

## ГЕНЕЗИС СУЛЬФИДОВ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА НА МЕСТОРОЖДЕНИИ УЛАХАН (северо-восток России)

Н.Е. Савва, Г.А. Пальянова\*

Северо-Восточный комплексный научно-исследовательский институт ДВО РАН,  
685000, Магадан, ул. Портовая, 16, Россия

\* Институт геологии и минералогии СО РАН, 630090, Новосибирск, просп. Коптюга, 3, Россия

Приведена геолого-минералогическая характеристика Au-Ag эпитермального месторождения Улахан (северо-восток России, Магаданская область). Предложена четырехстадийная схема последовательности минералообразования. Определены концентрации Au и Ag в минералах ранних и поздних парагенезисов. Установлено, что ютенбогаардит ассоциирует с самородным золотом и минералами гипергенной стадии — гетитом, гидрогетитом или лимонитом, замещающими пирит. Изучены особенности состава ютенбогаардита ( $\text{Ag}_3\text{AuS}_2$ ), акантита ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ) и самородного золота. Состав ютенбогаардита с Улахана сопоставлен с данными по составу сульфидов Au и Ag других месторождений.

Проведены термодинамические расчеты в системе  $\text{H}_2\text{O}-\text{Fe}-\text{Au}-\text{Ag}-\text{S}-\text{C}-\text{Na}-\text{Cl}$ , моделирующие взаимодействие самородного золота и серебра в присутствии акантита и пирита (или без них) с „поверхностными“ водами, насыщенными  $\text{O}_2$  и  $\text{CO}_2$  (углекислыми, сульфидно-углекислыми и хлоридно-углекисло-натриевыми) при 25 °C и 1 бар. В условиях закрытых систем в присутствии пирита самородное серебро и кустелит замещаются акантитом, электрум-ютенбогаардитом, акантитом и высокопробным золотом, а самородное золото пробностью 700—900 ‰ — чистым золотом и ютенбогаардитом. Au-Ag сплавы при взаимодействии с „поверхностными“ водами в присутствии  $\text{Ag}_2\text{S}$  и пирита образуют равновесные ассоциации с петровскаитом или ютенбогаардитом и высокопробным золотом. Результаты расчетов подтвердили также возможность образования сульфидов Au и Ag по самородному золоту при участии „сульфидно-углекислых“ растворов ( $m_{\text{H}_2\text{S}_{\text{aq}}} > 10^{-4}$ ). Результаты моделирования подтверждают возможность образования ютенбогаардита и петровскаита за счет самородного золота в зоне гипергенеза Au-Ag эпитермальных месторождений при окислении Au(Ag)-содержащих пирита, акантита или других сульфидов.

*Ютенбогаардит, зона окисления, термодинамическое моделирование, Au(Ag)-содержащий пирит.*

## GENESIS OF GOLD AND SILVER SULFIDES AT THE ULAKHAN DEPOSIT (northeastern Russia)

N.E. Savva and G.A. Pal'yanova

Geology and mineralogy of the Ulakhan Au-Ag epithermal deposit (northeastern Russia, Magadan Region) are considered. A four-stage scheme of mineral formation sequence is proposed. Concentrations of Au and Ag in minerals of early and late parageneses were determined. It has been established that uytenbogaardite associates with native gold and hypergene-stage minerals — goethite, hydrogoethite, or limonite replacing pyrite. The compositions of uytenbogaardite ( $\text{Ag}_3\text{AuS}_2$ ), acanthite ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ), and native gold were studied. The composition of the Ulakhan uytenbogaardite is compared with those of Au and Ag sulfides from other deposits.

Thermodynamic calculations in the system  $\text{H}_2\text{O}-\text{Fe}-\text{Au}-\text{Ag}-\text{S}-\text{C}-\text{Na}-\text{Cl}$  were carried out, which simulate the interaction of native gold and silver with  $\text{O}_2$ - and  $\text{CO}_2$ -saturated surface waters (carbonaceous, sulfide-carbonaceous, and chloride-sodium-carbonaceous) in the presence and absence of acanthite and pyrite at 25 °C and 1 bar. In closed pyrite-including systems, native silver and kustelite are replaced by acanthite, electrum, by uytenbogaardite, acanthite, and pure gold; and native gold with a fineness of 700–900, by pure gold and uytenbogaardite. Under the interaction with surface waters in the presence of  $\text{Ag}_2\text{S}$  and pyrite, Au-Ag alloys form equilibrium assemblages with petrovskaita or uytenbogaardite and pure gold. The calculation results confirmed that Au and Ag sulfides can form after native gold in systems involving sulfide-carbonaceous solutions ( $m_{\text{H}_2\text{S}_{\text{aq}}} > 10^{-4}$ ). The modeling results support the possible formation of uytenbogaardite and petrovskaita at the expense of native gold in the hypergenesis zone of epithermal Au-Ag deposits during the oxidation of Au(Ag)-containing pyrite, acanthite, or other sulfides.

*Uytenbogaardite, oxidation zone, thermodynamic modeling, Au(Ag)-containing pyrite*

## ВВЕДЕНИЕ

Сульфиды золота и серебра — ютенбогаардит ( $\alpha\text{-Ag}_3\text{AuS}_2$ ) и петровскаит ( $\alpha\text{-AgAuS}$ ), открытые в 80-е годы прошлого века [Barton et al., 1978; Нестеренко и др., 1984] оказались не такими уж редко встречающимися минералами. По экспериментальным данным П. Бартона [Barton, 1980], в системе

Ag—Au—S ниже 800 °С существуют два типа твердых растворов сульфидов золота и серебра  $Ag_2S-Ag_{0.9}Au_{1.1}S$  (с гранцентрированной и примитивной кубической решеткой). Однако они неустойчивы и не могут быть найдены в природе, поскольку быстро распадаются при температурах ниже 307 °С с образованием петровскита, а ниже 183 °С — еще и ютенбогаардтита. Предположение о том, что ютенбогаардтит и петровскит должны встречаться в определенных рудообразующих обстановках, подтвердилось. К настоящему времени известно более двух десятков золото-серебряных эпитегрмальных месторождений, в рудах которых эти минералы установлены [Некрасов и др., 1988; Брадинская и др., 1990; Castor, Sjoberg, 1993; Савва, 1996; Альшевский, 2001; Самусиков и др., 2002; Greffie et al., 2002; Warmada et al., 2003]. Для многих из этих месторождений характерна приуроченность сульфидов золота и серебра к зонам окисления. Они найдены в ассоциации с вторичными минералами гипергенного происхождения. Петровскит и ютенбогаардтит часто встречаются в элювии рудных тел многих месторождений северо-востока России [Альшевский, 2001]. Одним из авторов данной работы ютенбогаардтит обнаружен на месторождении Улахан (северо-восток России, Магаданская область) в зоне окисления в ассоциации с гипергенными минералами — гетитом, гидрогетитом или лимонитом\*, замещающими сульфиды (пирит, арсенопирит) [Сможевская, Савва, 2004; Савва и др., 2005].

Существуют три точки зрения о происхождении ютенбогаардтита и петровскита, основанные на результатах исследования природных парагенезисов и экспериментальных данных: 1) при окислении Au(Ag)-содержащих пирита и арсенопирита в корах выветривания [Barton et al., 1978; Нестеренко и др., 1984; Castor, Sjoberg, 1993; Greffie et al., 2002]; 2) в результате переотложения сульфидных минералов и раннего самородного золота при их взаимодействии с гидротермальными растворами [Некрасов и др., 1988, 1990; Warmada et al., 2003]; 3) при метаморфизме руд [Barton, 1980; Савва, 1995]. Месторождение Улахан, по-видимому, можно рассматривать как аналог Au-Ag эпитегрмальных месторождений, на которых сульфиды золота и серебра образуются в гипергенных условиях и где применима первая гипотеза. Целью настоящей работы было создание физико-химической модели образования сульфидов золота и серебра в поверхностных условиях на основе минералого-геохимических исследований Au-Ag-содержащих парагенезисов месторождения Улахан с использованием результатов термодинамических расчетов, имитирующих сульфидизацию самородного золота\*\* при окислении пирита или других сульфидов в зоне гипергенеза Au-Ag эпитегрмальных месторождений. Ранее проведенные исследования поведения благородных металлов в экзогенных и эндогенных условиях с использованием методов термодинамического моделирования [Webster, 1986; Колонин и др., 1986; Krupp, Weiser, 1992; Pavlova et al., 2006] были выполнены без учета образования  $Ag_3AuS_2$ ,  $AgAuS$  и  $Au_2S$ . Проведение термодинамических расчетов по устойчивости ютенбогаардтита, петровскита и сульфида золота стало возможным в связи с появлением недавно опубликованных данных, уточняющих их стандартные термодинамические свойства [Osadchii, Rappo, 2004; Tagirov et al., 2006].

#### КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ГЕОЛОГИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЯ УЛАХАН

Месторождение Улахан расположено в Магаданской области, в междуречье Ола—Яма (рис. 1) и приурочено к внешней зоне Охотско-Чукотского вулканогенного пояса (ОЧВП), к восточной окраине Хасынской вулканической дуги. Рудопоявление известно с 1938 г., а первая перспективная оценка участка была дана М.А. Тарховой в 1966 г. в ходе проведения поисково-съёмочных работ. Наши исследования базируются в основном на материалах, собранных одним из авторов, работавшим на этой территории в составе отряда ОАО „Дукатгеология“ в 2003 г.

Площадь рудного поля находится в области перекрытия Улаханской и Проточной кольцевых вулканических структур проседания диаметром около 15 км, ограниченных дуговыми сбросами. В северном обрамлении (междуречье Луговая—Улахан) расположен гранитоидный массив Осенний. На площади рудного поля развиты



Рис. 1. Географическое положение месторождения Улахан.

\* Лимонит или бурые железняки представляют мелкозернистые до скрытокристаллических смеси гетита, гидрогетита, лепидокрокита, гидролепидокрокита с гидроокислами алюминия, кремнеземом и глинистыми минералами.

\*\* Характеризуя состав самородного золота и серебра, мы придерживались общепринятой терминологии [Boyle, 1979; Петровская, 1993]: „высокопробное золото“ — пробность 1000—700 ‰; „электрум“ — 700—250 ‰, „кюстелит“ — 250—100 ‰, „самородное серебро“ — пробность 0—100 ‰ (массовых промилле).

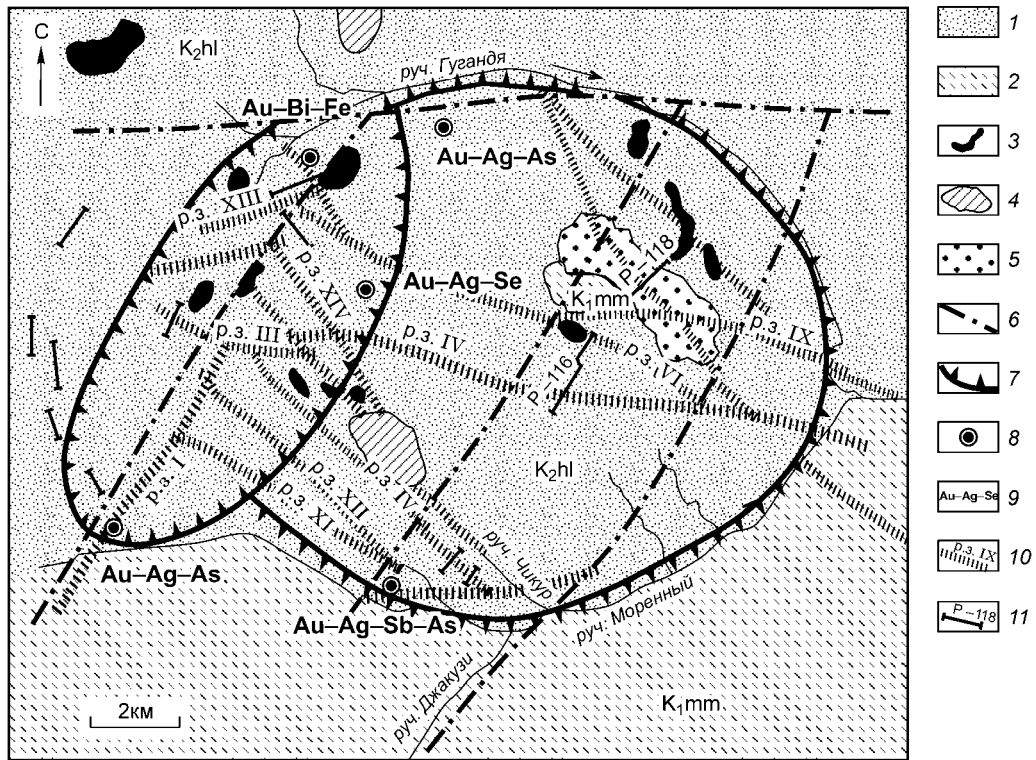


Рис. 2. Геолого-структурная схема участка Улахан.

1 — туфы хольчанской свиты ( $K_2hl$ ), 2 — туфы момолтыкичской свиты ( $J_3-K_1mm$ ), 3 — штоки гранодиорит-порфиров ( $K_2$ ), 4 — субвулканические тела риодацитов ( $K_2$ ), 5 — ороговикованные породы, 6 — тектонические нарушения, 7 — предполагаемые границы кольцевых структур, 8 — участки находок самородного золота, 9 — геохимические индикаторы рудной минерализации, 10 — рудные зоны, 11 — каналы и расчистки.

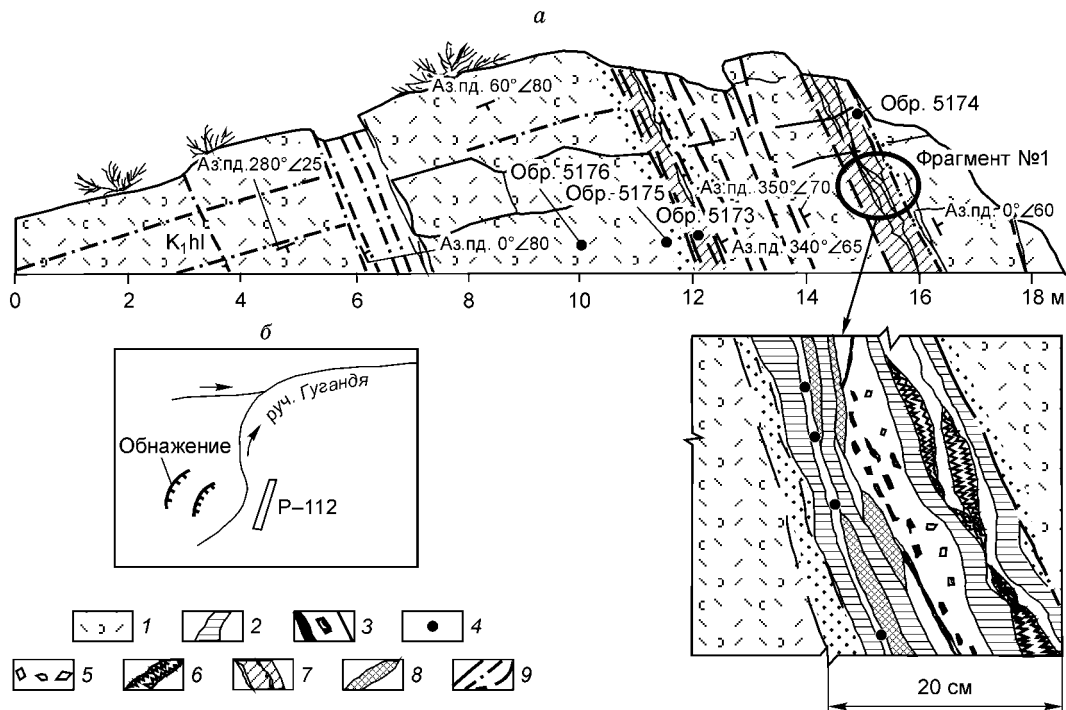


Рис. 3. Разрез рудной зоны и строение рудных прожилков, оперяющих рудную зону I (а), зарисовка обнажения в левом борту руч. Гугандя напротив расчистки -112 (б).

1 — туф среднего состава ( $K_1hl$ ); 2 — кварц шестоватый в сростании с хлоритом; 3 — хлоритизированный туф и его обломки в кварце; 4 — гнезда галенита; 5 — вкрапленники пирита; 6 — друзовидный гребенчатый кварц; 7 — зоны повышенной трещиноватости и кварцевого прожилкования; 8 — линзы хлорит-лимонитового состава; 9 — тектонические нарушения. Аз. пд. — азимут падения.

преимущественно туфы хольчанской свиты (K<sub>2</sub>hl) кислого и среднего составов (рис. 2). На южном и юго-восточном флангах отмечаются выходы туфов момолтыкичской свиты (K<sub>1</sub>mm). Интрузивные образования представлены мелкими штоками и дайками гранодиоритов (δгK<sub>2</sub>), а также субвулканическими телами риодацитов позднемелового возраста.

Рудные тела представляют собой зоны параллельного кварцевого прожилкования. Строение одной из зон показано на рис. 3. Мощность прожилков от 2—5 до 50—70 см. Протяженность зон от 300 до 1200 м. В кварцевых прожилках эпизодически устанавливаются гнезда и вкрапленники сульфидов, преимущественно Pb, Fe, Zn и Cu. Золото-серебряная минерализация распределена неравномерно.

#### Аu- и Ag-СОДЕРЖАЩИЕ МИНЕРАЛЬНЫЕ ПАРАГЕНЕЗИСЫ

К настоящему времени в рудах месторождения Улахан диагностировано более 60 минералов [Савва и др., 2005]. Среди жильных минералов преобладают кварц, хлорит, эпидот, серицит, каолинит и гидрослюда, среди рудных — пирит, халькопирит, галенит, сфалерит, гематит и пирролюзит. К второстепенным рудным минералам относят арсенопирит, блеклые руды, Pb-Bi сульфосоли, акантит, фрейбергит ((Ag, Cu)<sub>10</sub>(Fe,Zn)<sub>2</sub>Sb<sub>4</sub>S<sub>13</sub>), стефанит (Ag<sub>5</sub>SbS<sub>4</sub>), штернбергит (Ag<sub>7</sub>AsS<sub>6</sub>), самородное золото и другие. По данным предыдущих исследователей (Ф.П. Фадеев, отчет 1984 г.), концентрации золота и серебра в рудах составляют 10—175, в монофракциях пирита они достигают 110 г/т. Далее в тексте будут приведены содержания этих металлов в рудах или монофракциях пирита по данным количественного спектрального анализа (выполнен в спектральной лаборатории СВКНИИ ДВО РАН, г. Магадан; вес аналитической навески — 30—100 г).

На основании изучения взаимоотношений рудных жил и прожилков, текстурного анализа в штучках, а также микроминеральных сростаний выделены четыре последовательно образовавшихся парагенезиса руд, названных по преобладающим минералам (рис. 4).

**Кварц-арсенопирит-полисульфидно-блекло-рудный парагенезис** распространен ограниченно (в верховьях левого борта верхнего правого притока руч. Гугандя). Вмещающими оруденение породами здесь являются туфы кислого состава момолтыкичской свиты (K<sub>1</sub>mm). В рудных жилах отмечаются слабо развитые колломорфные структуры халцедоновидного кварца. Рудная минерализация локализуется именно в нем, образуя тонкую вкрапленность, окрашивающую кварц в темно-серый цвет. Из рудных минералов преобладает арсенопирит, в меньшей степени развиты пирит, халькопирит, сфалерит, галенит, теннантит и фрейбергит. Очень редко в кварце отмечаются дисперсные частички самородного золота (0.05—0.1 мм). Основным носителем серебра является аргентотетраэдрит (табл. 1). Концентрации золота в рудах ранней стадии составляют 3—5, серебра — 50—150 г/т.

**Кварц-мусковит-молибденитовый парагенезис (грейзеновый).** Образование этого парагенезиса связано с внедрением гранитоидов. В экзоконтактной зоне интрузивных пород развиты кварц-мусковитовые грейзены с молибденитом и жилы гребенчатого кварца с мусковитом. Данный минеральный парагенезис не является продуктивным на золото и серебро.

МИНЕРАЛ	Стадия и парагенезис			
	I	II	III	IV
Кварц				
Полевой шпат				
Каолинит				
Гидрослюда				
Хлорит				
Мусковит				
Гранат				
Эпидот				
Актинолит				
Анкерит				
Сидерит				
Кальцит				
Рутил				
Молибденит				
Гематит				
Пирротин				
Со-арсенопирит				
Арсенопирит				
Пирит				
Марказит				
Галенит				
Сфалерит				
Борнит				
Халькопирит				
Ковеллин				
Блеклая руда				
Фрейбергит				
Стефанит				
Биллингслеит				
Pb-Bi сульфосоли				
Жозеит В?				
Алексит				
Акантит				
Агвиларит				
Самородное серебро				
Кюстелит				
Электрум				
Высокопробное золото				
Лимонит				
Ютенбогаардит				
Гидрогетит				
Гидрогематит				
Пирролюзит				
Псилломелан				
Халькозин				
Англезит				

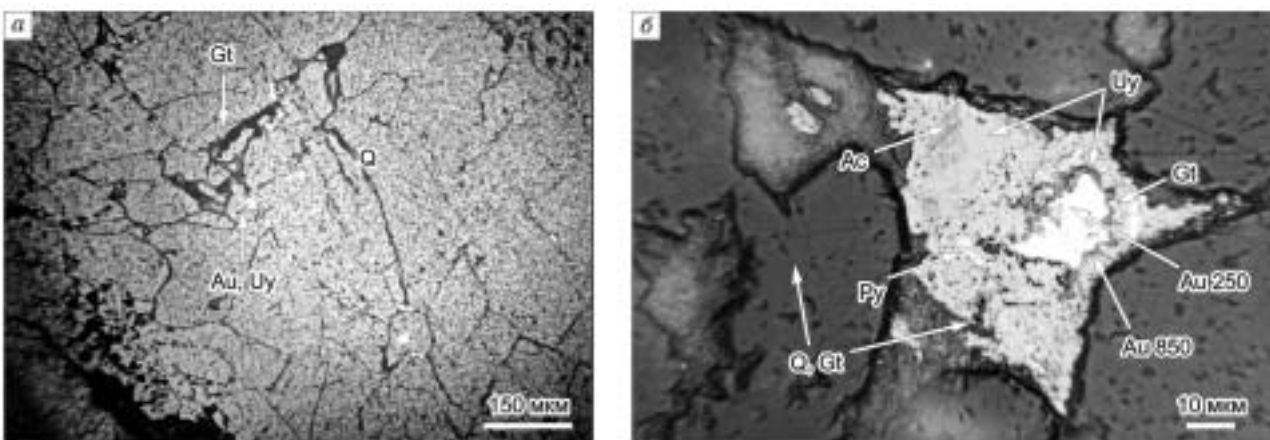
Рис. 4. Стадии и минеральные парагенезисы на месторождении Улахан.

**Кварц-хлорит-эпидот-полисульфидный парагенезис** с самородным золотом, сульфосолями и теллуридами Pb и Bi распространен по всей площади рудного поля. Самородное золото ассоциирует с кварцем и содержится в Pb-Bi сульфосолях в виде мелких каплевидных включений. Текстуры этого парагенезиса брекчиевые и брекчиевидные. В зальбандах прожилков шестоватого кварца обычно присутствует большое количество хлорита, преобладающего над серицитом. Рудные минералы — пирит, халькопирит, галенит, сфалерит, арсенопирит, стефанит, биллингслеит, акантит и самородное золото (см. рис. 4). Рудные зоны, вмещающие этот парагенезис, представляют собой прокварцованные дайки дацитового состава мощностью 0.5—1.5 м. Они имеют полосчатую текстуру, обусловленную трещиноватостью, развитой параллельно простиранию даек. Вдоль этих трещин отлагаются мусковит, хлорит, гребенчатый кварц с пиритом (кристаллы 1—5 мм). Содержания полезных компонентов в рудах достигают: Au — до 85, Ag — 1200 г/т. Данный парагенезис является наиболее поздним гипогенным. Концентрации Au в пирите достигают — 100, Ag — до 400 г/т. Основная форма нахождения золота в минералах этой стадии — мелкое и тонкодисперсное самородное золото в кварце и пирите. Размеры золотин — от 1 до 120 мкм. Серебро входит в состав самородного золота, акантита, стефанита и биллингслеита. Галенит с акантитом образуют тонкую минеральную смесь, в которой, по данным микрозондового анализа, до 13.5 мас.% Ag [Савва и др., 2005].

**Лимонит-пирролюзит-англезитовый (гипергенный) парагенезис.** В составе этого парагенезиса преобладают гидроксиды железа — гетит, гидрогетит или лимонит, замещающие пирит, а также пирролюзит и акантит. Небольшое количество разнообразных гипергенных минералов Cu и Zn установлено на участках развития полисульфидных парагенезисов — азурит ( $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ ) и малахит ( $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ ), в меньшем количестве встречены англезит ( $\text{PbSO}_4$ ), смитсонит ( $\text{ZnCO}_3$ ), мелантерит ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), ковеллин ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) и халькозин ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ). Самородное золото установлено в кварце, оно располагается в межзерновом пространстве и окисленном пирите по трещинам (рис. 5, а). Его обособления достигают 1.5 мм в поперечнике, а также образуют эмульсионную вкрапленность в лимоните. Нередко по нему развивается ютенбогардтит, образуя каймы и сплошные обособления, иногда с реликтами более высокопробного золота. На рис. 5, б видно ритмичное строение агрегатов, содержащих Au-Ag минерализацию: внутренняя часть зерна (светлая) — кюстелит, вокруг него — оболочка высокопробного золота, далее каемка ютенбогардтита, сменяющаяся гетитом и акантитом, содержащими остатки неизмененного пирита. В сростании с лимонитом установлены галенит, акантит, агвиларит ( $\text{Ag}_4\text{SeS}$ ) и пирсеит ( $\text{Ag}_{16}\text{As}_2\text{S}_{11}$ ). Характерно широкое развитие гипергенного акантита с глобулярной структурой по кавернозному агрегату лимонита (рис. б). Лимонит содержит повышенные концентрации мышьяка. Иногда в кварце и электруме отмечаются мельчайшие кристаллики арсенопирита.

По данным проведенного вещественного изучения руд составлена схема стадийности и последовательности минералообразования на месторождении Улахан (см. рис. 4). Каждой стадии соответствует характерный парагенезис минералов.

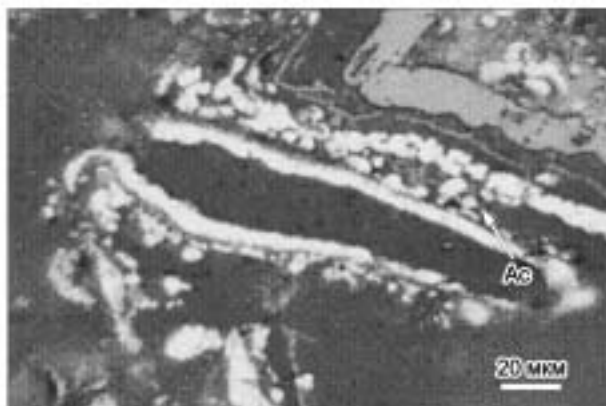
I стадия — вулканогенная ( $K_1$ ): формирование слабозолотоносных эпитермальных жил выполнения, сложенных халцедоновидным кварцем, в которых основная часть серебра и золота концентрировалась в виде тонкодисперсных аргентотетраэдрита и самородного золота. Характерной особенностью парагенезиса раннего этапа является повышенное количество арсенопирита.



**Рис. 5. Минеральные фазы Au и Ag в рудах месторождения Улахан (в отраженных лучах).**

а — ютенбогардтит (Uy), самородное золото (Au), гетит (Gt) в трещинах кварца (Q); б — ютенбогардтит (Uy) в сростании с высокопробным золотом (Au, проба 850 ‰) и гетитом (Gt) в ассоциации с акантитом (Ac). Центральная часть зерна самородного золота — кюстелит (Au, проба 250 ‰).

**Рис. 6. Гипергенный акантит (Ac) с глобулярной структурой по кавернозному агрегату лимонита месторождения Улахан (в отраженных лучах).**



II стадия — плутогенная (пневматолитовая) ( $K_2$ ): внедрение гранодиоритов с образованием мусковит-молибденитовых грейзенов и обрамляющими интрузив штоками и дайками в радиальных и концентрических трещинах.

III стадия — плутогенная (гидротермальная) ( $K_2$ ): характеризуется эпидотизацией вулканических образований и формированием кварц-хлоритовых жил с пиритом и минералами Pb, Bi, Te, включающими мелкие обособления самородного золота. На этой стадии предполагается привнос новых компонентов, перераспределение вещества ранних парагенезисов, минерализация даек кварцем и переработанным рудным веществом ранних этапов, преимущественно пиритом, акантитом, стефанитом, биллингслеитом и самородным золотом.

IV стадия — гипергенная: окисление алюмосиликатов, минералов железа и марганца, образование гипергенного золота, а также золото-серебряных сульфидов.

Таким образом, привнос основной части золота и серебра, по-видимому, осуществлялся на вулканогенной стадии, а перераспределение Au и Ag обусловлено внедрением плутона, гидротермальными и гипергенными процессами.

#### ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА Au-Ag СУЛЬФИДОВ И САМОРОДНОГО ЗОЛОТА

Химический состав ютенбогаардтита, акантита и самородного золота месторождения Улахан определены методом микрорентгеноспектрального анализа на электронных микросондах Camebax SX-50 в МГУ (г. Москва) и Самеса в ИГМ СО РАН (г. Новосибирск). Минеральные зерна для анализа отбирались под бинокляром из протолок, оставшихся после обработки образцов руды плавиковой кислотой в течение 5 ч. Отобранные зерна монтировались в шашку по методике, подробно описанной в работе [Лаврентьев и др., 1982]. Результаты микрорентгеноспектрального анализа минералов золота и серебра приведены в табл. 1. Состав ютенбогаардтита варьирует в интервалах значений (мас. %): Ag — 64.8—73.4,

Таблица 1. Результаты микрорентгеноспектрального анализа (мас. %) аргентотетраэдрита, самородного золота, ютенбогаардтита и акантита

Парагенезис	As	Au	Ag	S	Sb	Cu	Te	Pb	Bi	Se	Fe	Zn	Σ
Кварц-арсенипирит-полисульфидно-блеклорудный	<i>Аргентотетраэдрит</i>												
	0.7	—	12.0	23.3	27.7	29.1	0.1	0.0	0.1	0.1	3.3	3.7	100.9*
	0.6	—	8.5	22.6	28.9	31.0	0.1	0.0	0.1	0.0	1.5	6.6	99.9*
Кварц-хлорит-эпидот-полисульфидный	<i>Самородное золото</i>												
	—	67.1	31.6	0.0	—	0.6	0.0	—	—	0.0	—	—	99.3*
	—	0.0	84.3	13.8	—	0.3	—	—	—	1.0	—	—	99.1**
Лимонит-пирролизит-англезитовый	<i>Самородное золото</i>												
	—	38.6	61.5	0.1	—	0.0	0.2	—	—	0.1	—	—	100.5*
	—	37.9	60.8	0.2	—	0.2	0.1	—	—	0.0	—	—	99.2*
	<i>Ютенбогаардтит</i>												
	—	26.3	64.8	8.6	—	0.0	0.1	—	—	0.1	—	—	100.8*
	—	22.4	70.4	8.7	—	0.0	0.2	—	—	0.0	—	—	101.7*
	—	21.9	69.7	8.0	—	0.1	0.2	—	—	0.0	—	—	99.9*
	—	20.1	73.4	8.1	—	0.0	0.0	—	—	0.1	—	—	101.7*
	—	0.0	85.9	13.5	—	0.0	0.0	—	—	0.0	—	—	99.4**

Примечание. Эталоны: Zn, S — ZnS; Se — ZnSe; Ag, As — AgAsS<sub>2</sub>; Fe — FeS; Cu — Cu<sub>2</sub>S (CuFeS<sub>2</sub>); Au — Au; Bi — Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>; Pb — PbS; Sb — Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>; As — NiAs; Te — Te (PbTe).

\* Camebax SX-50, МГУ, аналитик И.А. Брызгалов.

\*\* Самеса, ИГМ СО РАН, аналитик Е.Н. Нигматулина.

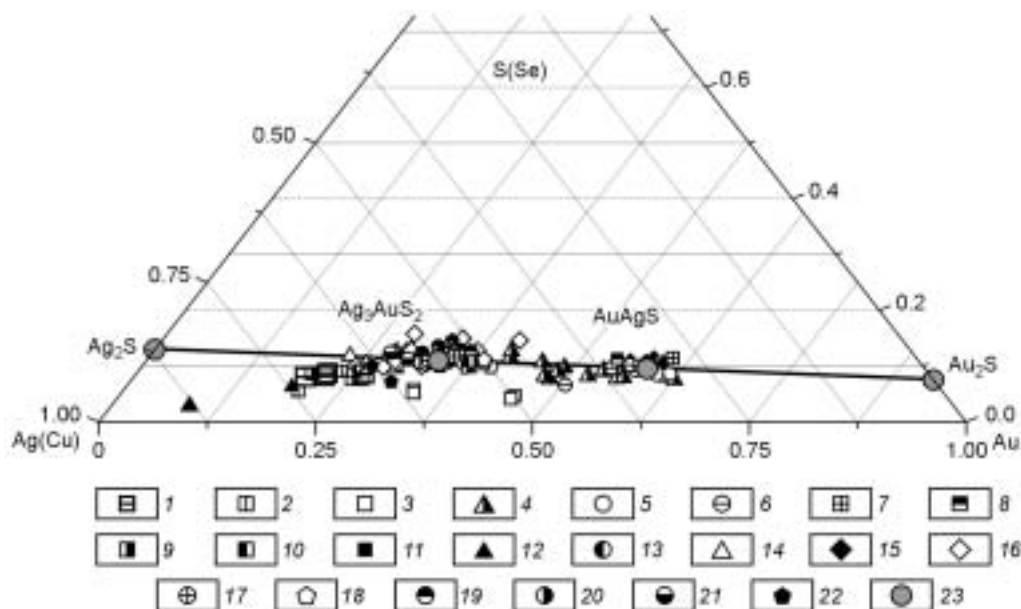
Au — 26.3—20.1, S — 8.0—8.7. По сравнению со стехиометрическим составом ( $\text{Ag}_3\text{AuS}_2$ : Ag — 58.46, Au — 32.02, S — 9.52 мас.%) он обогащен серебром и обеднен золотом и серой. В незначительных количествах в нем присутствуют селен и теллур.

Состав акантита II (поздней генерации) из лимонит-пирролюзит-англезитового парагенезиса отличается от акантита I (ранней генерации) из кварц-хлорит-эпидот-полисульфидного парагенезиса присутствием селена. Акантит I и II обогащены серой и обеднены серебром относительно идеального состава ( $\text{Ag}_2\text{S}$ : Ag — 87.06 и S — 12.94 мас.%). Золото не обнаружено в акантитах обеих генераций.

На тройной диаграмме Au—Ag(+Cu)—S(+Se) (рис. 7) показаны составы ютенбогаардтита для месторождения Улахан в сравнении с составами Au-Ag сульфидов других месторождений [Некрасов и др., 1988; Брадинская и др., 1990; Castor, Sjöberg, 1993; Савва, 1996; Альшевский, 2001; Самусиков и др., 2002; Greffie et al., 2002; Warmada et al., 2003]. Данные по концентрациям золота в акантитах этих месторождений отсутствуют в цитируемой литературе. Составы Au-Ag сульфидов охватывают весь интервал между  $\text{AgAuS}$  и  $\text{Ag}_3\text{AuS}_2$  и выходят за его пределы. Информация о составах сульфидов золота и серебра получена на основании микросондовых исследований в большинстве работ. Во многих из них отмечается разброс размерами кайм 10—20 мкм. На точности результатов сказывается и присутствие примесей в ютенбогаардтите — меди, селена, теллура, которые были суммированы: Cu с Ag, а Se и Te с S. Однако широкие вариации составов ютенбогаардтита и петровскaitа лежат далеко за пределами точности этого метода анализа, что позволяет предположить возможное существование природных твердых растворов золото-серебряных сульфидов.

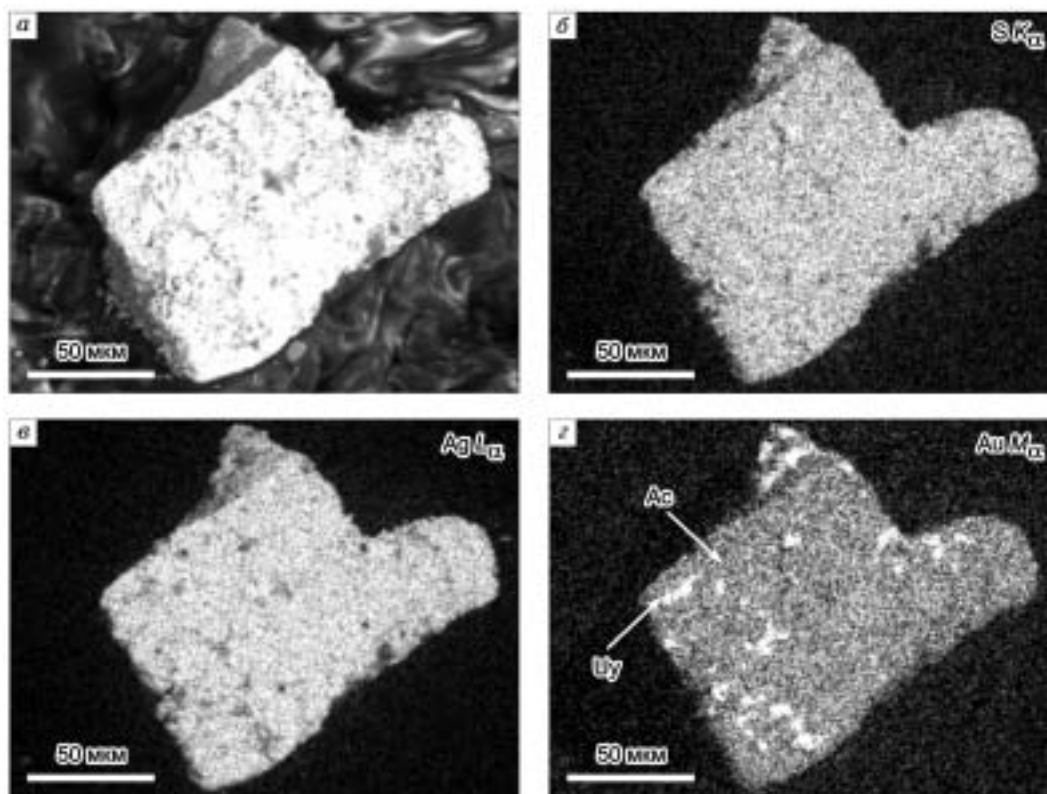
Составы минеральных зерен сульфидов золота и серебра были проанализированы на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6380LA (ИГМ СО РАН). На рис. 8 показано распределение S, Ag и Au в минеральных сростаниях акантита и ютенбогаардтита. Самородное золото в данном образце не установлено. На рис. 9 приведены спектры распределения Ag, Au и S по профилю в мономинеральных обособлениях ютенбогаардтита и самородного золота. Ютенбогаардтит образует каймы вокруг кюстелита, что отражается в резком изменении концентрационных спектров Ag, Au и S.

Исследования ютенбогаардтита и акантита проведены также с использованием рентгеновских методов исследования. Дебаграммы для ютенбогаардтита получены на приборе УРС в камере РКД ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение). Дифрактограммы акантита сняты на приборе „ДРОН-2“ (аналитик В.С. Павлюченко, ИГМ СО РАН). Рентгенографические данные акантита соответствуют эталонным из рентгенометрической картотеки [Selected..., 1999].



**Рис. 7. Составы ютенбогаардтита и петровскaitа Au-Ag месторождений:**

1 — Улахан, 2 — Юное, 3 — Кубака, 4 — Якутское, 5 — Альфа, 6 — Дорожное, 7 — Школьное, 8 — Игуменовское, 9 — Хопто, 10 — Кучукан, 11 — Солнечное, 12 — Джульетта, 13 — Змеиногорск (1—13 — Россия); 14 — б/назв. (Узбекистан); 15 — Майкаин (Казахстан); 16 — Понгкор, 17 — Тамбанг Сейво, 18 — Широган (16—18 — Индонезия); 19 — Лак Баллфрэг, 20 — Орджинал Баллфрэг, 21 — Комсток (19—21 — США); 22 — Назарено (Перу). 23 — теоретический состав сульфидов золота и серебра.



**Рис. 8. Акантит (Ac) и ютенбогаардтит (Уу) (месторождение Улахан).**

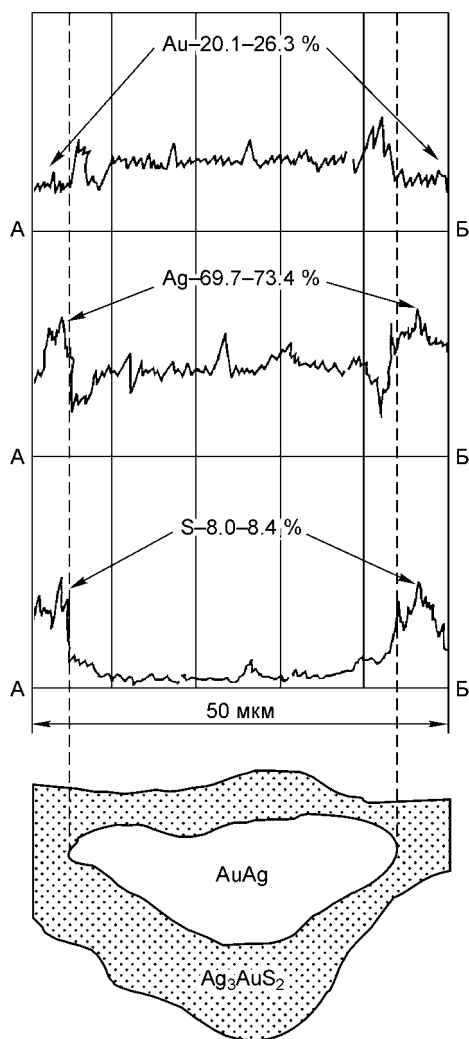
*a* — в отраженных электронах. Распределение S, Ag, Au в минеральных обособлениях; *b–d* — в характеристических лучах  $S_{K\alpha}$ ,  $AgL_{\alpha}$  и  $AuM_{\alpha}$ .

Пробность шлихового золота определялась оптическим методом на модернизированной установке „ПООС-1“ в СВКНИИ ДВО РАН. В качестве эталонов применялись искусственные сплавы золота и серебра с шагом 20 ‰. Среднее значение пробности самородного золота составляет 610 ‰ при высокой дисперсии от 200 до 850 ‰ и двумодальном распределении с максимумами в интервалах 650—700 и 750—800 ‰ [Сможевская, Савва, 2004]. Пробность золота в сростании с ютенбогаардтитом определена методом микрорентгеноспектрального анализа (см. табл. 1). Следует отметить, что самородное золото в ассоциации с ютенбогаардтитом и акантитом гипергенной стадии имеет пробность 200—250 ‰ и соответствует кюстелиту, при этом на их контакте располагается кайма высокопробного золота (750—850 ‰) (см. рис. 5, *b*). Самородное золото поздних генераций в отличие от ранних содержит в составе незначительные примеси селена и теллура (см. табл. 1). Содержание меди не превышает 0.06 мас. %.

#### ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Поскольку, согласно данным микроскопического изучения минеральных парагенезисов и взаимоотношений, ютенбогаардтит на месторождении Улахан приурочен к трещинам в пирите и ассоциирует с самородным золотом и минералами гипергенной стадии — гетитом, гидрогетитом, акантитом и другими, то его образование мы объясняем как результат сульфидизации раннего самородного золота в процессах окисления пирита или других сульфидов (галенита, сфалерита, акантита), блеклых руд или сульфосолей, содержащих золото и серебро, при их взаимодействии с природными поверхностными водами. С целью построения физико-химической модели образования ютенбогаардтита и петровскаита и проверки ранее выдвинутой гипотезы об их происхождении при окислении Au(Ag)-содержащих пирита и арсенопирита в корях выветривания [Barton et al., 1978; Нестеренко и др., 1984; Castor, Sjoberg, 1993; Greffie et al., 2002] нами были выполнены термодинамические расчеты. В качестве модельной была взята система упрощенного состава  $H_2O-Fe-Au-Ag-S-C-Na-Cl$ . Моделирование проведено по программе HCh методом минимизации свободной энергии Гиббса [Shvarov, Bastrakov, 1999]. Дополнительно был использован внешний модуль Electrum [Пальянова, 2005] для расчета коэффициентов активности





**Рис. 9.** Концентрационные спектры распределения S, Ag и Au по профилю в минеральных обособлениях ютенбогардтита и кюстелита.

металлов в сплавах  $Au_xAg_{1-x}$ , что позволяло учитывать образование неидеальных непрерывных твердых растворов Au-Ag [Пальянова, Дребущак, 2002; Пальянова и др., 2005].

**Исходные термодинамические данные системы  $H_2O-Fe-Au-Ag-S-C-Na-Cl$ .** Исходные термодинамические данные аргентита, акантита ( $\alpha, \beta-Ag_2S$ ), хлораргирита ( $AgCl$ ), галита ( $NaCl$ ), серы (S), золота (Au) и серебра (Ag) взяты из [Robie, Hemingway, 1995]. Стандартные свободные энергии Гиббса сульфидов золота и серебра приведены в табл. 2. Исследованию термодинамических свойств ютенбогардтита ( $Ag_3AuS_2$ ), петровскаита ( $AgAuS$ ) и  $Au_2S$  посвящено несколько работ [Barton, Skinner, 1979; Barton, 1980; Раппо и др., 2003; Osadchii, Rappo, 2004; Tagirov et al., 2006], однако данные из них значительно различаются между собой. Для ютенбогардтита разница в  $\Delta_f G_{25}^{\circ C, 1 \text{ бар}}$  между крайними значениями составляет — 10.7 кДж/моль, для петровскаита — 6.4 кДж/моль, для  $Au_2S$  — достигает 27.6 кДж/моль. В расчетах использованы  $G_{25}^{\circ C, 1 \text{ бар}}$   $Ag_3AuS_2$ ,  $AgAuS$  из [Osadchii, Rappo, 2004] и  $Au_2S$  [Tagirov et al., 2006], занимающие промежуточное положение, а также учитывалось образование идеальных твердых растворов сульфидов золота и серебра  $Ag_2S-Au_2S$ .

Используемые в расчетах свободные энергии Гиббса для ионов и комплексов золота и серебра и источники этих данных приведены в табл. 3 и 4. Исходные термодинамические константы для их тиосульфатных, сульфитных и сульфатных форм, приведенные в работах по изучению устойчивости растворимости золото-серебряных сплавов в условиях коры выветривания [Webster, 1986; Krupp, Weiser, 1992], были дополнены уточненными данными для сульфидных, гидроксо-, хлоридных и карбонатных комплексов этих металлов [Sverjinsky et al., 1997;

Shock et al., 1997; Steffansson, Seward, 2003a,b, 2004; Tagirov et al., 2006]. Стандартные термодинамические свойства основных частиц в водном растворе взяты из базы „SUPCRT“ [Johnson et al., 1992; Sverjinsky et al., 1997; Shock et al., 1997]. Исходные термодинамические данные ионов и комплексов железа в водном растворе, а также пирита, пирротина, магнетита, гематита и гетита заимствованы из „UNITHERM“ [Shvarov, Bastrakov, 1999]. Термодинамические константы для минералов железа, образование которых возможно при окислении пирита (гидрогетит, ярозит, сульфаты железа и др.), взяты из оригинальных работ [Ball, Nordstrom, 1992; Chou et al., 2002; Hemingway et al., 2002].

**Особенности моделирования и результаты расчетов.** Термодинамические расчеты проведены при 25 °C и 1 бар в условиях закрытых систем. В качестве исходных твердых фаз были заданы Au-Ag сплавы (с шагом 100 %), к которым иногда добавляли  $FeS_2$  и(или)  $Ag_2S$ , взятые в разных весовых соотношениях. Поскольку данные по гидрохимии атмосферных осадков, вод поверхностного стока, поровых, рудничных и других природных вод района месторождения Улахан отсутствуют, то в качестве модельных природных поверхностных вод, как и в работе [Пальянова и др., 2003], были взяты: 1) углекислый раствор — вода, насыщенная кислородом и углекислым газом в количествах  $0.0002 m_{O_2}$  (6.4 мг/л) и  $10^{-5} m_{CO_2}$  (0.44 мг/л), что соответствует их концентрациям в условиях взаимодействия с газами атмосферы при  $p_{O_2} = 0.2$  и  $p_{CO_2} = 0.0003$  бар; 2) сульфидно-углекислый раствор — углекислый раствор, в состав которого дополнительно введен сероводород в концентрациях  $m_{H_2S_{aq}} = 10^{-8} - 10^{-1}$ ; 3) хлоридно-углекисло-натриевый раствор — углекислый раствор, содержащий  $NaCl$  ( $10^{-3}$ —1 м) и  $HCl$  (или  $NaOH$ ) ( $10^{-5}$ — $10^{-2}$  м) (табл. 5). Использование данных по составу реальных поверхностных вод [Шварцев, 1993, 1998; Рыженко, Крайнов, 2003] и проведение расчетов по их взаимодействию с рудовмещающими породами на данной стадии исследований мы посчитали преждевременными.

Таблица 2. Стандартные свободные энергии Гиббса акантита (аргентита), ютенбогаардтита, петровскаита и Au<sub>2</sub>S при 25 °С, 1 бар

Минерал или соединение	$\Delta_f G^\circ$ , кДж/моль	Литературный источник
$\alpha$ -Ag <sub>2</sub> S акантит	40.67 ± 1.0	[Наумов и др., 1971]
$\beta$ -Ag <sub>2</sub> S аргентит	-39.54	
$\alpha, \beta$ -Ag <sub>2</sub> S акантит, аргентит	-39.70 ± 1.0*	[Robie, Hemingway, 1995]
$\alpha$ -Ag <sub>3</sub> AuS <sub>2</sub> ютенбогаардтит	-63.44 ± 6.30	[Barton, 1980]
	-74.18 ± 0.20	[Раппо и др., 2003]
	-69.48 ± 1.20*	[Osadchii, Rappo, 2004]
$\alpha$ -AgAuS петровскаит	-22.42 ± 4.20	[Barton, 1980]
	-30.00 ± 0.21	[Раппо и др., 2003]
	-27.62 ± 1.21	[Osadchii, Rappo, 2004]
Au <sub>2</sub> S	10.82 ± 8.40	[Barton, 1980]
	28.66 ± 10.50	[Barton, Skinner, 1979]
	1.08	[Osadchii, Rappo, 2004]
	19.41 ± 1.88*	[Tagirov et al., 2006]

\* Данные, используемые в расчетах.

Таблица 4. Стандартные свободные энергии Гиббса частиц и комплексов серебра при 25 °С, 1 бар

Частица	$\Delta_f G^\circ$ , кДж/моль	Литературный источник
Ag <sup>2+</sup>	269.03	[Shock et al., 1997]
Ag <sup>+</sup>	77.10	»
AgCl <sup>0</sup>	-73.01	[Sverjensky et al., 1997]
AgCl <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-215.73	»
AgCl <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	-346.06	»
AgCl <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	-469.78	»
AgHS <sup>0</sup>	-1.47	[Stefansson, Seward, 2003a]
Ag(HS) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0.971	»
Ag <sub>2</sub> (HS) <sub>2</sub> S <sup>2-</sup>	16.861	»
Ag(S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>3-</sup>	-1047.00	[Webster, 1986]
AgS <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-495.83	»
Ag(SO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>5-</sup>	-1434.07	»
Ag(SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>3-</sup>	-945.53	»
AgSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-441.46	»
AgSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-674.78	»
AgOH <sup>0</sup>	-91.630	[Shock et al., 1997]
Ag(OH) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-260.15	»
(AgO <sup>-</sup> + H <sub>2</sub> O)		
AgCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-466.22	[Sverjensky et al., 1997]
Ag(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	-991.15	»

Таблица 3. Стандартные свободные энергии Гиббса частиц и комплексов золота при 25 °С, 1 бар

Частица	$\Delta_f G^\circ$ , кДж/моль	Литературный источник
Au <sup>+</sup>	163.18	[Shock et al., 1997]
AuCl <sup>0</sup>	-13.32	[Sverjensky et al., 1997]
AuCl <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-153.93	»
AuCl <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	-283.72	»
AuHS <sup>0</sup>	34.75	[Tagirov et al., 2006]
Au(HS) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	14.75	»
Au <sub>2</sub> (HS) <sub>2</sub> S <sup>2-</sup>	19.09	[Stefansson, Seward, 2004]
Au(S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>3-</sup>	-1030.96	[Webster, 1986]
AuS <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-418.77	»
AuSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-393.63	»
Au(SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>3-</sup>	-962.99	»
Au(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-1090.27	»
AuOH <sup>0</sup>	-111.67	[Stefansson, Seward, 2003b]
Au(OH) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-295.70	[Shvarov, Bastrakov, 1999]
Au <sup>3+</sup>	433.46	[Shock et al., 1997]
AuCl <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-147.83	[Sverjensky et al., 1997]

На рис. 10 показаны равновесные составы минеральных фаз золота и серебра, образующиеся при взаимодействии пирита и сплавов различной пробыности с модельным углекислым раствором. Как видно из рисунка, низкопробные сплавы могут замещаться акантитом и высокопробным золотом, а сплавы пробностью выше 400 ‰ — еще и ютенбогаардтитом, при этом Ag<sub>2</sub>S не образуется, если исходные сплавы превышают 600 ‰. Следует отметить, что пирит при этом является источником серы для Au-Ag сульфидов.

На рис. 11 показаны составы равновесных минеральных ассоциаций, образующиеся при воздействии сульфидно-углекислого раствора ( $m_{\text{H}_2\text{S}_{\text{aq}}} = 10^{-2}$ ) на золото-серебряные сплавы в отсутствие пирита. Появление петровскаита, ютенбогаардтита или акантита зависит от содержания серебра в исходном сплаве, а также от концентрации сульфидной серы. Высокопробное золото за счет более интенсивного перехода Ag в раствор по сравнению с Au становится еще более высокопробным и образуется ассоциация „чистого“ золота с петровскаитом. Электрум также замещается петровскаитом и ютенбогаардтитом или ютенбогаардтитом и акантитом, а кюстелит — ютенбогаардтитом и акантитом. При концентрациях сульфидной серы  $m_{\text{H}_2\text{S}_{\text{aq}}} \leq 10^{-4}$  в отсутствие пирита Au-Ag сплавы устойчивы и растворяются без образования сульфидов при 25 °С и 1 бар. При

Таблица 5.

Составы условно поверхностных вод, принятые в расчетах

Используемые в тексте названия поверхностных вод	Концентрации компонентов в водах, в молях				
	$m_{\text{CO}_2}$	$m_{\text{O}_2}$	$m_{\text{H}_2\text{S}}$	$m_{\text{NaCl}}$	$m_{\text{HCl}}$ или $m_{\text{NaOH}}$
Углекислые	$10^{-5}$	0.0002	—	—	—
Сульфидно-углекислые	$10^{-5}$	0.0002	$10^{-8}$ — $10^{-1}$	—	—
Хлоридно-углекисло-натриевые	$10^{-5}$	0.0002	—	$10^{-3}$ —1	$10^{-5}$ — $10^{-2}$

взаимодействии золото-серебряных сплавов в присутствии пирита с растворами аналогичного состава независимо от количества введенного в них сероводорода возможно появление равновесных ассоциаций с ютенбогаардитом и петровскиаитом.

Введение в углекислый раствор концентраций хлоридов в виде NaCl  $10^{-3}$ —1 м или HCl до  $10^{-3}$  м также приводит к инконгруэнтному растворению золото-серебряных сплавов в присутствии пирита с образованием высокопробного золота, петровскиаита, ютенбогаардита или акантита. Состав равновесной ассоциации также зависит от содержания серебра в исходном сплаве. В близонейтральных и слабощелочных хлоридно-углекисло-натриевых растворах ( $10^{-5}$ — $10^{-2}$   $m_{\text{NaOH}}$ ) появление сульфидов золота и серебра не выявлено.

Поскольку реальные Au/Ag соотношения в минералах-концентраторах благородных металлов свидетельствуют о присутствии не только самородного золота, но и других минералов серебра, в частности, акантита, прустита, аргентотеннантита или штернбергита, то были выполнены расчеты, моделирующие равновесные составы минеральных ассоциаций, образующихся при взаимодействии  $\text{Ag}_2\text{S}$  и самородного золота разной пробности с модельными растворами при 25 °С и 1 бар. В зависимости от пробности самородного золота и количества присутствующего сульфида серебра также возможно образование петровскиаит- и ютенбогаардитсодержащих парагенезисов как в присутствии пирита, так и без него. Следует отметить, что возможно замещение пирита гетитом при его взаимодействии с модельными растворами.

По результатам моделирования основными формами переноса золота и серебра в поверхностных слабокислых водах, взаимодействующих с Au(Ag)-содержащим пиритом, являются моносльфидные комплексы  $\text{AuHS}^0$  и  $\text{AgHS}^0$ . Их концентрации не превышают  $10^{-6}$ — $10^{-8}$  моль/1 кг  $\text{H}_2\text{O}$ . Концентрации других комплексов этих металлов на несколько порядков ниже. В близонейтральных и слабощелочных растворах доминируют бисульфидные комплексы  $\text{Au}(\text{HS})_2^-$  и  $\text{Ag}(\text{HS})_2^-$ . При этом концентрации серебра в модельных растворах поверхностных вод превышают концентрации золота на порядок, что указывает на более высокую мобильность одного металла по сравнению с другим в зонах гипергенеза.

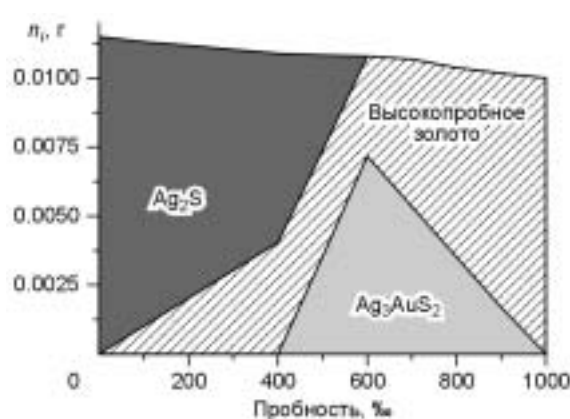


Рис. 10. Составы равновесных ассоциаций и количества минералов золота и серебра, образующихся при взаимодействии пирита и Au-Ag сплавов разной пробности с углекислым раствором при 25 °С и 1 бар.

Исходный состав раствора:  $0.0002 m_{\text{O}_2} + 10^{-5} m_{\text{CO}_2}$ ;

Исходные количества фаз в модельной системе: пирит/сплав/вода = 10 г/0.01 г/1000 г  $\text{H}_2\text{O}$ , что соответствует их весовым соотношениям  $10^{-2}/10^{-5}/1$ .

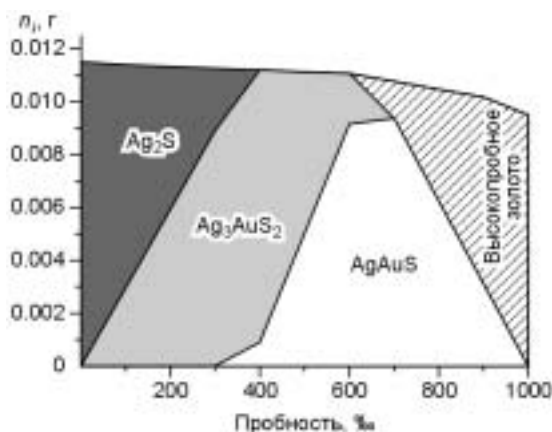


Рис. 11. Составы равновесных ассоциаций и количества минералов золота и серебра, образующихся при взаимодействии пирита и сплавов разной пробности с сульфидно-углекислым раствором при 25 °С и 1 бар.

Исходный состав раствора:  $0.01 m_{\text{H}_2\text{S}} + 0.0002 m_{\text{O}_2} + 10^{-5} m_{\text{CO}_2}$ . Исходные количества фаз в модельной системе те же, что приведены в подрисунковой подписи к рис. 10.

## ОБСУЖДЕНИЕ

Минералого-геохимические исследования Au, Ag-содержащих парагенезисов месторождения Улахан позволили предположить, что образование ютенбогаардтита и акантита II (второй генерации) происходило на гипергенной стадии. В зоне окисления, по-видимому, имело место растворение и переотложение ранее сформированных минералов ранних парагенезисов с участием поверхностных вод. Доказательством гипергенного генезиса ютенбогаардтита и акантита II служат: а) приуроченность ютенбогаардтита к катаклазированной пириту, подвергнутому окислению и замещению гетитом, гидрогетитом или лимонитом; б) глобулярное строение акантита II (см. рис. 6); в) разнообразии гипергенных минералов Cu, Zn, Pb и Fe — азурит, малахит, англезит, смитсонит, мелантерит, ковеллин и халькозин. Источниками золота и серебра для ютенбогаардтита могли служить минералы серебра и золотины, образующиеся на 1- и 3-й гипогенных стадиях, продуктивных на эти металлы. Источником серы, по-видимому, являются сульфиды, в первую очередь — пирит, а также галенит, халькопирит, акантит I. Результаты термодинамических расчетов, выполненные по взаимодействию условно поверхностных вод с самородным золотом,  $Ag_2S$  и пиритом, подтвердили, что в условиях зоны окисления сульфидных руд самородное золото может замещаться ютенбогаардтитом, петровскаитом и(или) акантитом. Следует отметить, что появление оторочек высокопробного золота на границе ютенбогаардтита и кюстелита, характерных для поздних парагенезисов (см. рис. 5, б), по-видимому, можно объяснить большей устойчивостью в зоне окисления высокопробного золота по сравнению с низкопробным. Более высокая мобильность серебра относительно золота в поверхностных растворах способствует очищению самородного золота от примесей серебра.

Как показывают результаты наших расчетов, образование сульфидов золота и серебра возможно и при участии сульфидных растворов. Хотя основной формой существования серы в поверхностных водах является сульфатная [Шварцев, 1998], однако сероводород является постоянным компонентом вод, формирующихся в глубинных условиях. В системе порода (*R*)—вода (*W*) состав метеорных вод существенно меняется по мере уменьшения интенсивности водообмена, и происходит процесс восстановления сульфатной серы в сульфидную, при этом концентрации  $H_2S_{aq}$  по мере увеличения весовых отношений *R/W* могут достигать более  $10^{-4}$  м [Рыженко, Крайнов, 2003], что достаточно для образования ютенбогаардтита и петровскаита (см. рис. 11).

Ютенбогаардтит и петровскаит установлены в рудах многих месторождений: Юное, Кубака, Джульетта [Савва, 1996; Савва и др., 1998], Якутское, Альфа [Некрасов и др., 1988; Самусиков и др., 2002], Дорожное, Школьное, Клине, Игуменовское, Кучукан, Солнечное, Печальнинское, Агатовское [Альшевский, 2001], Хопто [Гаськов и др., 2006], Змеиногорск (Россия); Тамбанг Сейво (Индонезия), Комсток (США) [Barton et al., 1978], б/назв. (Узбекистан) [Брадинская и др., 1990], Майкаин (Казахстан) [Нестеренко и др., 1984], Понгкор [Greffié et al., 2002; Warmada et al., 2005], Лак Баллфрэг, Ориджинал Баллфрэг (США) [Castor, Sjoberg, 1993], Назарено (Перу) [Greffié et al., 2002]. Большинство из вышеприведенного списка — это золото-серебряные эпitherмальные месторождения, кроме Хопто, которое является Au-скарновым [Гаськов и др., 2006]. В ранних минеральных парагенезисах этих месторождений золото заключено в кварце, пирите, арсенопирите, халькопирите, галените, сфалерите и других сульфидах. Сульфиды золота и серебра обнаружены в зонах гипергенеза большинства этих месторождений в тесной ассоциации с вторичными минералами, что также свидетельствует об их гипергенном генезисе, как и на месторождении Улахан. Лишь на некоторых месторождениях они обнаружены в минеральных гипогенных парагенезисах. Например, ютенбогаардтит, петровскаит и акантит обнаружены в рудах месторождений, Кубака, Джульетта, Якутское и Альфа, на которых зона окисления отсутствует [Альшевский, 2001; Самусиков и др., 2002]. Образование этих минералов, вероятно, следует связывать с низкотемпературными гидротермальными или метаморфогенными процессами. Термодинамические расчеты и эксперименты по растворимости петровскаита в сульфидных растворах ( $0.05 m_{H_2S}$ ) при 90 и 150 °C [Tagirov et al., 2006] выявили его инконгруэнтное растворение с образованием ютенбогаардтита и тем самым подтвердили вторую гипотезу формирования сульфидов золота и серебра в гидротермальных процессах. Сульфиды золота и серебра, по-видимому, имеют более широкую распространенность, чем считалось ранее. Их присутствие следует учитывать при разработке технологических схем извлечения благородных металлов из сульфидных руд. Широкие вариации состава ютенбогаардтита и петровскаита, установленные для многих месторождений, свидетельствуют о возможном существовании природных твердых растворов сульфидов золота и серебра  $Ag_2S-AgAuS$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ минералого-геохимических данных, а также результаты термодинамических расчетов позволяют считать генезис ютенбогаардтита гипергенным на месторождении Улахан. Источником металлов для ютенбогаардтита могли служить минералы серебра и золота, образующиеся на гипогенных стадиях:

самородное золото, акантит, фрейбергит, стефанит и другие. Источником серы, по-видимому, являются сульфиды, в первую очередь — пирит и акантит. Результаты термодинамических расчетов подтверждают возможность образования сульфидов золота и серебра в природных процессах за счет самородного золота и серы из пирита или других сульфидов в зонах окисления. Образование ютенбогаардтита и петровскаита, по-видимому, возможно и при участии поверхностных вод, содержащих повышенные концентрации сероводорода ( $m_{\text{H}_2\text{S}_{\text{aq}}} > 10^{-4}$ ). На Au-Ag месторождениях при отсутствии зоны гипергенеза генезис сульфидов золота и серебра следует связывать с низкотемпературными гидротермальными или метаморфогенными процессами. Для подтверждения этого необходимы дальнейшие исследования форм нахождения золота и серебра в рудообразующих сульфидах месторождений разного генезиса.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 06-05-64369-а).

#### ЛИТЕРАТУРА

**Альшевский А.В.** Сульфидные минералы золота на Северо-Востоке России: нахождение, особенности состава и генезиса // Проблемы геологии и металлогении северо-востока Азии на рубеже тысячелетий, Т. 2. Металлогения. Магадан, СВКНИИ ДВО РАН, 2001, с. 135—138.

**Брадинская Е.М., Ущাপовская З.Ф., Баранкевич В.Г., Фомина В.А.** Новая находка ютенбогаардтита в СССР // Докл. АН СССР, 1990, т. 310, № 1, с. 183—188.

**Гаськов И.В., Акимцев В.А., Ковалев К.Р., Сотников В.И.** Золотосодержащие минеральные ассоциации месторождений медно-рудного профиля Алтае-Саянской складчатой области // Геология и геофизика, 2006, т. 47 (9), с. 996—1004.

**Колонин Г.Р., Гаськова О.Л., Пальянова Г.А.** Опыт выделения фаций рудообразования на основе буферных парагенезисов сульфидных минералов // Геология и геофизика, 1986 (7), с. 133—141.

**Лаврентьев Ю.Г., Кузнецова А.И., Нестеренко Г.В., Маликов Ю.И.** Рентгеноспектральный микроанализ самородного золота // Геология и геофизика, 1982 (2), с. 83—87.

**Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л.** Справочник термодинамических веществ. М., Атомиздат, 1971, 239 с.

**Некрасов И.Я., Самусиков В.П., Лескова Н.В.** Первая находка сульфида  $\text{AgAuS}$  — аналога петровскаита // Докл. АН СССР, 1988, т. 303, № 4, с. 944—947.

**Некрасов И.Я., Лунин С.Е., Егорова Л.Н.** Рентгенографическое изучение соединений системы  $\text{Au—Ag—S—Se}$  // Докл. АН СССР, 1990, т. 311, № 4, с. 943—946.

**Нестеренко Г.В., Кузнецова А.П., Пальчик Н.А., Лаврентьев Ю.Г.** Петровскаит  $\text{AuAg(S,Se)}$  — новый селеносодержащий сульфид золота и серебра // Зап. ВМО, 1984, № 5, с. 602—607.

**Пальянова Г.А.** Физико-химические особенности поведения золота и серебра в процессах гидротермального рудообразования: Автореф. дис. ... д-ра геол.-мин. наук. Новосибирск, ОИГГМ СО РАН, 2005, 33 с.

**Пальянова Г.А., Дребущак В.А.** Стандартные термодинамические свойства высокопробного золота, электрума, кюстелита и самородного серебра // Геохимия, 2002, № 12, с. 1352—1354.

**Пальянова Г.А., Смирнов С.З., Дублянский Ю.В.** Роль инфильтрационных вод в образовании вторичных минералов в зоне аэрации горы Яка (Невада, США): термодинамический анализ // Геология и геофизика, 2003, т. 44 (8), с. 753—768.

**Пальянова Г.А., Шваров Ю.В., Широнослова Г.П., Лаптев Ю.В.** Методические подходы к оценке пробы золота при термодинамическом моделировании гидротермальных систем // Геохимия, 2005, № 12, с. 1353—1357.

**Петровская Н.В.** Золотые самородки. М., Наука, 1993, 191 с.

**Раппо О.А., Тагиров Б.Р., Осадчий Е.Г.** Определение ЭДС методом стандартных термодинамических свойств твердофазных реакций и тройных сульфидов в системе  $\text{Ag—Au—S}$  // [http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h\\_dgggms/1-2003/informbul-1/mineral-12.pdf](http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2003/informbul-1/mineral-12.pdf)

**Рыженко Б.Н., Крайнов С.Р.** Модель „порода—вода“ как основа прогноза химического состава природных вод земной коры // Геохимия, 2003, № 9, с. 1002—1024.

**Савва Н.Е.** Принцип эволюционной систематики минералов серебра. Магадан, СВНЦ ДВО РАН, 1995, 49 с.

**Савва Н.Е.** Электрум-акантит-ютенбогаардитовый минеральный тип золото-серебряного оруденения в трубчатых некках риолитов // Минералогия и генетические особенности месторождений золота и серебра. Магадан, СВКНИИ ДВО РАН, 1996, с. 66—81.

**Савва Н.Е., Пляшкевич А.А., Петров С.Ф.** Пояснительная записка к топоминералогической карте серебра северо-востока России м-ба 1:5 000 000. Магадан, СВКНИИ ДВО РАН, 1998, 132 с.

**Савва Н.Е., Приставко В.А., Скобелева Ю.М., Ливач Э.А., Третьякова Н.И.** К вопросу о масштабности эпitherмального оруденения // Материалы Всерос. научной конференции, посвященной памяти академика К.В. Симакова и в честь его 70-летия. Магадан, СВНЦ ДВО РАН, 2005, с. 217—221.

**Самусиков В.П., Некрасов И.Я., Лескова Н.В.** Золото-серебряный сульфоселенид (AgAu)<sub>2</sub>(S,Se) из месторождения „Якутское“ // Зап. ВМО, 2002, № 6, с. 61—64.

**Сможевская Ю.М., Савва Н.Е.** Самородное золото рудопоявления Улахан // Материалы V межвузовской научно-практической конференции студенческой и учащейся молодежи. Магадан, ОАО „МАОБТИ“, 2004, с. 267—271.

**Шварцев С.Л.** К динамике водного концентрирования и рассеивания химических элементов в земной коре // Геология и геофизика, 1993, т. 34 (6), с. 24—32.

**Шварцев С.Л.** Гидрогеохимия зоны гипергенеза. М., Недра, 1998, 366 с.

**Ball J.W., Nordstrom D.K.** User's manual for WATERQ4F, with revised thermodynamic data base and test cases for calculating speciation of major, trace, and redox elements in natural waters // U.S. Geol. Surv. Open-File Report 91-183, 1992, 189 p.

**Barton M.D., Kieft C., Burke E.A.J., Oen I.S.** Uytendogaardtite, a new silver-gold sulfide // Canad. Miner., 1978, v. 16, p. 651—657.

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

**Barton P.B., Skinner B.J.** Sulphide mineral stabilities // Geochemistry of hydrothermal ore deposits / H.L. Barnes ed. New York, Wiley & Sons, 1979, 2nd ed, p. 278—403.

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

**Castor S.B., Sjöberg J.J.** Uytendogaardtite, Ag<sub>3</sub>AuS<sub>2</sub>, in the Bullford mining district, Nevada // Canad. Miner., 1993, v. 31, p. 89—98.

**Chou I-Ming, Seal R.R., Hemingway B.S.** Determination of melanterite-rozenite and chalcantite-bonnatite equilibria by humidity measurements at 0.1 MPa // Amer. Miner., 2002, v. 87, p. 108—114.

**Greffé C., Bailly L. and Milési J.-P.** Supergene alteration of primary ore assemblages from low-sulfidation Au-Ag epithermal deposits at Pongkor, Indonesia, and Nazareño, Perú // Econ. Geol., 2002, v. 97, № 3, p. 561—571.

**Hemingway B.S., Seal R.R., Chou I-Ming.** Thermodynamic data for modeling acid mine drainage problems: compilation and estimation of data for selected soluble iron-sulfate minerals // U. S. Geol. Surv. Open-File Report 02-161, 2002, 13 p.

**Johnson J., Oelkers E., Helgeson H.** SUPCRT-92 // Comput. Geosci., 1992, v. 18, p. 899—947.

**Krupp R.E., Weiser T.** On the stability of gold-silver alloys in the weathering environment // Miner. Depos., 1992, v. 27, p. 268—275.

**Osadchii E.G., Rappo O.A.** Determination of standard thermodynamic properties of sulfides in the Ag—Au—S system by means of a solid-state galvanic cell // Amer. Miner., 2004, v. 89, № 10, p. 1405—1410.

**Pavlova G., Gushchina L., Borovikov A., Borisenko A., Palyanova G.** Forming conditions for Au-Sb and Ag-Sb ore according to thermodynamic modeling data // J. Mater. Sci., 2006, v. 41, p. 6055—6064.

**Robie R.A., Hemingway B.S.** Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (10<sup>5</sup> Pascals) pressure and at higher temperatures // US Geol. Surv. Bull., 1995, № 2131, 461 p.

**Selected Powder Diffraction Data for Education and Training.** Search Manual and Data Cards. JCPDS, ICDD, USA, Pennsylvania, 1999.

**Shock E.L., Sassani D.C., Willis M., Sverjensky D.A.** Inorganic species in geologic fluids: correlations among standard molal thermodynamic properties of aqueous ions and hydroxide complexes // Geochim. Cosmochim. Acta, 1997, v. 61, № 5, p. 907—950.

**Shvarov Yu.V., Bastrakov E.** HCh: a software package for geochemical equilibrium modeling: User's Guide (AGSO RECORD 1999/y). Canberra, Australian Geological Survey Organization, Dept. of Industry, Science and Resources, 57 p.

**Stefansson A., Seward T.M.** Experimental determination of the stability and stoichiometry of sulphide complexes of silver (I) in hydrothermal solutions to 400 °C // Geochim. Cosmochim. Acta, 2003a, v. 67, № 7, p. 1395—1413.

**Stefansson A., Seward T.M.** The hydrolysis of gold (I) in aqueous solutions to 600 °C and 1500 bar // Geochim. Cosmochim. Acta, 2003b, v. 67, № 9, p. 1677—1688.

**Stefansson A., Seward T.M.** Gold (I) complexing in aqueous sulphide solutions to 500 °C at 500 bar // Geochim. Cosmochim. Acta, 2004, v. 68, № 20, p. 4121—4143.

**Sverjensky D.A., Shock E.L., Helgeson H.C.** Prediction of the thermodynamic properties of aqueous metal complexes to 1000 °C and 5 kb // Geochim. Cosmochim. Acta, 1997, v. 61, № 7, p. 1359—1412.

**Tagirov B.R., Baranova N.N., Zotov A.V., Schott J., Bannykh L.N.** Experimental determination of the stabilities of  $\text{Au}_2\text{S}_{(\text{cr})}$  at 25 °C and  $\text{Au}(\text{HS})_2^-$  at 25—250 °C // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2006, v. 70, № 14, p. 3689—3701.

**Warmada I.W., Lehmann B., Simandjuntak M.** Polymetallic sulfides and sulfosalts of the Pongkor epithermal gold-silver deposit, West Java, Indonesia // *Canad. Miner.*, 2003, v. 41, № 1, p. 185—200.

**Webster J.G.** The solubility of gold and silver in the system  $\text{Au—Ag—S—O}_2\text{—H}_2\text{O}$  at 25 °C and 1 atm // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1986, v. 50, p. 1837—1845.

*Рекомендована к печати 7 декабря 2006 г.  
А.С. Борисенко*

*Поступила в редакцию  
19 июля 2006 г.*