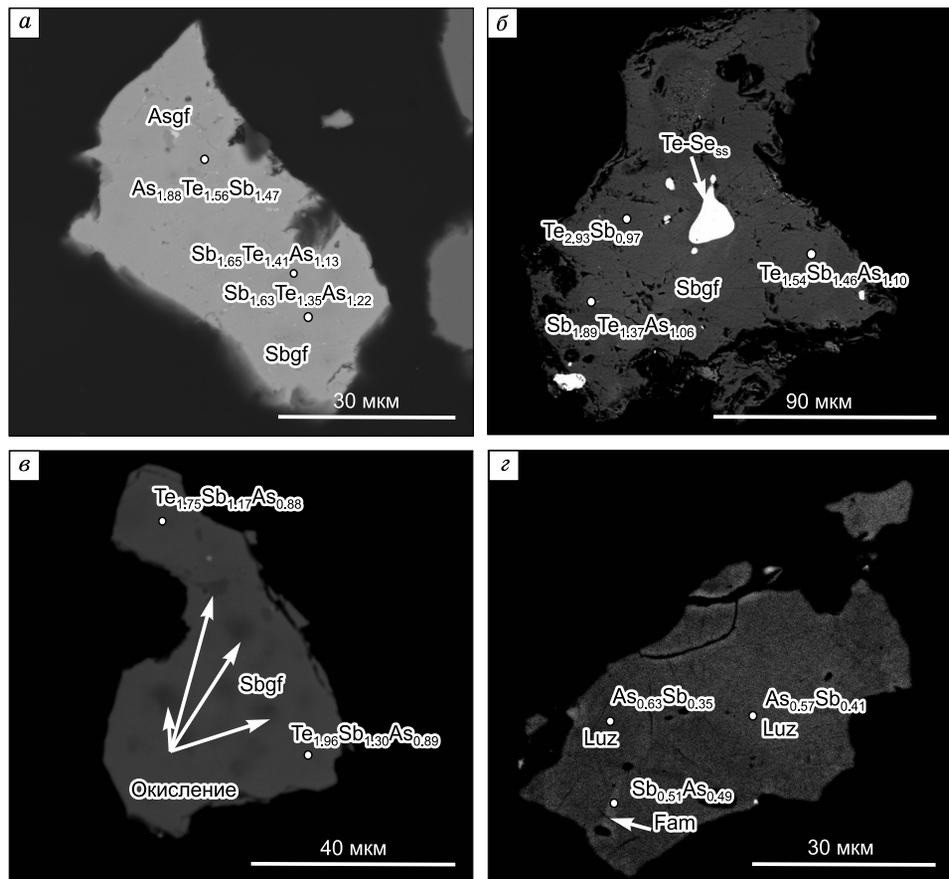
**Рис. 6.** Составы минералов группы тетраэдрита, характеризующие частично избыток Cu по сравнению с идеальными составами: 12 а. ф. е. – для стибиоголдфилдита и арсеноголдфилдита, 10 а. ф. е. – для тетраэдритов и 4 а. ф. е. – для аргентотетраэдрита. Усл. обозн. см. на рис. 4.

*Энаргит.* Составы минерала варьируют от конечного стехиометрического энаргита Cu<sub>3</sub>AsS<sub>4</sub>, соответствующего идеальной формуле, до предельного значения растворимости Sb (0.2 а. ф. е.) (см. рис. 9, а). Те присутствует эпизодически в небольшом количестве.

**Таблица 2.** Составы аргентотетраэдрита-(Zn) и твердых растворов и аргентотетраэдрита-(Zn) и аргентотетраэдрита-(Fe), мас. %

Cu	Fe	Ag	Zn	Sb	As	S	Сумма	Формула
16.78	н.п.о.	30.44	2.75	26.87	0.26	21.02	98.12	$(Ag_{5.57}Cu_{0.43})_{\Sigma 6}Cu_4(Zn_{0.83}Cu_{0.79})_{\Sigma 1.62}(Sb_{4.36}As_{0.07})_{\Sigma 4.43}S_{12.95}$
16.93	»	30.07	2.94	27.13	н.п.о.	21.18	98.25	$(Ag_{5.49}Cu_{0.51})_{\Sigma 6}Cu_4(Zn_{0.88}Cu_{0.73})_{\Sigma 1.61}Sb_{4.39}S_{13.00}$
17.46	»	29.53	2.77	27.01	0.20	20.82	97.79	$(Ag_{5.42}Cu_{0.58})_{\Sigma 6}Cu_4(Cu_{0.86}Zn_{0.84})_{\Sigma 1.70}(Sb_{4.39}As_{0.05})_{\Sigma 4.44}S_{12.86}$
16.52	3.45	30.65	2.90	26.48	н.п.о.	21.03	101.03	$(Ag_{5.41}Cu_{0.59})_{\Sigma 6}Cu_4(Fe_{1.18}Zn_{0.84}Cu_{0.36})_{\Sigma 2.38}Sb_{4.14}S_{12.48}$
24.48	3.39	20.07	3.75	25.92	»	23.23	100.84	$(Ag_{3.32}Cu_{1.68})_{\Sigma 6}Cu_4(Fe_{1.08}Zn_{1.02}Cu_{0.19})_{\Sigma 3.29}Sb_{3.80}S_{12.92}$
17.18	3.29	29.79	2.89	26.68	»	20.92	100.75	$(Ag_{5.26}Cu_{0.74})_{\Sigma 6}Cu_4(Fe_{1.12}Zn_{0.84}Cu_{0.41})_{\Sigma 2.37}Sb_{4.18}S_{12.44}$
17.11	3.33	29.60	2.82	26.56	»	21.00	100.42	$(Ag_{5.24}Cu_{0.76})_{\Sigma 6}Cu_4(Fe_{1.14}Zn_{0.82}Cu_{0.38})_{\Sigma 2.34}Sb_{4.16}S_{12.50}$
22.89	3.69	21.57	3.10	27.03	»	22.71	100.99	$Ag_{3.62}Cu_{1.38})_{\Sigma 6}Cu_4(Fe_{1.19}Cu_{1.13}Zn_{0.86})_{\Sigma 3.18}Sb_{4.01}S_{12.81}$
23.60	3.43	20.64	3.09	25.88	»	23.23	99.87	$Ag_{3.45}Cu_{1.55})_{\Sigma 6}Cu_4(Cu_{1.15}Fe_{1.11}Zn_{0.85})_{\Sigma 3.17}Sb_{3.83}S_{13.06}$
24.27	3.27	19.88	3.53	25.74	1.28	22.89	100.86	$(Ag_{3.30}Cu_{1.70})_{\Sigma 6}Cu_4(Cu_{1.13}Fe_{1.05}Zn_{0.97})_{\Sigma 3.15}(Sb_{3.78}As_{0.31})_{\Sigma 4.09}S_{12.77}$
24.16	3.13	19.97	3.41	27.74	н.п.о.	23.19	101.60	$(Ag_{3.30}Cu_{1.70})_{\Sigma 6}Cu_4(Cu_{1.09}Fe_{1.00}Zn_{0.93})_{\Sigma 3.02}Sb_{4.07}S_{12.91}$
23.67	3.17	19.55	3.80	28.43	»	22.80	101.42	$(Ag_{3.26}Cu_{1.74})_{\Sigma 6}Cu_4(Zn_{1.04}Fe_{1.02}Cu_{0.96})_{\Sigma 3.02}Sb_{4.20}S_{12.78}$
24.13	3.14	19.36	3.51	27.40	»	22.56	100.10	$(Ag_{3.26}Cu_{1.74})_{\Sigma 6}Cu_4(Cu_{1.15}Fe_{1.02}Zn_{0.97})_{\Sigma 3.14}Sb_{4.08}S_{12.77}$
23.98	3.29	19.25	3.62	26.59	0.91	22.83	100.47	$(Ag_{3.21}Cu_{1.79})_{\Sigma 6}Cu_4(Fe_{1.06}Zn_{1.00}Cu_{1.00})_{\Sigma 3.06}(Sb_{3.93}As_{0.22})_{\Sigma 4.15}S_{12.80}$

Примечание. Составы минералов рассчитаны на 29 а. ф. е.,  $Ag_6(Cu_4Zn_2)Sb_4S_{13}$ , н.п.о. – ниже предела обнаружения.



**Рис. 7.** BSE-изображения зерен сульфосолей, имеющих неоднородный состав. *а* – зерно переменного состава, изменяющегося от арсеноголдфилдита до стибิโอголдфилдита; *б* – зерно стибิโอголдфилдита с каплевидным включением самородного теллура; составы варьируют от безмышьяковистого до содержащего As 1.10 а. ф. е.; *в* – зерно стибิโอголдфилдита, подверженное окислению с образованием пятнистой текстуры; *г* – зерно люционита-фаматинита переменного состава. Белые точки – места анализов; *а–в* – вариации Te, Sb и As в позиции X в общей упрощенной формуле  $A_{10}A_2^+X_4S_{13}$  (значения в подстрочниках – формульные коэффициенты, а. ф. е.). Sbgf – стибิโอголдфилдит  $Cu_{12}(Te,Sb,As)_4S_{13}$ ; Asgf – арсеноголдфилдит  $Cu_{12}(As,Sb,Te)_4S_{13}$ ; Te-Se<sub>ss</sub> – твердый раствор теллура и селена; Luz – люционит  $Cu_3(As,Sb)S_4$ ; Fam – фаматинит  $Cu_3(Sb,As)S_4$ .

Таблица 3. Представительные составы голдфилдита и стибногголдфилдита, мас. %

№	Cu	Ag	Sb	Te	As	S	Se	Сумма	Формула
1	40.58	0.15	4.34	25.14	н.п.о.	22.32	5.98	98.51	$[Cu_4(Cu_{1.26}Ag_{0.02})]_{\Sigma 5.28}Cu_6(Te_{3.47}Sb_{0.63})_{\Sigma 4.10}(S_{12.28}Se_{1.34})_{\Sigma 13.61}$
2	40.93	0.26	6.72	23.16	»	21.83	5.90	98.80	$[Cu_4(Cu_{1.40}Ag_{0.04})]_{\Sigma 5.44}Cu_6(Te_{3.21}Sb_{0.98})_{\Sigma 4.19}(S_{12.05}Se_{1.32})_{\Sigma 13.37}$
3	43.00	н.п.о.	9.57	17.29	2.49	24.10	3.29	99.74	$Cu_6Cu_{5.43}(Te_{2.29}Sb_{1.33}As_{0.56})_{\Sigma 4.18}(S_{12.69}Se_{0.70})_{\Sigma 13.37}$
4	42.97	»	10.03	16.55	2.91	23.44	3.65	99.55	$Cu_6Cu_{5.51}(Te_{2.21}Sb_{1.40}As_{0.66})_{\Sigma 4.27}(S_{12.69}Se_{0.70})_{\Sigma 13.37}$
5	42.85	0.73	10.91	17.86	н.п.о.	22.15	4.49	98.99	$Cu_6(Cu_{5.79}Ag_{0.12})_{\Sigma 5.91}(Te_{2.21}Sb_{1.57})_{\Sigma 4.01}(S_{12.08}Se_{0.99})_{\Sigma 13.07}$
6	43.11	н.п.о.	10.61	13.20	3.86	23.38	5.21	99.37	$Cu_6Cu_{5.47}(Te_{1.75}Sb_{1.47}As_{0.87})_{\Sigma 4.09}(S_{12.32}Se_{1.12})_{\Sigma 13.44}$
7	42.37	0.44	8.46	20.75	н.п.о.	21.49	5.84	99.35	$Cu_6(Cu_{5.74}Ag_{0.07})_{\Sigma 5.81}(Te_{2.86}Sb_{1.22})_{\Sigma 4.08}(S_{11.80}Se_{1.30})_{\Sigma 13.10}$
8	43.07	н.п.о.	10.55	12.90	4.77	23.06	5.91	100.26	$Cu_6Cu_{5.41}(Te_{1.70}Sb_{1.46}As_{1.07})_{\Sigma 4.23}(S_{12.10}Se_{1.26})_{\Sigma 13.36}$
9	42.46	»	10.26	17.20	1.10	22.21	5.93	99.16	$Cu_6Cu_{5.61}(Te_{2.34}Sb_{1.46}As_{0.26})_{\Sigma 4.06}(S_{12.03}Se_{1.30})_{\Sigma 13.33}$
10	43.18	»	9.50	13.56	4.86	23.08	5.98	100.16	$Cu_6Cu_{5.43}(Te_{1.79}Sb_{1.31}As_{1.09})_{\Sigma 4.19}(S_{12.11}Se_{1.27})_{\Sigma 13.38}$
11	44.20	»	8.05	14.93	4.52	22.47	6.06	100.23	$Cu_6Cu_{5.75}(Te_{1.98}Sb_{1.12}As_{1.02})_{\Sigma 4.11}(S_{11.84}Se_{1.30})_{\Sigma 13.14}$
12	41.36	0.48	8.46	20.83	0.90	21.74	6.08	99.85	$Cu_6(Cu_{5.40}Ag_{0.08})_{\Sigma 5.48}(Te_{2.86}Sb_{1.22}As_{0.21})_{\Sigma 4.29}(S_{11.88}Se_{1.35})_{\Sigma 13.23}$
13	39.94	н.п.о.	11.65	12.63	4.77	23.36	6.32	98.67	$Cu_6Cu_{4.75}(Te_{1.69}Sb_{1.64}As_{1.09})_{\Sigma 4.42}(S_{12.46}Se_{1.37})_{\Sigma 13.83}$
14	41.10	0.54	7.99	20.56	0.79	22.31	6.33	99.62	$Cu_6(Cu_{5.27}Ag_{0.09})_{\Sigma 5.36}(Te_{2.81}Sb_{1.14}As_{0.18})_{\Sigma 4.13}(S_{12.12}Se_{1.40})_{\Sigma 13.52}$
15	40.55	0.29	7.34	22.37	0.69	21.45	6.61	99.30	$Cu_6(Cu_{5.30}Ag_{0.05})_{\Sigma 5.35}(Te_{3.10}Sb_{1.07}As_{0.16})_{\Sigma 4.33}(S_{11.84}Se_{1.48})_{\Sigma 13.32}$
16	40.65	0.51	7.62	21.15	0.82	21.24	6.82	98.81	$Cu_6(Cu_{5.36}Ag_{0.08})_{\Sigma 5.44}(Te_{2.94}Sb_{1.11}As_{0.19})_{\Sigma 4.24}(S_{11.77}Se_{1.53})_{\Sigma 13.30}$
17	40.25	0.75	10.49	12.67	5.11	22.96	6.82	99.05	$Cu_6(Cu_{4.83}Ag_{0.12})_{\Sigma 4.95}(Te_{1.70}Sb_{1.47}As_{1.17})_{\Sigma 4.34}(S_{12.24}Se_{1.48})_{\Sigma 13.72}$
18	41.35	н.п.о.	8.88	21.05	н.п.о.	21.46	6.97	99.71	$Cu_6Cu_{5.46}(Te_{2.91}Sb_{1.28})_{\Sigma 4.19}(S_{11.79}Se_{1.56})_{\Sigma 13.35}$
19	42.06	»	11.53	16.06	1.40	20.89	7.04	98.98	$Cu_6Cu_{5.69}(Te_{2.22}Sb_{1.67}As_{0.33})_{\Sigma 4.22}(S_{11.51}Se_{1.57})_{\Sigma 13.08}$
20	43.17	»	11.55	15.15	1.15	21.80	7.16	99.98	$Cu_6Cu_{5.74}(Te_{2.05}Sb_{1.64}As_{0.27})_{\Sigma 3.96}(S_{11.74}Se_{1.57})_{\Sigma 13.31}$
21	42.59	»	12.34	15.75	1.02	20.59	7.74	100.03	$Cu_6Cu_{5.79}(Te_{2.17}Sb_{1.78}As_{0.24})_{\Sigma 4.19}(S_{11.29}Se_{1.72})_{\Sigma 13.01}$
22	42.51	»	9.55	18.40	1.28	20.02	8.02	99.78	$Cu_6Cu_{5.87}(Te_{2.56}Sb_{1.39}As_{0.30})_{\Sigma 4.25}(S_{11.08}Se_{1.80})_{\Sigma 12.88}$
23	44.03	»	11.70	16.37	н.п.о.	18.97	8.28	99.35	$Cu_6Cu_{6.45}(Te_{2.31}Sb_{1.73})_{\Sigma 4.04}(S_{10.63}Se_{1.88})_{\Sigma 12.51}$
24	41.21	»	8.79	19.62	»	19.38	10.11	99.11	$Cu_6Cu_{5.70}(Te_{2.77}Sb_{1.30})_{\Sigma 4.07}(S_{10.91}Se_{2.31})_{\Sigma 13.22}$
25	40.04	»	10.00	18.90	»	19.67	10.58	99.19	$Cu_6Cu_{5.37}(Te_{2.67}Sb_{1.48})_{\Sigma 4.15}(S_{11.06}Se_{2.42})_{\Sigma 13.48}$
26	38.35	»	11.27	18.83	»	19.49	11.32	99.26	$Cu_6Cu_{4.83}(Te_{2.68}Sb_{1.68})_{\Sigma 4.36}(S_{11.05}Se_{2.61})_{\Sigma 13.66}$
27	39.16	»	10.19	18.70	1.07	19.46	11.60	100.18	$Cu_6Cu_{5.07}(Te_{2.63}Sb_{1.50}As_{0.26})_{\Sigma 4.39}(S_{10.90}Se_{2.64})_{\Sigma 13.54}$
28	38.32	»	8.58	15.75	н.п.о.	20.39	15.57	98.61	$Cu_6Cu_{4.73}(Te_{2.20}Sb_{1.25})_{\Sigma 3.45}(S_{11.31}Se_{3.51})_{\Sigma 14.82}$
29	38.56	0.58	7.73	19.57	»	16.91	15.88	99.23	$Cu_6(Cu_{5.30}Ag_{0.10})_{\Sigma 5.40}(Te_{2.86}Sb_{1.18})_{\Sigma 4.04}(S_{9.82}Se_{3.74})_{\Sigma 13.56}$

Примечание. Составы минералов рассчитаны на 29 а. ф. е. в соответствии с кристаллографическими формулами: 1–2 – голдфилдит ( $Cu_4\Box_2$ ) $Cu_6Te_4S_{13}$ ; 3–29 – стибногголдфилдит:  $Cu_6Cu_6(Sb_2Te_2)S_{13}$ , н.п.о. – ниже предела обнаружения.

К люцититу отнесены составы с Sb более 0.2 а. ф. е. (табл. 5) и отношениями As/(As + Sb + Te), соответствующими этому значению (см. рис. 9, а). Растворимость Sb в энаргите является ограниченной [Gaines, 1957] и не превышает 6 мас. % Sb (0.2 а. ф. е.):  $Cu_3(As_{0.8-1.0}Sb_{0.2-0})S_4$  [Pfitzner, Bernert, 2004]. Поскольку структурные особенности этих минералов не контролируются только составами, мы осознаем, что делаем существенное допущение в их разделении, основываясь только на различии трендов на диаграмме (см. рис. 9, а). Минералы этой группы содержат Se в своем составе, концентрации которого достигают 9.32 мас. % (0.54 а. ф. е.) (см. рис. 9, б).

## ОБСУЖДЕНИЕ

### Рудные ассоциации сульфосолей Малетойваямского месторождения

Сульфосоли Малетойваямского месторождения относятся к различным ассоциациям и временным стадиям развития рудоформирующей системы.

**Предзолоторудная стадия.** Первыми в предзолоторудной стадии кристаллизовались минералы изоморфной серии тетраэдрит-(Zn)–тетраэдрит-(Fe), которые характерны для большинства эпиптермальных Au-Ag месторождений Камчатского вулканогенного пояса. Обычно такие минералы характерны для аду-

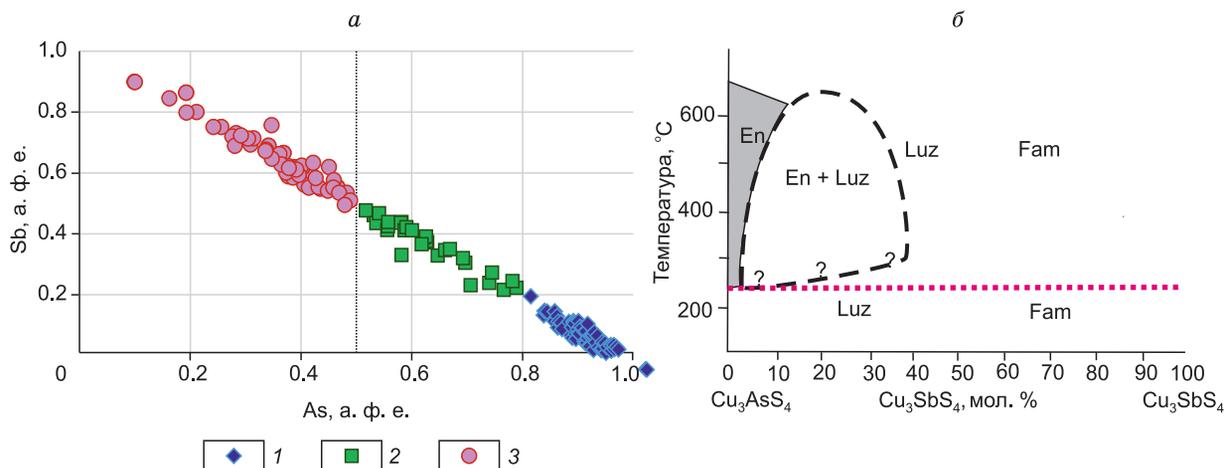
**Таблица 4.** Составы арсеноголдфилдита  $Cu_6Cu_4Cu_2As_4S_{13}$ , мас. %

Cu	Ag	Zn	Sb	Te	As	Bi	S	Se	Сумма	Формула
42.72	0.54	н.п.о.	2.52	18.68	5.15	0.86	22.94	7.13	100.54	$Cu_6Cu_4(Cu_{1.32}Ag_{0.08})_{\Sigma 1.40}(Te_{2.46}As_{1.16}Sb_{0.35}Bi_{0.07})_{\Sigma 4.04}(S_{12.04}Se_{1.52})_{\Sigma 13.56}$
42.70	н.п.о.	»	8.35	12.56	5.20	н.п.о.	22.51	5.82	97.14	$Cu_6Cu_4(Cu_{1.57})_{\Sigma 1.57}(Te_{1.70}As_{1.20}Sb_{1.18})_{\Sigma 4.08}(S_{12.09}Se_{1.27})_{\Sigma 13.36}$
43.12	0.41	»	2.50	19.66	5.34	1.17	23.01	6.11	101.32	$Cu_6Cu_4(Cu_{1.38}Ag_{0.06})_{\Sigma 1.44}(Te_{2.58}As_{1.20}Sb_{0.34}Bi_{0.09})_{\Sigma 4.21}(S_{12.04}Se_{1.30})_{\Sigma 13.34}$
45.52	н.п.о.	0.78	6.75	13.81	6.38	н.п.о.	20.95	6.20	100.39	$Cu_6Cu_4(Cu_{2.16}Zn_{0.20})_{\Sigma 2.36}(Te_{1.84}As_{1.45}Sb_{0.94})_{\Sigma 4.23}(S_{11.09}Se_{1.33})_{\Sigma 12.42}$
45.01	0.44	н.п.о.	2.54	16.27	7.03	0.54	23.66	5.27	100.76	$Cu_6Cu_4(Cu_{1.66}Ag_{0.07})_{\Sigma 1.18}(Te_{2.10}As_{1.54}Sb_{0.34}Bi_{0.04})_{\Sigma 4.02}(S_{12.15}Se_{1.10})_{\Sigma 13.25}$

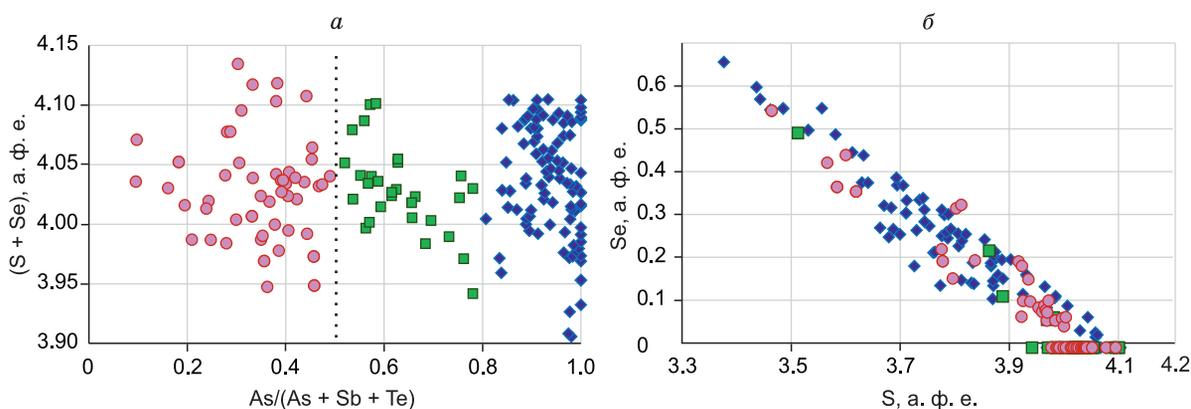
Примечание. Составы минералов рассчитаны на 29 а. ф. е.,  $Cu_6Cu_4Cu_2As_4S_{13}$ , н.п.о. – ниже предела обнаружения.

ляр-серцитового типа месторождений Камчатки (Агинское, Кумроч, Мутновское и Лазурное) [Округин и др., 2019; Шишканова и др., 2022], для многочисленных эпитермальных месторождений Чукотки [Бортников и др., 2022], а также других золоторудных объектов. Например, тетраэдрит-(Fe), -(Zn) и аргентотетраэдрит-(Fe), -(Zn) описаны на Воронцовском золоторудном месторождении на Северном Урале [Касаткин и др., 2021] и Дарасун в Восточном

Забайкалье [Любимцева и др., 2018; Любимцева, 2019]. Поскольку большинство эпитермальных месторождений, для которых характерны эти сульфосоли, формировались в нейтральных и слабоокисленных условиях, то можно предположить, что для исследованных Zn-, Fe-, Ag-содержащих тетраэдритов, для которых пирит и галенит являются основными ассоциирующими минералами, также была характерна аналогичная обстановка. К этой же ассоциа-



**Рис. 8.** Составы минералов группы энаргита: *a* – соотношение Sb и As; энаргит отделен условно по максимально допустимой концентрации Sb в структуре этого минерала; фаматинит и люционит разделены по правилу 50 %; 1 – энаргит; 2 – люционит; 3 – фаматинит; *б* – диаграмма температура-состав соединений  $Cu_3AsS_4$ - $Cu_3SbS_4$ , по [Barton, Skinner, 1967], модифицировано по [Pósfai et al., 1998]. En – энаргит; Luz – люционит; Fam – фаматинит. Красная пунктирная линия показывает температуру  $\approx 220$  °C, ниже которой отсутствует энаргит и существует полный ряд твердых растворов люционит-фаматинит.



**Рис. 9.** Составы энаргита  $Cu_3AsS_4$  и твердых растворов люционит  $Cu_3AsS_4$  – фаматинит  $Cu_3SbS_4$ : *a* – в системе (S + Se) в зависимости от  $As/(As + Sb + Te)$ ; *б* – соотношение S и Se в минералах группы энаргита. Усл. обозн. см. на рис. 8.

ции относится аргентотетраэдрит-(Zn,Fe), поскольку он находится в сростании с галенитом, пиритом и арсенопиритом. Ранее было установлено, что пирит относится к предзолоторудной стадии месторождения Малетойваем [Tolstikh et al., 2018], формировавшийся при условии, когда  $f_{S_2}/f_{Se_2} > 1$  в отсутствии минералов селена. Несмотря на значительные вариации Ag (3.62–5.57 а. ф. е.) (см. табл. 2), все составы арген-

тотетраэдрита находятся в диапазоне от 3 до 8 а. ф. е. Ag, допустимого для этого минерального вида [Biagioni et al., 2020]. Миметизит, который имеет степень окисления мышьяка  $As^{5+}$  и является показателем окислительных условий, также присутствует в этой ассоциации. Но он является более поздним минералом, наложенным на арсенопирит и пирит (см. рис. 1, е). Следовательно, его формирование свиде-

Таблица 5. Составы минералов группы энаргита, мас. %

№	Cu	As	Sb	Te	S	Se	Сумма	Формула
1	46.60	17.89	0.60	н.п.о.	28.63	7.24	100.98	$Cu_{2.99}(As_{0.97}Sb_{0.02})_{\Sigma 0.99}(S_{3.64}Se_{0.37})_{\Sigma 4.01}$
2	47.13	18.02	0.64	»	30.39	4.44	100.62	$Cu_{2.98}(As_{0.97}Sb_{0.02})_{\Sigma 0.99}(S_{3.81}Se_{0.23})_{\Sigma 4.04}$
3	47.48	18.36	0.67	»	30.99	2.63	100.13	$Cu_{2.99}(As_{0.98}Sb_{0.02})_{\Sigma 1.00}(S_{3.87}Se_{0.13})_{\Sigma 4.00}$
4	46.27	19.45	0.83	»	29.41	2.58	98.54	$Cu_{3.00}(As_{1.07}Sb_{0.03})_{\Sigma 1.10}(S_{3.77}Se_{0.13})_{\Sigma 3.90}$
5	47.90	18.02	0.84	»	32.66	н.п.о.	99.42	$Cu_{2.99}(As_{0.95}Sb_{0.03})_{\Sigma 0.98}S_{4.03}$
6	47.06	17.58	1.03	»	29.50	4.10	99.27	$Cu_{3.03}(As_{0.96}Sb_{0.03})_{\Sigma 0.99}(S_{3.76}Se_{0.21})_{\Sigma 3.97}$
7	47.91	17.40	1.07	»	32.07	1.64	100.09	$Cu_{2.99}(As_{0.92}Sb_{0.03})_{\Sigma 0.95}(S_{3.97}Se_{0.08})_{\Sigma 4.05}$
8	48.09	17.23	1.26	»	31.38	2.98	100.94	$Cu_{3.01}(As_{0.91}Sb_{0.04})_{\Sigma 0.95}(S_{3.89}Se_{0.15})_{\Sigma 4.04}$
9	46.07	17.28	1.30	»	29.08	6.42	100.15	$Cu_{2.97}(As_{0.94}Sb_{0.04})_{\Sigma 0.98}(S_{3.71}Se_{0.33})_{\Sigma 4.04}$
10	48.30	16.84	1.67	»	32.29	н.п.о.	99.06	$Cu_{3.03}(As_{0.90}Sb_{0.05})_{\Sigma 0.95}S_{4.02}$
11	46.39	16.85	1.84	»	28.64	6.05	99.77	$Cu_{3.01}(As_{0.93}Sb_{0.06})_{\Sigma 0.99}(S_{3.68}Se_{0.32})_{\Sigma 4.00}$
12	48.07	16.76	2.05	»	32.68	н.п.о.	99.56	$Cu_{3.00}(As_{0.89}Sb_{0.07})_{\Sigma 0.96}S_{4.04}$
13	47.55	16.50	3.37	»	31.94	»	99.36	$Cu_{3.00}(As_{0.88}Sb_{0.11})_{\Sigma 0.99}S_{4.00}$
14	45.61	15.17	3.91	0.83	28.99	5.40	99.91	$Cu_{2.97}(As_{0.84}Te_{0.03}Sb_{0.13})_{\Sigma 1.00}(S_{3.74}Se_{0.28})_{\Sigma 4.02}$
15	46.10	15.22	4.30	н.п.о.	28.77	5.79	100.17	$Cu_{3.00}(As_{0.84}Sb_{0.15})_{\Sigma 0.99}(S_{3.71}Se_{0.30})_{\Sigma 4.01}$
16	47.40	15.26	5.93	»	32.08	н.п.о.	100.67	$Cu_{2.99}(As_{0.82}Sb_{0.19})_{\Sigma 1.01}S_{4.00}$
17	47.03	14.23	6.51	»	32.01	»	99.78	$Cu_{2.99}(As_{0.77}Sb_{0.22})_{\Sigma 0.99}S_{4.03}$
18	47.28	14.45	6.61	»	30.87	»	99.21	$Cu_{3.05}(As_{0.79}Sb_{0.22})_{\Sigma 1.01}S_{3.94}$
19	47.34	12.98	6.91	»	31.61	»	98.84	$Cu_{3.04}(As_{0.71}Sb_{0.23})_{\Sigma 0.94}S_{4.02}$
20	47.23	13.83	7.24	»	31.83	1.17	101.30	$Cu_{2.98}(As_{0.74}Sb_{0.24})_{\Sigma 0.98}(S_{3.98}Se_{0.06})_{\Sigma 4.04}$
21	47.57	14.61	7.43	»	31.75	н.п.о.	101.36	$Cu_{3.00}(As_{0.78}Sb_{0.24})_{\Sigma 1.02}S_{3.97}$
22	46.69	13.71	8.16	»	31.41	»	99.97	$Cu_{2.99}(As_{0.75}Sb_{0.27})_{\Sigma 1.02}S_{3.99}$
23	46.97	12.77	9.58	»	31.43	»	100.75	$Cu_{3.00}(As_{0.69}Sb_{0.32})_{\Sigma 1.01}S_{3.98}$
24	46.92	11.93	9.85	»	31.74	»	100.44	$Cu_{3.00}(As_{0.65}Sb_{0.33})_{\Sigma 0.98}S_{4.02}$
25	46.44	12.16	10.36	»	31.65	»	100.61	$Cu_{2.97}(As_{0.66}Sb_{0.35})_{\Sigma 1.01}S_{4.02}$
26	46.18	11.61	11.17	»	32.03	»	100.99	$Cu_{2.95}(As_{0.63}Sb_{0.37})_{\Sigma 1.00}S_{4.05}$
27	42.71	8.17	14.11	1.68	25.82	6.46	98.95	$Cu_{2.99}(Sb_{0.52}As_{0.49}Te_{0.06})_{\Sigma 1.07}(S_{3.58}Se_{0.36})_{\Sigma 3.94}$
28	43.32	7.91	15.27	н.п.о.	26.30	6.33	99.13	$Cu_{3.01}(Sb_{0.55}As_{0.47}S)_{\Sigma 1.02}(S_{3.62}Se_{0.35})_{\Sigma 3.97}$
29	45.19	8.23	16.78	»	30.62	н.п.о.	100.82	$Cu_{2.97}(Sb_{0.58}As_{0.46})_{\Sigma 1.04}S_{3.99}$
30	44.95	7.06	17.16	»	30.74	»	99.91	$Cu_{2.98}(Sb_{0.59}As_{0.40})_{\Sigma 0.99}S_{4.03}$
31	45.23	6.88	17.77	»	30.11	»	99.99	$Cu_{3.02}(Sb_{0.62}As_{0.39})_{\Sigma 1.01}S_{3.98}$
32	45.10	6.69	17.90	»	30.33	»	100.02	$Cu_{3.00}(Sb_{0.62}As_{0.38})_{\Sigma 1.00}S_{4.00}$
33	44.72	6.42	18.00	»	30.34	»	99.48	$Cu_{2.99}(Sb_{0.63}As_{0.36})_{\Sigma 0.99}S_{4.02}$
34	40.99	5.57	18.25	»	24.18	9.32	98.31	$Cu_{2.96}(Sb_{0.69}As_{0.34})_{\Sigma 1.03}(S_{3.46}Se_{0.54})_{\Sigma 4.00}$
35	42.96	6.23	18.28	»	27.33	3.40	98.20	$Cu_{3.00}(Sb_{0.67}As_{0.37})_{\Sigma 1.04}(S_{3.78}Se_{0.19})_{\Sigma 3.97}$
36	40.91	5.24	19.10	0.53	27.66	5.76	99.20	$Cu_{2.84}(Sb_{0.69}As_{0.31}Te_{0.02})_{\Sigma 1.02}(S_{3.81}Se_{0.32})_{\Sigma 4.13}$
37	44.26	5.34	20.29	н.п.о.	30.02	н.п.о.	99.91	$Cu_{2.98}(Sb_{0.71}As_{0.30})_{\Sigma 1.01}S_{4.00}$
38	44.43	4.94	20.71	»	29.29	1.13	100.50	$Cu_{3.00}(Sb_{0.73}As_{0.28})_{\Sigma 1.01}(S_{3.92}Se_{0.06})_{\Sigma 3.97}$
39	44.05	4.47	21.27	0.81	29.75	н.п.о.	100.35	$Cu_{2.98}(Sb_{0.75}As_{0.26}Te_{0.03})_{\Sigma 1.04}S_{3.99}$
40	41.77	2.70	22.82	н.п.о.	27.30	3.38	97.97	$Cu_{2.96}(Sb_{0.84}As_{0.16})_{\Sigma 1.00}(S_{3.84}Se_{0.19})_{\Sigma 4.03}$

Примечание. Составы минералов рассчитаны на 8 а. ф. е. 1–16 – энаргит(?), 17–26 – люционит  $Cu_3(As,Sb)S_4$ ; 27–40 – фаматинит  $Cu_3(Sb,As)S_4$ , н.п.о. – ниже предела обнаружения.

тельствует в пользу увеличения фугитивности кислорода после формирования тетраэдритов, находящихся в равновесии с пиритом и галенитом.

Составы минералов группы тетраэдрита из многочисленных эпitherмальных месторождений мира приведены в статье [Biagioni et al., 2022]. Тем не менее исследованные составы голдфилдитов Малетойваямского месторождения отличаются от большинства приведенных в этой обзорной публикации тем, что среди них присутствуют различия без примеси As, попадающие в предполагаемую [Biagioni et al., 2022] область несмешиваемости и расширяющие поле устойчивости этого минерального вида (см. рис. 4).

Для аргентотетраэдрита-(Zn,Fe) наблюдается значительный избыток Cu – до 1.15 а. ф. е. по сравнению с идеальной формулой после заполнения медью позиции недостающего  $Ag^{1+}$  до 6 а. ф. е. (см. табл. 2). Исследованные составы можно рассматривать, как твердые растворы между аргентотетраэдритом-(Zn), аргентотетраэдритом-(Fe) и неназванным пока соединением «аргентотетраэдритом-(Cu)». В последнем случае Cu преобладает в группе 2-валентных металлов (Fe + Zn) в позиции C структурной формулы по [Biagioni et al., 2020].

**Золоторудная стадия.** Дальнейшее повышение фугитивности кислорода в кислой среде приводило к формированию стибито- и арсеноголдфилдитов, которые являются ведущими минералами продуктивной золоторудной стадии (золото-малетойваямитовой ассоциации) месторождения Малетойваям, которая формировалась в предельно окисленных условиях [Tolstykh et al., 2018, 2023b]. Насыщение растворов элементарной серой определяет сернокислотный характер растворов [Cole, Drummond, 1986], не разбавленных метеорными водами. В этих условиях вместо галенита  $PbS$ , ассоциирующего с тетраэдритами-(Zn,Fe), кристаллизовался англезит  $PbSO_4$  [Tolstykh et al., 2018]. Значительное обогащение исследованных голдфилдитов медью (до 12.53 а. ф. е. Cu) также свидетельствует о повышенном окислительном потенциале вулканогенных гидротерм [Repstock et al., 2015, 2016], что характерно для месторождения Пefки в Греции. Золото-голдфилдитовая ассоциация присутствует и на одном из участков Озерновского месторождения Камчатки, относящегося к высокосульфидизированной обстановке [Спиридонов, Округин, 1985; Спиридонов и др., 1990, 2014; Трухачев, 2011; Kozlov, Okrugin, 2022], где недавно был обнаружен малетойваямит (вторая находка в мире) [Кудаева и др., 2024].

Исследованные стибитоголдфилдиты обогащены селеном до 3.74 а. ф. е., что характерно и для других месторождений Камчатки – Мутновского (2.30 а. ф. е. Se) и Вилючинского (0.82 а. ф. е. Se) [Округин, 2006; Округин и др., 2017]. Более того, на Озерновском месторождении Камчатки описан селенистый аналог арсеноголдфилдита [Kozlov, Okrugin, 2022] –

арсеноусталечит, который наряду со стибитоусталечитом был также обнаружен на урановом руднике в Чехии [Sejkora et al., 2022, 2024]. Поскольку стибитоголдфилдит находится в парагенетической ассоциации с энаргитом и фаматинитом (см. рис. 2, *z, u*), которые общепринято считаются показателями обстановки кислотно-сульфатных месторождений [Логинов, 1976], то высокомедистые стибито- и арсеноголдфилдиты можно также считать предполагаемым критерием этой обстановки, которая в целом характерна для золоторудной стадии Малетойваямского месторождения. Se-сульфосоли появляются при высокой фугитивности кислорода [Спиридонов, 1987]. Селенистые аналоги стибито- и арсеноголдфилдита не обнаружены на Малетойваям, но Se является активным элементом, входящим в состав всех сульфосолей. Избыток Cu в минералах группы тетраэдрита по отношению к их стехиометрическим формулам (см. рис. 6) также связывается с увеличением  $f_{O_2}$  [Спиридонов, 1987]. Богатые Cu исследованные сульфосоли сопоставимы с тетраэдритом и теннантитом из эпitherмальных месторождений Св. Димитрия и Пefки в Греции [Repstock et al., 2016] и Лайо в Перу [Marcoux et al., 1994].

Минералы группы энаргита известны в большинстве HS месторождений мира. Они образуют непрерывный твердый раствор от люционита  $Cu_3AsS_4$  до 82 мол. % фаматинита  $Cu_3SbS_4$  в месторождениях Касуга и Акеша (Япония). Полные растворы между фаматинитом и люционитом существуют при температуре ниже 220 °C, тогда как энаргит является более высокотемпературным, и между ним и серией составов люционит-фаматинит существует разрыв смешиваемости, который является максимальным при температуре около 300 °C (см. рис. 8, *б*) [Barton, Skinner, 1967; Sugaki et al., 1976; Pósfai, Buseck, 1998]. В нашем случае наблюдается практически полный изоморфный ряд от люционита до фаматинита (см. рис. 8, *а*), что может свидетельствовать о низких температурах кристаллизации этих минералов, при которых область несмешиваемости в этой системе отсутствует. Предполагаемые составы «энаргита» с небольшой примесью Sb, согласно этой диаграмме, кристаллизовались при чуть более высокой температуре. Различие трендов составов «энаргита» и люционита (см. рис. 9, *а*) также может свидетельствовать о существовании энаргита. Составы «энаргита» также могут представлять собой тонкодисперсную смесь (распад твердого раствора) этих двух минералов при попадании в двухфазную область несмешиваемости, существующую при температурах выше 250 °C. Минералы группы энаргита обогащены селеном и в сумме (S + Se) превышают 4 а. ф. е. Возможно, часть селена входит в позицию D, по [Biagioni et al., 2020], т. е. в группу ( $As^{3+} + Te^{4+}$ ) в степени окисления  $Se^{4+}$ , как это предложено в [Tolstykh et al., 2023b], поскольку в кислотно-сульфатных

условиях теллур и селен активно замещаются друг другом.

Отдельные зерна проявляют незакономерную вещественную «пятнистость», обусловленную вариациями составом от люционита до фаматинита (см. рис. 7, з), что отмечалось и ранее для этих минералов в [Springer, 1969]: их составы могут варьировать в пределах одного зерна. Гомофазная зональность (вариации содержания Те в голдфилдитах), аналогичная той, которая показана на рис. 7, объясняется разницей между скоростью поглощения и скоростью диффузии Те в зоне роста кристалла [Plotinskaya et al., 2005]. Часто встречается гетерофазная или осцилляторная зональность, как, например, на золоторудных месторождениях Бискизак, Дарасун, Прасоловское, Озерновское (Россия), Кочбулак (Узбекистан) и Елшица (Болгария) [Плотинская и др., 2015; Любимцева, 2019]. Осцилляторная зональность в кристаллах голдфилдита наблюдалась в тех случаях, когда гетеровалентный изоморфизм реализовывался с образованием вакансий при условии в нем концентраций более 2 а. ф. е. В некоторых случаях (месторождение Елшица, Болгария) образование ритмично-зональных кристаллов объясняется автоколебательными процессами активностей этих компонентов [Плотинская и др., 2005].

### Эволюция сульфосолей в эпитермальных месторождениях

Зональность сульфосолей в пределах зерна или изменение их составов от ранних генераций к поздним, как правило, отражает направление эволюции рудоформирующего флюида вследствие изменения его физико-химических параметров. Как выяснилось, на разных месторождениях тренды этой эволюции различаются, характеризуя увеличение или уменьшение  $f_{O_2}$  в системе как одного из ведущих параметров рудных систем. Направление этих трендов является спецификой разных золоторудных месторождений. Например, на месторождении Дарасун от ранних генераций к поздним и от внутренних зон кристаллов к внешним обнаружено направленное снижение Sb и повышение As, что обусловлено изменением условий миграции полуметаллов в неравновесной системе минерал–флюид [Любимцева, 2019; Любимцева и др., 2020]. На месторождении Маунт-Карлтон (Австралия, HS тип) голдфилдит (по новой классификации арсеноголдфилдит) слагает центральные части зерен, а теннантит – каймы [Sahlström et al., 2018]. То есть эволюция также направлена в сторону увеличения активности As, а значит уменьшения фугтивности кислорода. По мнению [Repstock et al., 2015], на месторождении Пefки (северо-восточная Греция) последовательность образования сульфосолей происходила от более высокотемпературных минералов энаргитовой группы, характерных для кислых флю-

идов высокого уровня окисления и состояния флюидов с высокой степенью сульфидизирования к сульфосолям тетраэдритовой группы (тетраэдрит-(Zn,Fe) и аргентотетраэдрит-(Zn,Fe)), для которых характерны менее окислительные условия и более низкие температуры образования. Здесь же отмечается тенденция снижения концентраций Cu в сульфосолях в процессе эволюции гидротермальной системы [Repstock et al., 2015]. В этих условиях отношения Ag/Au в растворах приобретают значения больше единицы [Cole, Drummond, 1986], что характерно для адуляр-серцитовых месторождений. Таким образом, для ряда месторождений наблюдается общая тенденция уменьшения  $f_{O_2}$  с понижением температуры и смена энаргита (в случае его присутствия) или голдфилдита тетраэдритом, затем теннантитом:  $Te \rightarrow Sb \rightarrow As$ . Можно назвать это первым типом зональности.

В других случаях, на Прасоловском месторождении (о. Кунашир), также относящемся к кислотно-сульфатному типу [So et al., 1995], как и на Малетой-вьямском, отмечается обратная тенденция развития рудоформирующих систем в результате изменения физико-химических условий: от ранних стадий к поздним мышьяковистая генерация блеклых руд сменялась сурьмянистой, далее – теллуристо-сурьмянистой, а затем – теллуристой, в результате изменения состава рудогенерирующего флюида [Кемкина, 2007]. По мнению авторов [Спиридонов и др., 2008], изучавших руды Озерновского месторождения, стандартный тренд эволюции направлен от теннантита к тетраэдриту. Тенденция возрастания тетраэдритового минала по отношению к теннантитовому от ранних рудных генераций к поздним и возрастание роли Sb в блеклых рудах от внутренних зон кристаллов к внешним соответствует увеличению  $f_{O_2}$  в ходе эволюции рудообразующих систем [Кужугет и др., 2018]. На Озерновском месторождении было выявлено, что тетраэдрит-(Zn) является более ранним по сравнению с Se-содержащими стибно- и арсеноголдфилдитами [Спиридонов и др., 1990]. Смена тетраэдрита парагенезисом голдфилдит+самородное золото при повышении активности  $H_2O$ , Те и  $O_2$  отмечалась в зональных кристаллах месторождения Прасоловское [Плотинская и др., 2005], что также соответствует эволюции сульфосолей в Малетой-вьямском месторождении. Таким образом, для этих и ряда других месторождений эволюционный тренд сульфосолей соответствует второму типу зональности:  $As \rightarrow Sb \rightarrow Te$ .

В то же время в литературе описаны противоположные тенденции эволюции сульфосолей (Кварцитовые горки, Казахстан), когда в одном рудном теле (IV) происходит увеличение содержания Sb в сульфосолях, а в другом (I), наоборот, ее уменьшение с ростом Ag [Филимонов, Спиридонов, 2005]. Минералого-геохимическая зональность блеклых руд, отра-

жающая эволюцию рудной системы в разрезе месторождения Светлое в Хабаровском крае, описана в [Yakich et al., 2021], где на глубине происходит смена Ag-содержащих тетраэдрит-теннантитов к голдфиллитам-(Ag) с увеличением Au/Ag отношений в рудных ассоциациях (второй тип зональности), что связано с увеличением  $f_{O_2}$ . Ниже происходит инверсия этого тренда к минералам ряда теннантит-тетраэдрит-(Zn,Fe) [Yakich et al., 2021], а, следовательно, к снижению  $f_{O_2}$ . Такая зональность, вероятно, обусловлена пульсационным поступлением флюидов, характеризующихся различными физико-химическими условиями.

Таким образом, эволюция сульфосолей на эпитермальных месторождениях не является универсальной. Складывается устойчивое мнение, что нейтральные и щелочные условия формирования месторождений при умеренном значении pH эволюционируют с увеличением отношений  $CO_2/H_2S$  и Ag/Au, а также снижением содержаний  $H_2S$  одновременно с эволюцией сульфосолей в направлении  $Te \rightarrow Sb \rightarrow As$ . Такая тенденция в системе происходит либо при уменьшении кислотности раствора, либо при падении  $f_{O_2}$  [Zhang, Spry, 1994] на эпитермальных месторождениях адуляр-серицитового типа, а также других золоторудных месторождениях, для которых характерны такие условия. Тогда как обратный тренд развития рудных систем, напротив, характерен для месторождений кислотно-сульфатного типа, в которых эволюция сульфосолей происходит в смене активности элементов в порядке:  $As \rightarrow Sb \rightarrow Te$ , одновременно с увеличением значений pH и содержаний  $H_2S$ , понижением отношений  $CO_2/H_2S$  и Ag/Au.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сульфосоли фрейбергитовой и тетраэдритовой серий Малетойваемского месторождения, находящиеся в ассоциации с пиритом, арсенопиритом и галенитом, являются более ранними, кристаллизующимися до золоторудной стадии. Возрастание фугитивности кислорода в рудоформирующей системе в условиях кислой среды приводит к увеличению активности Te, Se и Cu и снижению активности S и As, что приводит к кристаллизации стибито- и арсеноголдфиллита, а также минералов группы энаргита. С эволюцией рудоформирующей системы происходит увеличение содержания Cu в минералах группы тетраэдрита. Золоторудная минерализация пространственно и генетически связана с завершающим этапом эволюции состава сульфосолей. Установленная на месторождении Малетойваем эволюция сульфосолей  $As \rightarrow Sb \rightarrow Te$  является типоморфной особенностью месторождений кислотно-сульфатного типа в противоположность таковой из месторождений адуляр-серицитового типа  $Te \rightarrow Sb \rightarrow As$ , для которых, наоборот, характерно уменьшение окисленности среды и возрастание роли As в сульфосолях в процессе их отложения.

## БЛАГОДАРНОСТИ И ФИНАНСИРОВАНИЕ

Авторы выражают благодарность сотрудникам ЦКП многоэлементных и изотопных исследований СО РАН Н.С. Карманову и М.В. Хлестову за выполнение аналитических исследований, а также Е.П. Арсеньевой и О.В. Бобровой за предоставление образцов для исследования.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-27-00258, <https://rscf.ru/project/23-27-00258/>.

## ЛИТЕРАТУРА

- Бортников Н.С., Толстых Н.Г. (2023). Эпитермальные месторождения Камчатка, Россия // Геология рудных месторождений, т. 65, № 7, с. 722–752, DOI: [10.31857/S001677702307002X](https://doi.org/10.31857/S001677702307002X).
- Бортников Н.С., Волков А.В., Савва Н.Е., Прокофьев В.Ю., Колова Е.Е., Доломанова-Тополь А.А., Галямов А.Л., Муратов К.Ю. (2022). Эпитермальные Au-Ag-Se-Te месторождения Чукотки (арктическая зона России): металлогения, минеральные парагенезисы, флюидный режим // Геология и геофизика, т. 63, № 4, с. 522–549, DOI: [10.15372/GiG2021169](https://doi.org/10.15372/GiG2021169), EDN: ZWDHVBH.
- Голяков В.И. (1980). Геологическая карта СССР м-ба 1: 200 000. Серия Корякская. Листы П-5 8-XXXIII, О-58-III. Объяснительная записка. М., Союзгеолфонд, 100 с.
- Касаткин А.В., Степанов С.Ю., Цыганко М.В., Шкода Р., Нестолов Ф., Плашил Я., Маковицкий Э., Агаханов А.А., Паламарчук Р.С. (2021). Минералогия Воронцовского золоторудного месторождения (Северный Урал). Часть 3: сульфосоли // Минералогия, т. 7, № 2, с. 5–49, DOI: [10.35597/2313-545X-2021-7-2-1](https://doi.org/10.35597/2313-545X-2021-7-2-1).
- Кемкина Р.А. (2007). Блеклые руды Прасоловского вулканогенного Au-Ag месторождения (о. Кунашир, Дальний Восток России) // Тихоокеанская геология, т. 26, № 2, с. 30–44.
- Коваленкер В.А., Плотинская О.Ю., Прокофьев В.Ю., Геррман Ю.Л., Конев Р.И., Поморцев В.В. (2003). Минералогия, геохимия и генезис золото-сульфидно-селенидно-теллуридных руд месторождения Кайрагач (республика Узбекистан) // Геология рудных месторождений, т. 45, № 3, с. 195–227.
- Кудаева Ш.С., Козлов В.В., Скильская Е.Д., Сергеева А.В., Толстых Н.Д., Шкилев И.А. (2024). Новый тип золотоносной минерализации на Озерновском Au-Te-Se месторождении (Центральная Камчатка) // Геология рудных месторождений, т. 66, № 5, с. 505–532.
- Кужугет Р.В., Моггуш А.А., Монгуш Ай-Д.О. (2018). Эволюция химического состава блеклых руд Ак-Сугского золото-молибден-медно-порфирирового месторождения (северо-восточная Тува) // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов, т. 329, № 2, с. 81–91.
- Лаврентьев Ю.Г., Карманов Н.С., Усова Л.В. (2015). Электронно-зондовое определение состава минералов: микроанализатор или сканирующий электронный микроскоп? // Геология и геофизика, т. 56, № 8, с. 1473–1482, DOI: [10.15372/GiG20150806](https://doi.org/10.15372/GiG20150806), EDN: UBZPRV.
- Логинов В.П. (1976). Формации семейства колчеданных месторождений // Рудные формации эндогенных месторождений. В 2-х т. / Ред. Г.А. Соколов. М., Наука, т. 2, с. 111–148.
- Любимцева Н.Г. (2019). Блеклая руда, бурнонит и сфалерит золоторудного месторождения Дарасун (Восточное Забайкалье): химизм, неоднородность, парагенезисы и условия образования: автореф. дис. ... к.г.-м.н. М., ИГЕМ РАН, 28 с.
- Любимцева Н.Г., Бортников Н.С., Борисовский С.Е., Викентьева О.В., Прокофьев В.Ю. (2018). Псевдоморфные

- ритмично-полосчатые и осцилляторные агрегаты тетраэдрит-теннантита на золоторудном месторождении Дарасун (Восточное Забайкалье, Россия): следствие взаимосвязанных реакций растворения-переотложения // ДАН, т. 483, № 1, с. 89–93, DOI: [10.31857/S086956520003418-2](https://doi.org/10.31857/S086956520003418-2).
- Любимцева Н.Г., Бортник Н.С., Борисовский С.Е. (2020).** Осцилляторная зональность теннантита-(Fe) золоторудного месторождения Дарасун (Восточное Забайкалье, Россия) // Геология рудных месторождений, т. 62, № 3, с. 195–223, DOI: [10.31857/S0016777020030041](https://doi.org/10.31857/S0016777020030041).
- Мелкомук В.Н., Разумный А.В., Литвинов А.Ф., Лопатин В.Б. (2010).** Новые высокоперспективные золоторудные объекты Корякии // Горный вестник Камчатки, вып. 4, № 14, с. 70–74.
- Округин В.М. (2006).** Мутновское серебро-полиметаллическое месторождение // Геодинамика, магматизм, металлогения Востока России. В 2 кн. / Под ред. А.И. Ханчука. Владивосток, Дальнаука, кн. 2, с. 712–716.
- Округин В.М., Шишканова К.О., Философова Т.М. (2017).** Новые данные о рудах Вилючинского золото-серебро-полиметаллического рудопроявления, Южная Камчатка // Руды и металлы, № 1, с. 40–54.
- Округин В.М., Шишканова К.О., Философова Т.М. (2019).** Минералого-геохимические особенности руд месторождения Кумроч, Восточная Камчатка // Руды и металлы, № 2, с. 84–96.
- Плотинская О.Ю., Коваленкер В.А., Русин В.Л., Селтман Р. (2005).** Осцилляторная зональность в голдфилдитах эпitherмальных золоторудных месторождений // ДАН, т. 403, № 2, с. 237–241.
- Плотинская О.Ю., Грабежев А.И., Зелтман Р. (2015).** Состав блеклых руд как элемент зональности порфирово-эпitherмальной системы (на примере рудопроявления Биксизак, Ю. Урал) // Геология рудных месторождений, т. 57, № 1, с. 48–70, DOI: [10.7868/s0016777015010037](https://doi.org/10.7868/s0016777015010037).
- Спиридонов Э.М. (1987).** Типоморфные особенности блеклых руд некоторых плутоногенных, вулканогенных, телетермальных месторождений золота // Геология рудных месторождений, т. 29, № 1, с. 83–91.
- Спиридонов Э.М., Округин В.М. (1985).** Селенистый голдфилдит – новая разновидность блеклых руд // Докл. АН СССР, т. 280, № 2, с. 476–478.
- Спиридонов Э.М., Игнатов А.И., Шубина Е.В. (1990).** Эволюция блеклых руд вулканогенного Озерновского месторождения (Камчатка) // Изв. АН СССР. Сер. геологическая, № 9, с. 82–94.
- Спиридонов Э.М., Филимонов С.В., Куликова И.М., Назьмова Г.Н., Кривицкая Н.Н., Брызгалов И.А., Гусева Е.В., Коротаева Н.Н. (2008).** Минералы блеклых руд – индикаторы рудогенеза // Проблемы геологии рудных месторождений, минералогии, петрологии и геохимии. Москва, ИГЕМ РАН, с. 356–359.
- Спиридонов Э.М., Иванова Ю.Н., Япаскурт В.О. (2014).** Селенистый голдфилдит и твердый раствор фишессерит  $AuAg_3Se_2$  – петцит  $AuAg_3Te_2$  в рудах вулканогенного месторождения золота Озерновское, Камчатка // ДАН, т. 458, № 2, с. 209–213, DOI: [10.7868/S0869565214260247](https://doi.org/10.7868/S0869565214260247).
- Трухачев А.В. (2011).** Зависимость концентрации самородного золота от типа вмещающих пород в пределах Озерновского рудного поля участка «Хомут» (Центральная Камчатка) // Вестник Воронежского государственного университета. Сер. Геология, № 1, с. 164–175.
- Филимонов С.В., Спиридонов Э.М. (2005).** Блеклые руды плутоногенного гипабиссального золото-антимонитового месторождения Кварцитовые горки (север Центрального Казахстана) // Новые данные о минералах / Ред. М.И. Новгородова. М., ЭКОСТ, вып. 40, с. 96–104.
- Шишканова К.О., Округин В.М., Философова Т.М. (2022).** Особенности минералогии руд южного фланга золото-серебро-полиметаллического месторождения Мутновское (Южная Камчатка) // Руды и металлы, № 3, с. 78–100, DOI: [10.47765/0869-5997-2022-10018](https://doi.org/10.47765/0869-5997-2022-10018).
- Barton P.B., Jr., Skinner B.J. (1979).** Sulfide mineral stabilities, in: Barnes, H.L. (Ed.), *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*. 2nd ed. Wiley, New York, p. 278–403.
- Biagioni C., George L.L., Cook N.J., Makovicky E., Moëlo Y., Passero M., Sejkora J., Stanley C.J., Welch M.D., Bosi F. (2020).** The tetrahedrite group: Nomenclature and classification // *Am. Mineral.*, v. 105 (1), p. 109–122, DOI: [10.2138/am-2020-7128](https://doi.org/10.2138/am-2020-7128).
- Biagioni C., Sejkora J., Musetti S., Makovicky E., Pagano R., Passero M., Dolníček Z. (2022).** Stibiogoldfieldite,  $Cu_{12}(Sb_2Te_2)S_{13}$ , a new tetrahedrite-group mineral // *Mineral. Mag.*, v. 86 (1), p. 168–175, DOI: [10.1180/mgm.2021.107](https://doi.org/10.1180/mgm.2021.107).
- Cole D.R., Drummond S.E. (1986).** The effect of transport and boiling on Ag/Au ratios in hydrothermal solutions: a preliminary assessment and possible implications for the formations of epithermal precious-metal ore deposits // *J. Geochem. Explor.*, v. 25 (1–2), p. 45–79, DOI: [10.1016/0375-6742\(86\)90007-5](https://doi.org/10.1016/0375-6742(86)90007-5).
- Gaines R.V. (1957).** Luzonite, famatinite and some related minerals // *Am. Mineral.*, v. 42 (11–12), p. 766–779.
- Harcourt G.A. (1937).** The distinction between enargite and famatinite (luzonite) // *Am. Mineral.*, v. 22 (5), p. 517–525.
- Heald P., Foley N.K., Hayba D.O. (1987).** Comparative anatomy of volcanic-hosted epithermal deposits; acid-sulfate and adularia-sericitic types // *Econ. Geol.*, v. 82 (1), p. 1–26, DOI: [10.2113/gsecongeo.82.1.1](https://doi.org/10.2113/gsecongeo.82.1.1).
- Hedenquist J. (2018).** Features of the epithermal environment: Implications for exploration (extended abstract). IAGOD, p. 1–4.
- Kasatkin A.V., Nestola F., Plášil J., Sejkora J., Vymazalová A., Škoda R. (2023).** Tolstykhite,  $Au_3S_4Te_6$ , a new mineral from Maletoyvayam deposit, Kamchatka peninsula, Russia // *Mineral. Mag.*, v. 87 (1), p. 34–39, DOI: [10.1180/mgm.2022.109](https://doi.org/10.1180/mgm.2022.109).
- Kase K. (1986).** Tellurian tennantite from the Besshi-type deposits in the Sambagawa metamorphic belt, Japan // *Can. Mineral.*, v. 24 (2), p. 399–404.
- Kozlov V., Okrugin V. (2022).** New data on Se-bearing minerals of the tetrahedrite group from Ozernovskoe deposit (Kamchatka, Russia) and some proposed additions to the goldfieldite subgroup // Preprint, DOI: [10.13140/RG.2.2.24284.46727](https://doi.org/10.13140/RG.2.2.24284.46727).
- Krismer M., Vavtar F., Tropper P., Kaindl R., Sartory B. (2011).** The chemical composition of tetrahedrite-tennantite ores from the prehistoric and historic Schwaz and Brixlegg mining areas (North Tyrol, Austria) // *Eur. J. Mineral.*, v. 23 (6), p. 925–936, DOI: [10.1127/0935-1221/2011/0023-2137](https://doi.org/10.1127/0935-1221/2011/0023-2137).
- Marcoux E., Milési J.P., Moëlo Y. (1994).** Vincienite and Cu-excess tennantite from the Layo (Cu, Sn, As, Au) epithermal deposit (Southern Peru) // *Mineral. Petrol.*, v. 51, p. 21–36, DOI: [10.1007/BF01164912](https://doi.org/10.1007/BF01164912).
- Marumo F., Nowacki W. (1967).** A refinement of the crystal structure of luzonite,  $Cu_3AsS_4$  // *Z. Kristallogr.*, v. 124 (1–2), p. 1–8, DOI: [10.1524/zkri.1967.124.1-2.1](https://doi.org/10.1524/zkri.1967.124.1-2.1).
- Moëlo Y., Makovicky E., Mozgova N.N., Jambor J.L., Cook N., Pring A., Paar W., Nickel E.H., Graeser S., Karup-Møller S., Balic-Zunic T., Mumme W.G., Vulro F., Topa D., Bindl L., Bente K., Shimizu M. (2008).** Sulfosalt systematics: a review. Report of the sulfosalt sub-committee of the IMA Commission on Ore Mineralogy // *Eur. J. Mineral.*, v. 20 (1), p. 7–46, DOI: [10.1127/0935-1221/2008/0020-1778](https://doi.org/10.1127/0935-1221/2008/0020-1778).
- Musetti S., Sejkora J., Biagioni C., Dolníček Z. (2024).** Tellurium-rich stibiogoldfieldite and Se-bearing dantopaitite from Goldfield, Nevada, USA: new crystal chemical data // *Mineral. Mag.*, v. 88 (1), p. 40–48, DOI: [10.1180/mgm.2023.77](https://doi.org/10.1180/mgm.2023.77).
- Pfützner A., Bernert T. (2004).** The system  $Cu_3AsS_4$ – $Cu_3SbS_4$  and investigations on normal tetrahedral structures // *Z. Kristallogr.*, v. 219 (1), p. 20–26, DOI: [10.1524/zkri.219.1.20.25398](https://doi.org/10.1524/zkri.219.1.20.25398).

- Plotinskaya O.Yu., Rusinov V.L., Kovalenker V.A., Seltmann R. (2005).** Oscillatory zoning in goldfeldite as a possible indicator of their formation conditions // *Geochem. Mineral. Petrol.*, v. 43, p. 142–148.
- Pósfai M., Buseck P.R. (1998).** Relationships between microstructure and composition in enargite and luzonite // *Am. Mineral.*, v. 83 (3–4), p. 373–382, DOI: [10.2138/am-1998-3-422](https://doi.org/10.2138/am-1998-3-422).
- Repstock A., Voudouris P., Kolitsch U. (2015).** New occurrences of watanabeite, colusite, “arsenosulvanite” and “Cu-excess” tetrahedrite-tennantite at the Pefka high-sulfidation epithermal deposit, northeastern Greece // *Neues Jahrb. Mineral. Abh.*, v. 192 (2), p. 135–149, DOI: [10.1127/njma/2015/0276](https://doi.org/10.1127/njma/2015/0276).
- Repstock A., Voudouris P., Zeug M., Melfos V., Zhai M., Li H., Kartal T., Matuszczak J. (2016).** Chemical composition and varieties of fahlore-group minerals from Oligocene mineralization in the Rhodope area, Southern Bulgaria and Northern Greece // *Mineral. Petrol.*, v. 110 (1), p. 103–123, DOI: [10.1007/s00710-015-0412-4](https://doi.org/10.1007/s00710-015-0412-4).
- Sahlström F., Dirks P.H.G., Chang Z., Arribas A., Corral I., Obiri-Yeboah M., Hall Ch. (2018).** The Paleozoic Mount Carlton Deposit, Bowen Basin, Northeast Australia: shallow high-sulfidation epithermal Au-Ag-Cu mineralization formed during rifting // *Econ. Geol.*, v. 113 (8), p. 1733–1767, DOI: [10.5382/econgeo.2018.4611](https://doi.org/10.5382/econgeo.2018.4611).
- Sejkora J., Plášil J., Makovický E. (2022).** Stibioústalečite,  $\text{Cu}_6\text{Cu}_6(\text{Sb}_2\text{Te}_2)\text{Se}_{13}$ , the first Te–Se member of tetrahedrite group, from the Ústaleč, Czech Republic // *J. Geosci.*, v. 67 (4), p. 289–297, DOI: [10.3190/jgeosci.359](https://doi.org/10.3190/jgeosci.359).
- Sejkora J., Biagioni C., Škácha P., Musetti S., Mauro D. (2024).** Arsenoústalečite,  $\text{Cu}_{12}(\text{As}_2\text{Te}_2)\text{Se}_{13}$ , a new mineral, and crystal structures of arsenoústalečite and stibioústalečite // *Mineral. Mag.*, v. 88 (2), p. 127–135, DOI: [10.1180/mgm.2023.94](https://doi.org/10.1180/mgm.2023.94).
- So C.-S., Dunchenko V.Ya., Yun S.-T., Park M.-E., Choi S.-G., Shelton K. (1995).** Te- and Se-bearing epithermal Au-Ag mineralization, Prasolovskoye, Kunashir Island, Kuril island arc // *Econ. Geol.*, v. 90 (1), p. 105–117, DOI: [10.2113/gsecongeo.90.1.105](https://doi.org/10.2113/gsecongeo.90.1.105).
- Springer G. (1969).** Compositional variations in enargite and luzonite // *Miner. Deposita*, v. 4, p. 72–74, DOI: [10.1007/BF00206649](https://doi.org/10.1007/BF00206649).
- Staude S., Mordhorst T., Neumann R., Prebeck W., Markl G. (2010).** Compositional variation of the tennantite–tetrahedrite solid-solution series in the Schwarzwald ore district (SW Germany): The role of mineralization processes and fluid source // *Mineral. Mag.*, v. 74 (2), p. 309–339, DOI: [10.1180/minmag.2010.074.2.309](https://doi.org/10.1180/minmag.2010.074.2.309).
- Sugaki A., Shima H., Kitakaze A. (1976).** Study on the chemical composition of enargite and minerals of luzonite-famatinite series from the Kasuga and Ake shi mines, Kagoshima Prefecture (Japanese only) // *J. Mineral. Soc. Japan*, v. 12 (Special), p. 206–213, DOI: [10.2465/gkk1952.12.Special\\_206](https://doi.org/10.2465/gkk1952.12.Special_206).
- Tolstykh N., Vymazalová A., Tuhý M., Shapovalova M. (2018).** Conditions of formation of Au–Se–Te mineralization in the Gaching ore occurrence (Maletoyvayam ore field), Kamchatka, Russia // *Mineral. Mag.*, v. 82 (3), p. 649–674, DOI: [10.1180/mgm.2018.84](https://doi.org/10.1180/mgm.2018.84).
- Tolstykh N.D., Tuhý M., Vymazalová A., Plášil J., Laufek F., Kasatkin A.V., Nestola F., Bobrova O.V. (2020).** Maletoyvayamite,  $\text{Au}_3\text{Se}_4\text{Te}_6$ , a new mineral from Maletoyvayam deposit, Kamchatka peninsula, Russia // *Mineral. Mag.*, v. 84 (1), p. 117–123, DOI: [10.1180/mgm.2019.81](https://doi.org/10.1180/mgm.2019.81).
- Tolstykh N., Bukhanova D., Shapovalova M., Borovikov A., Podlipsky M. (2021).** The gold mineralization of the Baranyevskoe Au-Ag epithermal deposit in Central Kamchatka // *Minerals*, v. 11 (11), 1225, DOI: [10.3390/min11111225](https://doi.org/10.3390/min11111225).
- Tolstykh N., Shapovalova M., Shaparenko E., Bukhanova D. (2022a).** The role of selenium and hydrocarbons in Au-Ag ore formation in the Rodnikovoe low-sulfidation (LS) epithermal deposit, Kamchatka Peninsula, Russia // *Minerals*, v. 12 (11), 1418, DOI: [10.3390/min12111418](https://doi.org/10.3390/min12111418).
- Tolstykh N.D., Tuhý M., Vymazalová A., Laufek F., Plášil F., Košek F. (2022b).** Gachingite,  $\text{Au}(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_{0.2} \approx x \leq 0.5$ , a new mineral from Maletoyvayam deposit, Kamchatka peninsula, Russia // *Mineral. Mag.*, v. 86 (2), p. 205–213, DOI: [10.1180/mgm.2022.9](https://doi.org/10.1180/mgm.2022.9).
- Tolstykh N., Kasatkin A., Nestola F., Vymazalová A., Agakhanova A., Palyanova G., Korolyuk V. (2023a).** Auroselenide, AuSe, a new mineral from Maletoyvayam deposit, Kamchatka peninsula, Russia // *Mineral. Mag.*, v. 87 (2), p. 284–291, DOI: [10.1180/mgm.2022.137](https://doi.org/10.1180/mgm.2022.137).
- Tolstykh N., Shapovalova M., Podlipsky M. (2023b).** Au-Ag-Se-Te-S mineralization in the Maletoyvayam high-sulfidation epithermal deposit, Kamchatka peninsula // *Minerals*, v. 13 (3), 420, DOI: [10.3390/min13030420](https://doi.org/10.3390/min13030420).
- Trudu A.G., Knittel U. (1998).** Crystallography, mineral chemistry and chemical nomenclature of goldfeldite, the tellurian member of the tetrahedrite solid-solution series // *Can. Mineral.*, v. 36, p. 1115–1137.
- White N.C., Hedenquist J.W. (1990).** Epithermal environments and styles of mineralization: Variations and their causes, and guidelines for exploration // *J. Geochem. Explor.*, v. 36 (1–3), p. 445–474, DOI: [10.1016/0375-6742\(90\)90063-G](https://doi.org/10.1016/0375-6742(90)90063-G).
- White N.C., Hedenquist J.W. (1995).** Epithermal gold deposits: Styles, characteristics and exploration // *SEG Discovery*, No. 23, p. 1–13, DOI: [10.5382/SEGnews.1995-23.fea](https://doi.org/10.5382/SEGnews.1995-23.fea).
- Yakich T.Yu., Ananyev Yu.S., Ruban A.S., Gavrillov R.Yu., Le-snyak D.V., Levochskaya D.V., Savinova O.V., Rudmin M.A. (2021).** Mineralogy of the Svetloye epithermal district, Okhotsk-Chukotka volcanic belt, and its insights for exploration // *Ore Geol. Rev.*, v. 136, 104257, DOI: [10.1016/j.oregeorev.2021.104257](https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2021.104257).
- Zhang X., Spry P.G. (1994).** Calculated stability of aqueous tellurium species, calaverite, and hessite at elevated temperatures // *Econ. Geol.*, v. 89 (5), p. 1152–1166, DOI: [10.2113/gsecongeo.89.5.1152](https://doi.org/10.2113/gsecongeo.89.5.1152).