УДК 553.411.071;553.08;553.21/.24

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

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

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

² Тувинский институт комплексного освоения природных ресурсов СО РАН, 667007, Кызыл, ул. Интернациональная, 117а, Россия

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

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

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

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

EVOLUTION OF GOLD IN THE OXIDATION ZONE OF THE KOPTO DEPOSIT (the Republic of Tuva, Russia)

Yu.A. Kalinin, R.V. Kuzhuget, A.Sh. Khusainova, O.L. Gaskova, Yu.V. Butanaev

The Kopto deposit (northeastern Tuva) is assigned to gold ore objects with a combination of the Au–Cu– skarn and superposed quartz–gold–sulfide stockwork types of mineralization. From the surface, the ores underwent intense oxidation, which formed a zone of secondary gold enrichment, containing a supergene paragenesis with gold and silver chalcogenides and newly formed gold. The depth of distribution of oxidized ores from the surface is 80–90 m. The Au content varies from fractions of ppm to 150 ppm (on average, 30.8 ppm).

Using computer thermodynamic modeling, it is shown how the ore gold–sulfide–quartz association transformed under oxidizing conditions with a decrease in the pH of solutions. Gold becomes more and more highgrade; acanthite appears and disappears; limonite prevails (pH = 1.65; Eh = 0.69 V). The conditions for the stability of pyrite, iron hydroxides, and gold and silver chalcogenides (petrovskaite (AgAuS) and uytenbogaardtite (Ag₃AuS₂)) have been estimated. It requires weakly acidic solutions with pH = 5–6 and Eh values close to zero, which ensures the stability of thiosulfate and hydrosulfide complexes of noble metals. The main difference between solutions in equilibrium with petrovskaite and uytenbogaardtite is the Ag/Au ratios, which are maximum in the first case and approximately equal in the second.

The paper is concerned with a comparative analysis of the morphologic features of gold from primary and oxidized ores of the Kopto gold deposit. The aim of this work is to identify a set of signs of the supergene nature of gold and to assess the extent of its redistribution.

Gold, oxidation zone, physicochemical model, Kopto deposit, the Republic of Tuva

введение

Поведение золота в экзогенных условиях является актуальной проблемой геохимии золота. Накопленный фактический материал по золотоносным корам выветривания с каолинитовыми и каолинитгидрослюдистыми профилями, а также значительный реферативный массив данных по различным климатическим и геоморфологическим зонам, включая латеритные коры выветривания тропического пояса

© Ю.А. Калинин[™], Р.В. Кужугет, А.Ш. Хусаинова, О.Л. Гаськова, Ю.В. Бутанаев, 2022 [™]e-mail: Kalinin@igm.nsc.ru Земли, позволяют говорить фактически о новом облике гипергенной геохимии золота в связи с достаточно высокой его мобильностью и способностью, изменяя минеральные и растворимые формы, концентрироваться на геохимических барьерах [Калинин и др., 2006].

Понимание того, что зоны окисления рудных месторождений представляют собой частный случай региональной коры выветривания, давно и прочно укоренилось среди отечественных исследователей [Альбов, 1960; Шахов, 1960; Петров, 1967; Росляков, 1981]. По способу концентрирования в окисленных рудах благородного металла классик сибирской геологии М.А. Усов [1933] эти месторождения выделил в самостоятельную группу — вторичного обогащения рудных месторождений. Они нередко представляли главную промышленную ценность золотоносного участка. Объектами добычи служили окисленные руды, баритовые и кварцевые «сыпучки» зон вторичного золотого обогащения и выходы бурых железняков (железные шляпы) жильных собственно золоторудных и комплексных золотосодержащих месторождений. Зона окисления рудных месторождений является продуктом локального сернокислотного выветривания, но по характеру распределения металлов и минеральному составу — это фактически новое месторождение с совершенно иными характеристиками, делающими его более привлекательным для освоения, что и привело к их практически полной отработанности.

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

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

ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Месторождение Копто, расположенное в пределах Тарданского рудного узла (ТРУ) в Северо-Восточной Туве, открыто в 1965 г. при проведении поисковых работ м-ба 1:10 000 с применением площадной геохимической и геофизической съемки.

ТРУ расположен в зоне Каахемского глубинного разлома и краевой части одноименного полихронного батолита, представленного Копто-Байсютским габбро-диорит-плагиогранитным массивом раннетаннуольского комплекса ордовика (O_1 tn). Возраст плагиогранитов Копто-Байсютского массива, определенный по биотиту Ar-Ar методом, составляет 485.7 ± 4.4 млн лет [Гаськов, 2008], по цирконам U-Pb методом — 479 ± 2 млн лет [Руднев и др., 2015].

Месторождения и рудопроявления золота ТРУ приурочены к зоне контакта Копто-Байсютского массива с вулканогенно-карбонатными породами туматтайгинской ($R-C_1$ tt) и тапсинской свит (C_1 tp), в зоне влияния Каахемского глубинного разлома. Их рудные тела представлены минерализованными зонами типа линейных штокверков [Кудрявцева, 1969; Коробейников и др., 1987; Коробейников, Зотов, 2006; Кужугет и др., 2020].

Месторождения ТРУ в скарнах имеют гидротермальный генезис и сопряжены с метасоматитами лиственит-березитового ряда, развивающимися за счет вулканитов, гранитоидов, сланцев, магнезиальных и известковых скарнов в брекчированных и тектонических зонах (рис. 1). В скарнах отмечена вкрапленность пирита, халькопирита, гнезда и линзы магнетита. Количество сульфидов от 3—5 до 10—15 %, в среднем 5 %. Продуктивные минеральные ассоциации месторождений характеризуются Au-Bi-Te ассоциациями, которые близки месторождениям золото-висмутового геохимического типа [Гамянин и др., 1998, 2003; Горячев, Гамянин, 2006]. По классификации зарубежных исследователей, они отвечают классу месторождений, парагенетически связанных с интрузиями («intrusion related gold deposits») [Lang, Baker, 2001], т. е. плутоногенно-гидротермальным месторождениям золота [Спиридонов, 2010].

Скарновая залежь (850×150 м) имеет сложное внутреннее строение, обусловленное различной степенью контактово-метасоматических и гидротермальных изменений, а также интенсивным тектоническим воздействием (см. рис. 1). Простирание скарновой залежи северо-западное (аз. 330—340°), падение, предположительно, крутое на северо-восток. Скарны гидротермально изменены (в основном лиственитизированы) и содержат наложенную золото-сульфидно-кварцевую минерализацию штокверкового типа.

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

При изучении взаимоотношений жил и прожилков установлено, что золотая минерализация на месторождении наложена на кварцевые диориты, гранатовые, пироксеновые и гранат-пироксеновые



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

1 — суглинисто-щебнистые элювиально-делювиальные образования; 2 — осадочно-вулканогенные породы туматтайгинской свиты (R-€₁tm): риолиты и их туфы с прослоями доломитов; 3, 4 — раннетаннуольский габбро-диорит-плагиогранитный комплекс (O₁tn): 3 — кварцевые диориты; 4 — дайки гранит-порфиров; 5 — скарны; 6 — метасоматиты березит-лиственитовой формации; 7 — рудные тела и их номера; 8 — зоны дробления; 9 — уровень зоны окисления, по данным геолого-разведочных скважин; 10 — геологические границы.

скарны и апоскарновые метасоматиты и парагенетически связана с дайками гранит-порфиров раннетаннуольского комплекса (O₁tn) и сопряженными с ними метасоматитами березит-лиственитового ряда.

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

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

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

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



Рис. 2. Выходы окисленных руд золоторудного месторождения Копто.

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

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

Химический состав минералов и детальные минералогические исследования проводились с помощью растровых сканирующих электронных микроскопов Tescan Vega 3 sbu с ЭДС Oxford Instruments X-act (г. Миасс), Hitachi TM-1000 с ЭДС QUANTAX XFlash (г. Кызыл) и TESCAN MIRA 3LMU (Tescan, Чехия) с энергетическим спектрометром «OXFORD» (Oxford Instruments, Великобритания) в режимах вторичных (SE) и обратнорассеянных электронов (BSE) при различных увеличениях (при ускоряющем напряжении электронного пучка 20 кВ) (г. Новосибирск).

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

Физико-химическое моделирование проведено с помощью пакета программ HCh [Шваров, 2008], включающего базу термодинамических данных UNITHERM и данные из работ [Tagirov et al., 2006; Пальянова, 2008], при 25 °C и общем давлении 1 атм. Расчеты проводились в 10-компонентной гетерогенной системе H₂O—Ca—Si—Cl—C—S—Fe—Ag—Au, включающей частицы в растворе, минералы и газы. Исходной информацией служили аналитические данные по минеральным ассоциациям золота и серебра в гипергенных обстановках. Окислительно-восстановительные условия задавались открытием системы по кислороду (вполне подвижный компонент), кислотность создавалась степенью окисления сульфидов при разных Eh, щелочность корректировалась присутствием в растворе карбонат- и бикарбонат-ионов в равновесии с CO_{2(газ}), соответствующим атмосферному, т. е. $10^{-3.5}$ атм.

МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ И СОСТАВ РУДНОГО ЗОЛОТА

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

Гипогенное золото (золото-I) образует мелкие и тонкие (0.006—5.000 мм) выделения комковидной, комковидно-ветвистой, трещинно-прожилковой, интерстициальной, дендритовидной, удлиненной, идиоморфной и смешанной формы (рис. 4, 5).

Идиоморфные формы представлены кристаллами с комбинациями ромбододекаэдра с кубом и октаэдром, пентагондодекаэдрического облика, которые образуют сростки между собой и зернами смешанной морфологии (см. рис. 4, ∂ , e). Поверхность золотин-І шагреневая и мелкоямчатая, ямчато-бугорчатая, иногда ровная. Для некоторых зерен фиксируются ступени роста (см. рис. 4, a, x; 5, δ , c). Цвет зерен варьирует от золотисто-желтого до серебристого с желтоватым оттенком.

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

Для зерен гипогенного золота характерна зональность: содержание Au от центра зерна к периферии уменьшается на 3—13 мас. % при увеличении Ag. Основываясь на наблюдениях текстурно-структурных особенностей и возрастных взаимоотношений минеральных агрегатов в рудах, установлена следующая последовательность образования минеральных парагенезисов рудной стадии: кварц + пирротин + пирит → халькопирит + арсенопирит + галенит + весьма высокопробное золото (969—957 ‰) → высокопробное золото (829—902 ‰) → среднепробное золото (899—817 ‰) → низкопробное золото (800—704 ‰) →



электрум (695—524‰) + Zn-теннантит-тетраэдрит+ + барит + акантит-I ± самородный висмут.

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

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



Рис. 4. Формы выделения гипогенного золота (*a*—3: 750–903 ‰) и электрума (*u*: 641 ‰) в кварце (Qz) и лимоните (Lm) в слабоокисленных золото-сульфидно-кварцевых прожилках.



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

ХАРАКТЕРИСТИКА ЗОНЫ ОКИСЛЕНИЯ

Окисленные руды представлены халькозином, ковеллином, лимонитом, гетитом, гидрогетитом, гематитом, малахитом, азуритом, хризоколлой, бисмутитом и другими минералами. Предполагается, что бисмутит Bi₂O₂(CO₃) является продуктом окисления сульфидов и теллуридов висмута, так как последние широко развиты в других месторождениях ТРУ. Глубина распространения окисленных руд от поверхности составляет 80—90 м. Содержание Аи варьирует от долей до 150 г/т (среднее 30.8 г/т).

Гранулометрический анализ золота показал, что в окисленных рудах преобладает мелкое, тонкое золото класса <0.1 мм (84.95 %), значительно меньше содержание класса 0.25—0.10 мм (10.41 %), доля остальных классов несущественна (для класса 0.50—0.25 мм (4.52 %) и >0.50 мм (0.12 %)) (см. рис. 3).

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

Поверхность золотин из окисленных руд сильно преобразована. Среди скульптур роста можно отметить скопления нано- и микрочастиц Au неправильных, округлых и чешуйчатых форм, которые формируют «губчатые» выделения как на поверхности гипогенного (остаточного) золота (рис. 7, *a*), так и в ассоциации с гидроксидами железа (см. рис. 7, *б*). Скульптуры растворения представлены в виде



Рис. 6. Формы выделения гипергенного золота:

а — сростки кристаллов; *б* — дендритоподобный облик; *в* — частица уплощенной лентовидной формы; *г* — частица «агрегатного» строения.



Рис. 7. Скульптуры поверхностей золота:

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

микроямчатого, натечного рельефа (см. рис. 7, в), образующегося при взаимодействии поровых растворов с поверхностным слоем золота.

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

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

Ютенбогаардтит менее распространен, чем петровскаит, что, видимо, обусловлено незначительным распространением низкопробного золота. По данным [Савва, Пальянова, 2007], если исходная

Таблица 1. Аймический состав петровскайта, ютеноогаардтита и акантита (ги п) (мас. 76)							
Образец	Анализ	Au	Ag	S	Сумма	Формула	
			Петровска	аит			
	1	52.09	37.07	10.64	99.80	Au _{0.84} Ag _{1.10} S _{1.06}	
K11-5-1	2	53.44	37.89	8.66	99.99	Au _{0.91} Ag _{1.18} S _{0.91}	
	3	61.73	26.80	11.47	100	Au _{1.02} Ag _{0.81} S _{1.17}	
	4	64.85	23.93	11.22	100	Au _{1.10} Ag _{0.74} S _{1.16}	
КП-5а	5	49.40	41.23	9.37	100	Au _{0.81} Ag _{1.24} S _{0.95}	
	6	52.09	37.27	10.13	99.49	Au _{0.86} Ag _{1.12} S _{1.02}	
	7	61.56	27.46	10.86	99.88	Au _{1.04} Ag _{0.84} S _{1.12}	
	8	62.76	27.26	10.39	100.41	Au _{1.07} Ag _{0.85} S _{1.08}	
Ютенбогаардтит							
КП-5а	9	32.04	56.82	10.27	99.13	Ag _{3.13} Au _{0.97} S _{1.90}	
Акантит-І							
КП-1	10		86.87	12.67	99.54	Ag _{2,01} S _{0,99}	
КП-5-1	11	_	85.96	13.10	99.06	$Ag_{1.98}S_{1.02}$	
Акантит-Ш							
КП-5а	12	_	86.40	12.95	99.35	$Ag_{1.99}S_{1.01}$	
ИП 5 1	13	_	86.36	12.97	99.33	$Ag_{1.99}S_{1.01}$	
N11-3-1	15	_	86.91	13.07	99.98	Ag _{1.99} S _{1.01}	

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

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



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

пробность самородного золота будет высокой (более 650 ‰), то образуется петровскаит, при более низкой пробности (370—650 ‰) — ютенбогаардтит.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ЭКЗОГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ НА МЕСТОРОЖДЕНИИ

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

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

ruomidu 2. Venobili jeron indoern mineputod menesu il sonoru d rinteprenibix jenobilina	Таблица 2.	Условия устойчивости минералов железа и золота в гипергенных условиях
---	------------	---

Eh, B	-0.26	-0.18	0.24	0.69	
pH	7.61	7.01	1.79	1.65	
Ассоциация	Количество, моль				
Пирит	2.50E-02	1.59E-02	_		
$\mathrm{Fe_2O_3} \cdot n\mathrm{H_2O}$	_	7.69E-04		7.50E-03	
Ag_2S	4.01E-07	1.59E-03	1.59E-03	_	
$Au_{0.912}Ag_{0.088}$	3.47E-03	3.48E-03	3.48E-03	3.48E-03	
Au _{0.687} Ag _{0.323}	9.82E-06	_	_	_	
Ад, мкг/л	1.85E-04	4.07E-05	3.25E-03	3.42E+05	
Аи, мкг/л	5.77E-09	7.71E-10	6.56E-06	1.58E-03	

Очевидно, что уже при Eh -0.26 (pH 7.61) начинается растворение пирита и повышение пробности золота с концентрацией серебра в индивидуальной фазе (Ag₂S акантит). По мере развития процесса химического выветривания, наряду с пиритом появляется лимонит, и золото низкой пробности исчезает из ассоциации (обратим внимание на увеличение количества Ag₂S). При положительных Eh 0.24 и 0.69 В растворы становятся кислыми за счет полного растворения пирита и выноса сульфатной серы в раствор. Нужно сказать, что значение pH зависит от количества пирита в твердой фазе и минералов, способных нейтрализовать кислоту [Гаськова, Бортникова, 2007]. Например, при Eh 0.24 и pH 1.79 устойчивы только соединения благородных металлов, железо находится в растворе в виде Fe⁺⁺ и его сульфатных комплексов. Это зона выщелачивания. Наконец, последняя колонка (см. табл. 2), где преобладают лимонит и высокопробное золото, маркирует самые окислительные условия.

Гораздо сложнее оказалось найти условия устойчивости пирита, гидроксидов железа и халькогенидов золота и серебра — петровскаита (AgAuS) и ютенбогаардтита (Ag₃AuS₂). В таблице 3 показаны условия их существования с пиритом и в случае, когда вместо пирита при окислении уже образовался лимонит, и они переотлагаются в процессе изменения первичных минералов.

Для образования петровскаита и ютенбогаардтита необходимы Eh, близкие к нулевому значению, и слабокислые pH 5—6. Обусловлено это тем, что именно в этих условиях еще устойчивы сульфидные и тиосульфатные комплексы золота и серебра, которые позволяют им накапливаться в растворах в значительных количествах, обеспечивая пересыщенность по отношению к указанным сложным сульфидам даже в гипергенных низкотемпературных обстановках. Главное отличие между растворами, равновес-

pH	5.95	5.11	pН	5.95	
Eh, B	-0.084	0.039	Eh, B	-0.084	
Ассоциация	Количеств	ю, моль	Ассоциация	Количество, моль	
Кварц	1.65E-02	1.65E-02	Кварц	1.65E-02	
Пирит	5.03E-03	_	Пирит	4.26E-03	
Гётит	1.12E-02	5.97E-03	Гётит	1.03E-02	
AgAuS	8.02E-03	7.69E-03	Ag_3AuS_2	2.80E-03	
Au _{0.831} Ag _{0.169}	2.20E-03	2.61E-03			
Ag, мкг/л	2.12E-02	2.90E+04	Ag, мкг/л	19.62	
Аи, мкг/л	5.26E-09	8.66E-13	Аи, мкг/л	12.12	

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

Таблица 4. Концентрация комплексов золота в растворах при Eh -0.08, pH 5.9 (25 °C) в ассоциации с петровскаитом (Au_s + Pet) и ютенбогаардтитом (Au_s + Uyt)

Au _s	+ Pet	Au _s + Uyt		
Комплекс	Количество, моль/л	Комплекс	Количество, моль/л	
AuOH		AuOH	4.34E-12	
AuHS	1.05E-18	AuHS	2.41E-09	
AuS ₂ O ₃ (SO ₃) ₂ ⁵⁻	2.51E-17	AuS ₂ O ₃ (SO ₃) ₂ ⁵⁻	5.79E-08	
—	_	Au(SO ₃) ⁻	1.49E-10	

ными с петровскаитом и ютенбогаардтитом, — это отношения Ag/Au — максимальные в первом случае и приблизительно одинаковые во втором. По термодинамическим расчетам низкопробного золота с ютенбогаардтитом получить в ассоциации не удалось, устойчивыми оказываются акантит и какой-либо из сплавов золота.

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

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Вопрос о масштабах процессов растворения, перераспределения и образования нового золота является дискуссионным [Петровская, 1973; Росляков, 1981; Калинин и др., 2006, 2009; Shuster, Reith, 2018; Никифорова и др., 2020]. Остаются также недостаточно изученными отличительные признаки гипергенного и эндогенного золота [Mann, 1984; Николаева, Яблокова, 2007; Осовецкий, 2012; Reith et al., 2012].

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

Следующим признаком эволюции золота является изменение гранулометрического распределения частиц. Для месторождения Копто отмечена тенденция увеличения количества тонкого класса золота (<0.1 мм) в 1.5 раза, и уменьшение в 3.4 раза класса 0.25—0.10 мм (см. рис. 3) по сравнению с первичными рудами. Источником «нового» золота могут быть золотосодержащие минералы. Согласно [Чернышов и др., 2003], на месторождениях ТРУ содержание Au в магнетите может достигать 344 мг/т, в халькопирите и пирите до 9151 и 278 мг/т соответственно.

Присутствие халькогенидов Au и Ag в окисленных рудах свидетельствует о дифференциации Au и Ag в системе. Поскольку петровскаит, ютенбогаардтит и акантит-II (см. рис. 8) находятся в ассоциации с гидроксидами железа разной степени преобразованности, то их образование связано с окислением Au-содержащих сульфидов [Нестеренко и др., 1984; Савва, Пальянова, 2007] согласно реакциям (1), (2) [Савва и др., 2010], что свидетельствует о преобладании и распространении сульфитных (SO₃^{2–}) и тио-сульфатных комплексов (S₂O₃)^{2–} [Сгаw, Lilly, 2016; Харламова, 2018; Liua et al., 2020].

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

$$Au_{x}Ag_{x-1} + FeS_{2} + (1.5 + x)H_{2}O^{+} + (2.25 + 1.5x)O_{2} \rightarrow FeOOH + (1 - x)AgAuS + (1 - 2x)Au + (1 + x) \cdot HSO_{4}^{-} + (1 + x)H^{+}.$$
(2)

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

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

$$Au(HS)_2^- + 3.75O_2 + 0.5H_2O \rightarrow Au^0 + 2SO_4^{2-} + 3H^+.$$
 (4)

Дестабилизация золотоносных комплексов происходит посредством: 1) деятельности бактерий, которые используют серу, железо и др. элементы в качестве источника энергии (восстановительная био-

минерализация золота) [Lengke, Southam, 2005; Etschmann et al., 2016; Shuster et al., 2017]; 2) присутствием таких восстановителей, как органическое вещество и ионы Fe^{2+} ; 3) при снижении pH, когда золото восстанавливается с осаждением на уже существующей поверхности самородных частиц [Hyland, Bancroft, 1989; Mycroft et al., 1995].

На образование разных генераций золота влияют геохимические барьеры [Kirillov et al., 2018; Хусаинова и др., 2020]. Образование Ад-содержащего (14—20 мас. % Ag) самородного Au является результатом распада смешанных тиосульфатных комплексов типа (Au,Ag)(S_2O_3) $_2^3$. При дальнейшем воздействии кислых растворов Ag-содержащее вторичное Au подвергается повторному растворению в форме гидросульфидных комплексов и переотложению. Более высокая растворимость Au в кислых окислительных условиях приводит к осаждению нескольких генераций крайне высокопробного Au различной морфологии при смене условий. Это подтверждается ассоциацией «губчатого» золота с гидроксидами Fe на поверхности массивного золота.

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

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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

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

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

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

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

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

6. Преобразование золота в зоне окисления месторождения Копто происходит благодаря хемогенным и механическим процессам.

Работа выполнена по государственному заданию ИГМ СО РАН и ТувИКОПР СО РАН (0384-2016-0012). Аналитические работы выполнены в ЦКП многоэлементных и изотопных исследований СО РАН.

ЛИТЕРАТУРА

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

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

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

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

Гаськов И.В. Новые данные о соотношении скарновой и золоторудной минерализации на Тарданском месторождении (Северо-Восточная Тува) // Геология и геофизика, 2008, т. 49 (12), с. 1227—1237.

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

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

Калинин Ю.А., Ковалев К.Р., Наумов Е.А., Кириллов М.В. Золото коры выветривания Суздальского месторождения (Казахстан) // Геология и геофизика, 2009, т. 50 (3), с. 241—257.

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

Кильчичаков К.М., Плеханов А.М., Кацапов А.Н. Результаты поисково-оценочных работ на рудное золото в районе Тарданского месторождения. Кызыл, Тув. кн. изд-во, 1977, 139 с.

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

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

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

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

Кужугет Р.В., Анкушева Н.Н., Прокопьев И.Р., Редина А.А. Минералого-геохимические особенности и условия образования золото-сульфидно-кварцевого месторождения Тардан (Северо-Восточная Тува) // Геология и геофизика, 2020, т. 61 (2), с. 194—215.

Кузнецова И.В., Сафронов П.П., Моисеенко Н.В. Вещественно-минеральная характеристика техногенных россыпей — потенциальных источников благородного металла (на примере Нижнеселемджинского золотоносного узла Приамурья, Россия) // Георесурсы, 2019, т. 21, № 1, с. 2—14.

Лебедев В.И., Каминский Ю.Д., Самданчап Т.Х. Новые процессы извлечения полезных компонентов из руд и технологии глубокой переработки горнорудного и техногенного сырья Тувы и Монголии с использованием нетрадиционных методов обогащения руд и техногенных отходов, содержащих благородные и редкие металлы // Состояние и освоение природных ресурсов Тувы и сопредельных регионов Центральной Азии, геоэкология природной среды и общества, 1998, с. 14—20.

Наумов В.А. Минерагения, техногенез и перспективы комплексного освоения золотоносного аллювия. Автореф. дис. ... д. г.-м. н. Пермь, ПГУ, 2010, 42 с.

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

Никифорова З.С., Калинин Ю.А., Макаров В.А. Эволюция самородного золота в экзогенных условиях // Геология и геофизика, 2020, т. 61 (11), с. 1514—1534.

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

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

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

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

Петров В.П. Основы учения о древних корах выветривания. М., Недра, 1967, 343 с.

Петровская Н.В. Самородное золото. М., Наука, 1973, 347 с.

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

Руднев С.Н., Серов П.А., Киселева В.Ю. Венд-раннепалеозойский гранитоидный магматизм Восточной Тувы // Геология и геофизика, 2015, т. 56 (9), с. 1572—1600.

Савва Н.Е., Пальянова Г.А. Генезис сульфидов золота и серебра на месторождении Улахан (северо-восток России) // Геология и геофизика, 2007, т. 48 (10), с. 1028—1042.

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

Спиридонов Э.М. Обзор минералогии золота в ведущих типах Аи минерализации // Золото Кольского полуострова и сопредельных регионов: труды Всероссийской (с международным участием) научной конференции, посвященной 80-летию Кольского НЦРАН. Апатиты, Изд-во К&M, 2010, с. 143—171. **Усов М.А.** Формации месторождений полезных ископаемых Салаира // Вестник ЗСГРТ, 1933, вып. 6, с. 1—26.

Харламова В.Ю. Высокоустойчивые комплексы золото (I) с серосодержащими лигандами в водном растворе. Авторефер. дис. ... к. х. н. ИНХ СО РАН, 2018, 22 с.

Хусаинова А.Ш., Гаськова О.Л., Калинин Ю.А., Бортникова С.Б. Физико-химическая модель преобразования золота в продуктах переработки руд колчеданно-полиметаллических месторождений (Салаирский кряж, Россия) // Геология и геофизика, 2020, т. 61 (9), с. 1181—1193.

Хусаинова А.Ш., Калинин Ю.А., Гаськова О.Л., Бортникова С.Б. Типоморфная характеристика золота из хвостохранилищ колчеданно-полиметаллических месторождений Сибири // Георесурсы, 2021, т. 23, № 3, с. 149—163.

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

Шахов Ф.Н. Морфологические черты зон окисления. Новосибирск, РИО СО АН СССР, 1960, с. 3—42. (Тр. ИГиГ СО АН СССР, вып. 4).

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

Craw D., Lilly K. Gold nugget morphology and geochemical environments of nugget formation, southern New Zealand // Ore Geol. Rev., 2016, v. 79, p. 301—315.

Dunn S.C., Heyden B.P., Rozendaal A., Taljaard R. Secondary gold mineralization in the Amani Placer Gold Deposit, Tanzania // Ore Geol. Rev., 2019, v. 107, p. 87—107.

Etschmann B., Brugger J., Fairbrother L., Grosse C., Nies D.H., Martinez-Criado G., Reith F. Applying the Midas touch: Differing toxicity of mobile gold and platinum complexes drives biomineralization in the bacterium Cupriavidus metallidurans // Chem. Geol., 2016, v. 438, p. 103—111.

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

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

Kirillov M.V., Bortnikova S.B., Gaskova O.L., Shevko E.P. Authigenic gold in stale tailings of cyanide leaching of gold-sulfide-quartz ores (Komsomol'skii gold-extracting factory, Kemerovo Region) // Dokl. Earth Sci., 2018, v. 481 (2), p. 1091—1094.

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

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

Liua X., Jianga T., Xua B., Zhang Y., Lia Q., Yanga Y., He Y. Thiosulphate leaching of gold in the $Cu-NH_3-S_2O_3^{2-}-H_2O$ system: An updated thermodynamic analysis using predominance area and species distribution diagrams // Miner. Eng., 2020, v. 151, 12 p.

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

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

Reith F., Stewart L., Wakelin S.A. Supergene gold transformation: Secondary and nanoparticulate gold from southern New Zealand // Chem. Geol., 2012, v. 320—321, p. 32—45.

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

Shuster J., Reith F., Cornelis G., Parsons J.E., Parsons J.M., Southam G. Secondary gold structures: Relics of past biogeochemical transformations and implications for colloidal gold dispersion in subtropical environments // Chem. Geol., 2017, v. 450, p. 154—164.

Tagirov B.R., Baranova N.N., Zotov A.V., Schott J., Bannykh L.N. Experimental determination of the stabilities of $Au_2S(cr)$ at 25 °C and $Au(HS)_2^-$ at 25—250 °C // Geochim. Cosmochim. Acta, 2006, v. 70, p. 3689—3701.