Состав пирротина как индикатор условий минералообразования на золоторудном месторождении Советское (Енисейский Кряж, Россия)

Пальянова Г. А., Сазонов А. М., Журавкова Т. В., Сильянов С. А.

Аннотация

Исследованы составы и минеральные парагенезисы пирротина золото-кварцевого месторождения Советское (Енисейский кряж, Россия). По составу минерала (Fe0.873±0.02S -Fe0.885±0.02S) и его парагенезисам выполнена оценка изменчивости параметров (ToC и фугитивность серы (fS2)) при стадийной кристаллизации пирротин-содержащих ассоциаций. Для раннего пирротина, ассоциирующего с рутилом и кварцем, в виде микровключений в арсенопирите, типичны составы Fe0.873–0.875S, близкие к Fe7S8 (Apy+Po+Rut+Qz), для которых оценочный интервал параметров образования составляет 486-465°С и log fS2 от -4.71 до -5.28. По составу включений микрокристаллов пирротина (Fe0.873–0.881S), ассоциирующего с пиритом в золоте 950‰ (Au+Po+Py), рассчитанные значения соответствуют 489–410°С и log fS2 от -4.63 до -6.98. Крупные зёрна пирротина, содержащие микровключения реликтового арсенопирита, галенита, иногда в срастании с сидеритом (Po+Apy+Ga+Sid), а также пирротин в срастании с пиритом и сидеритом (Py+Po+Sid) характеризуются составом Fe0.874–0.878S и образуются при 479–443°C и log fS2 от -4.9 до -5.9. Ксеноморфные микровключения пирротина, находящиеся вместе с галенитом и золотом (950‰) в кристаллах пирита (Pv+Po+Ga+Au), характеризуются более высокими количествами железа Fe0.878–0.885S и, соответственно, более низкими температурами образования - 432–382°С и log fS2 от -6.27 до -7.95. Температура образования кварца по термобарогеохимическим исследованиям включений в рудных жилах (100-630°С) [Томиленко, Гибшер, 2001].

Рассчитаны диаграммы log fS2 – Т в интервале температур 25–700°С для систем Fe-S и Ag-Au-S с учётом полей устойчивости сульфидов железа – пирита FeS2, троилита FeS, пирротина Fe7S8, фаз Fe11S12, Fe10S11 и Fe9S10, металлического железа, самородной серы, а также ютенбогаардтита, петровскаита и фаз твёрдых растворов Fe1-хS (для 0<x<0.125), Ag1-zAuz (z=0; 0.25; 0.5; 1) и Ag2уAuyS (y=0; 0.5; 1; 2). Результаты расчётов выявили, что в поле устойчивости пирротин-пиритовых ассоциаций руд месторождения Советское располагается поле петровскаитовых и ютенбогаардтитовых твёрдых растворов и Au-Ag сплавов (>670 ‰, Ag0.5Au0.5 – Au). Содержания золота и серебра в сульфидах железа месторождения Советское показывает, что отношения Au/Ag в пирротинах (0.002 - 2.4) и пиритах (0.004 - 13) ниже, чем в высокопробном золоте - 950-980‰ (19-50). Разница в величинах отношений Au/Ag в этих минералах и результаты термодинамических расчётов свидетельствуют о возможном присутствии Au-Ag сульфидов и Au-Ад сплавов более низкой пробности в пирротин-пиритовых рудах исследуемого месторождения. Отсутствие видимых золото-сульфидных минеральных форм в рудах позволяет предположить их тонкодисперсные, или невидимые микроскопически формы. Составы пирротина в пиритсодержащих минеральных ассоциациях, а также Au/Ag в пиритах, пирротинах и видимом самородном золоте в сульфидных рудах других золоторудных и золото-серебряных месторождений могут быть использованы для оценки возможного присутствия наноразмерных твёрдых микровключений сульфидных и других форм золота и серебра.

Ключевые слова:

кварц-золоторудное месторождение Советское, состав пирротина, пирротин-(пирит)-содержащие минеральные ассоциации, температура, фугитивности серы (log fS2), пробность самородного золота (NAu), акантит, ютенбогаардтит, петровскаит, твёрдые растворы Ag2-yAuyS (0

СОСТАВ ПИРРОТИНА КАК ИНДИКАТОР УСЛОВИЙ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ НА ЗОЛОТОРУДНОМ МЕСТОРОЖДЕНИИ СОВЕТСКОЕ (ЕНИСЕЙСКИЙ КРЯЖ, РОССИЯ)

Г.А. Пальянова^{1,2}, А.М. Сазонов^{3,4}, Т.В. Журавкова^{1,2}, С.А. Сильянов^{3,4}

¹Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, 630090, Новосибирск, просп. Академика Коптюга, 3 ²Новосибирский государственный университет, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 1 ³Сибирский федеральный университет, г. Красноярск, 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79

⁴Томский государственный университет, 634050, Томск, пр. Ленина, 36

Аннотация

Исследованы составы и минеральные парагенезисы пирротина золото-кварцевого месторождения Советское (Енисейский кряж, Россия). По составу минерала (Fe_{0.873±0.02}S -Fe_{0.885±0.02}S) и его парагенезисам выполнена оценка изменчивости параметров (T°C и фугитивность серы (*f*S₂)) при стадийной кристаллизации пирротин-содержащих ассоциаций. Для раннего пирротина, ассоциирующего с рутилом и кварцем, в виде микровключений в арсенопирите, типичны составы Fe0.873-0.875S, близкие к Fe7S8 (Apy+Po+Rut+Qz), для которых оценочный интервал параметров образования составляет 486–465°С и log fS_2 от -4.71 до -5.28. По составу включений микрокристаллов пирротина (Fe_{0.873-0.881}S), ассоциирующего с пиритом в золоте 950‰ (Au+Po+Py), рассчитанные значения соответствуют 489–410°С и $\log fS_2$ от -4.63 до -6.98. Крупные зёрна пирротина, содержащие микровключения реликтового арсенопирита, галенита, иногда в срастании с сидеритом (Po+Apy+Ga+Sid), а также пирротин в срастании с пиритом и сидеритом (Py+Po+Sid) характеризуются составом $Fe_{0.874-0.878}S$ и образуются при 479–443°С и log fS_2 от -4.9 до -5.9. Ксеноморфные микровключения пирротина, находящиеся вместе с галенитом и золотом (950‰) в кристаллах пирита (Py+Po+Ga+Au), характеризуются более высокими количествами железа Fe_{0.878-0.885}S и, соответственно, более низкими температурами образования - 432–382°С и log *f*S₂ от -6.27 до -7.95. Температура образования кварца по термобарогеохимическим исследованиям включений в рудных жилах (100-630°С) [Томиленко, Гибшер, 2001].

Рассчитаны диаграммы log fS_2 – T в интервале температур 25–700°C для систем Fe-S и Ag-Au-S с учётом полей устойчивости сульфидов железа – пирита FeS₂, троилита FeS, пирротина Fe₇S₈, фаз Fe₁₁S₁₂, Fe₁₀S₁₁ и Fe₉S₁₀, металлического железа, самородной серы, а также ютенбогаардтита, петровскаита и фаз твёрдых растворов Fe_{1-x}S (для 0<x<0.125), Ag₁₋ _zAu_z (z=0; 0.25; 0.5; 1) и Ag_{2-v}Au_vS (y=0; 0.5; 1; 2). Результаты расчётов выявили, что в поле устойчивости пирротин-пиритовых ассоциаций руд месторождения Советское располагается поле петровскаитовых и ютенбогаардтитовых твёрдых растворов и Au-Ag сплавов (>670 ‰, Ag_{0.5}Au_{0.5} – Au). Содержания золота и серебра в сульфидах железа месторождения Советское показывает, что отношения Au/Ag в пирротинах (0.002 - 2.4) и пиритах (0.004 - 13) ниже, чем в высокопробном золоте - 950-980‰ (19-50). Разница в величинах отношений Au/Ag в этих минералах и результаты термодинамических расчётов свидетельствуют о возможном присутствии Аи-Ад сульфидов и Аи-Ад сплавов более низкой пробности в пирротин-пиритовых рудах исследуемого месторождения. Отсутствие видимых золото-сульфидных минеральных форм в рудах позволяет предположить их тонкодисперсные, или невидимые микроскопически формы. Составы пирротина в пиритсодержащих минеральных ассоциациях, а также Au/Ag в пиритах, пирротинах и видимом самородном золоте в сульфидных рудах других золоторудных и золото-серебряных месторождений могут быть использованы для оценки возможного присутствия наноразмерных твёрдых микровключений сульфидных и других форм золота и серебра.

Ключевые слова: кварц-золоторудное месторождение Советское, состав пирротина, пирротин-(пирит)-содержащие минеральные ассоциации, температура, фугитивности серы (log fS_2), пробность самородного золота (N_{Au}), акантит, ютенбогаардтит, петровскаит, твёрдые растворы $Ag_{2-v}Au_vS$ (0<y<1.8), наноразмерные микровключения

COMPOSITION OF PYRRHOTITE - INDICATOR OF THE ORE-FORMING CONDITIONS ON THE SOVETSKOYE DEPOSIT (YENISEI RIDGE, RUSSIA) G.A. Palyanova^{1,2}, A.M. Sazonov³, T.V. Zhuravkova^{1,2}, S.A. Silyanov³ ¹Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, SB RAS, ²Novosibirsk State University, Novosibirsk ³Siberian Federal University, Krasnoyarsk ⁴Tomsk State University, Tomsk

Abstract

The composition and the mineral parageneses of pyrrhotite of the Sovetskoye gold-quartz deposit (Yenisei Ridge, Russia) have been studied. The variability of parameters (T^oC and sulfur fugacity (*f*S₂)) at staged crystallization of pyrrhotite containing associations has been assessed on

the basis of the mineral composition (Fe_{0.873±0.02}S – Fe_{0.885±0.02}S) and parageneses. The Fe_{0.873±0.875}S compositions close to Fe₇S₈ (Apy+Po+Rut+Qz), for which the estimated range of formation parameters is 486–465°C and log *f*S₂ -4.71 to -5.28, are typical for early pyrrhotite associated with rutile and quartz, in the form of microinclusions in arsenopyrite. The estimated values correspond to 489–410°C and log *f*S₂ -4.63 to -6.98 according to the composition of inclusions of pyrrhotite microcrystals (Fe_{0.873–0.881}S) associated with pyrite in gold 950‰ (Au+Po+Py). Coarse pyrrhotite grains containing microinclusions of relict arsenopyrite, galena, sometimes in aggregate with siderite (Po+Apy+Ga+Sid), as well as pyrrhotite in aggregate with pyrite and siderite (Py+Po+Sid) are characterized by the Fe_{0.874–0.876}S composition and are formed at 479–443°C and log *f*S₂ -4.9 to -5.9. The xenomorphic pyrrhotite microinclusions present together with galena and gold (950‰) in pyrite crystals (Py+Po+Ga+Au) are characterized by higher quantities of iron Fe_{0.878–0.885}S and respectively lower temperatures of formation 432–382°C and log *f*S₂ -6.27 to -7.95.

The log fS_2 – T diagrams have been calculated in the temperature range of 25–700°C for the Fe-S and Ag-Au-S systems with account of the stability fields of iron sulfides: pyrite FeS₂, troilite FeS, pyrrhotite Fe_7S_8 , $Fe_{11}S_{12}$, $Fe_{10}S_{11}$ and Fe_9S_{10} phases, metallic iron, native sulfur as well as uytenbogaardtite, petrovskaite and Fe_{1-x}S solid solution phases (for 0<x<0.125), Ag_{1-z}Au_z (z=0; 0.25; 0.5; 1) and $Ag_{2-y}Au_yS$ (y=0; 0.5; 1; 2). The calculation results showed that there is a field of petrovskaite and uytenbogaardtite solid solutions and gold (>670 ‰, Ag_{0.5}Au_{0.5} – Au) in the field of stability of the pyrrhotite-pyrite associations from the Sovetskove deposit. The gold and silver grades in iron sulfides of the Sovetskoye deposit show that the Au/Ag ratios in pyrrhotites (0.002–2.4) and pyrites (0.004–13) are lower than in high-fineness gold, 950 – 980‰ (19-50). The difference in the Au/Ag ratios values in these minerals and the results of thermodynamic calculations show the possible presence of Au-Ag sulfides and Au-Ag alloys of lower fineness in the pyrrhotite-pyrite ores of the studied unit. The absence of visible goldsulfide mineral forms in the ores allows assuming their finedispersed or invisible microscopic forms. The pyrrhotite compositions in pyrite containing mineral associations as well as Au/Ag in pyrites, pyrrhotites and visible native gold in sulfide ores of other gold-ore and gold-silver deposits can be used for evaluation of the possible presence of nano-size solid microinclusions of sulfide and other gold and silver forms.

Keywords: Sovetskoye quartz-gold deposit, pyrrhotite composition, pyrrhotite-(pyrite)containing mineral associations, temperature, sulfur fugacity (log fS_2), fineness of native gold (N_{Au}), acanthite, uytenbogaardtite, petrovskaite, Ag_{2-y}Au_yS (0<y<1.8) solid solutions, nanosize microinclusions.

Введение

Состав пирротина и его минеральных ассоциаций – важный источник информации о физико-химических условиях рудообразования. В современных моделях генезиса рудных месторождений привлекаются данные 0 физико-химических условиях рудообразования и пострудного преобразования, при этом используются такие характеристики как температура, давление, фугитивности серы (fS_2) и кислорода (fO_2), pH и другие [Barton, Toulmin, 1964; Holland, 1965; Бортников и др., 1996; Колонин и др., 1986; Колонин, Пальянова, 1991; Молошаг, 2009; Simon, Essene, 1996; Palyanova, 2008; Rottier et al., 2016]. Фугитивность серы является фундаментальным параметром и важна при моделировании генезиса сульфидных руд [Sack, Ebel, 2006 и цитируемые ссылки]. Для получения данных о температуре образования минеральных ассоциаций и летучестей минеральные геотермометры, основанные серы используют на парагенезисах, содержащих пирротин: пирит-пирротиновый, пирит-пирротин-магнетитовый, электрумпирит-пирротиновый, пирротин-арсенопиритовый и другие.

Пирротин – важный минерал класса сульфидов. Он имеет магматическое (глубинные месторождения, приуроченные к основным и ультраосновным интрузивным породам), иногда метаморфическое, гидротермальное и диагенетическое происхождение [Lennie, Vaughan, 1996; Gordon, Mcdonald, 2015 и цитируемые ссылки]. Пирротин нестехиометричен по составу и характеризуется дефицитом железа и избытком серы. Его состав соответствует формуле $Fe_{1-x}S$ ($0 \le x \le 0.125$) или FeS_y ($1 \le y \le 1.143$). Крайний член этого ряда твёрдых растворов (при x=0 или y=1) с формулой FeS известен как троилит (гексагональной сингонии). Другой крайний член, для которого используют разный формульный вид записи - $Fe_{0.875}S$ (x=0.125), $FeS_{1.143}$ (y=1.143), или Fe_7S_8 – клинопирротин [Годовиков, 1983; Lennie, Vaughan, 1996]. Среди низкотемпературных сульфидов железа известны грейгит Fe_3S_4 ($Fe_{0.75}S$ или $FeS_{1.333}$), смайтит $Fe_{1.140}$), $Fe_{10}S_{11}$ ($Fe_{0.95}S$ или $FeS_{1.111}$) и Fe_9S_{10} ($Fe_{0.917}S$ или $FeS_{1.091}$) [Waldner, Pelton, 2005].

Пирротин как фаза переменного состава используется в качестве индикатора фугитивностей серы [Toulmin, Barton, 1964; Barton, Toulmin 1966; Scott, 1976; Молошаг, 2009; Rottier et al., 2016]. Составы пирротинов обычно отражают условия равновесия при рудообразовании. Возможности использования состава пирротина для оценки образования пирит-пирротиновых температуры природных ассоциаций были продемонстрированы в работе [Arnold, 1962]. В ней было показано, что давление меньше 2

кбар в период кристаллизации пирротина и небольшие количества примесей никеля, кобальта, меди и марганца в нём не влияют на состав пирротина. При этом одно из главных допущений использования этого геотермометра состоит в том, что пирит и пирротин сосуществуют в равновесии и состав пирротина не изменяется в последующее геологическое время. Р.Г. Арнольд [Arnold, 1967] исследовал составы природных пирротинов из 82 различных месторождений мира. В ассоциации с пиритом составы пирротинов были обеднены железом по сравнению с синтетическими пирротинами и охватывали интервал от 46.5 до 47.5 ат. % железа (Fe_{0.869-0.905}S), что ограничивало использование этого геотермометра в низкотемпературной области.

Известны псевдоморфозы пирротина по пириту [Скорняков, 1947; Craig, Vokes, 1993; Сазонов и др., 1992; Тюкова, Ворошин, 2007], по которым, по-видимому, можно обозначить метаморфическую границу, выше который пирит распадается с образованием пирротина. Многие массивные сульфиды содержат значительные количества сосуществующих пирита и пирротина, которые интерпретируются как первичные фазы [Craig, Vokes, 1993].

В настоящей работе изучены пирротины месторождения Советское, которое относят к типу малосульфидных золото-кварцевых месторождений, заключенных в углеродистых («черносланцевых») толщах [Рудные месторождения СССР, 1978; Сазонов и др., 1991; Русинова и др., 1999; Томиленко, Гибшер, 2001; Сильянов и др., 2015].

Цель данной работы – исследовать составы пирротинов и ассоциирующих с ними минералов золоторудного месторождения Советское (Енисейский кряж), на основе полученных данных выполнить оценку изменчивости температуры и фугитивности серы (fS_2), и определить условия устойчивости сульфидов железа с природными Au-Ag сплавами и Au-Ag сульфидами – акантитом, ютенбогаардтитом или петровскаитом. Поскольку сульфиды золота и серебра трудно диагностируемы и чаще встречаются как микровключения в пирите и сульфидах цветных металлов, то при изучении руд их присутствие возможно предполагать физико-химическим моделированием сульфидных систем. Возможными показателями их присутствия могут быть – составы пирротина и его минеральные ассоциации, а также соотношения микропримесей благородных металлов (Au/Ag) в сульфидах железа (пирите, пирротине) и самородном золоте.

Объект и методы исследования

Объектом исследования послужили вкрапленные сульфидные руды карьера Северо-Западный месторождения Советское (Красноярский край, Россия), содержащие пирротин, пирит, арсенопирит, самородное золото и другие минералы. Карьером вскрыты рудные зоны I-IV в приповерхностной области месторождения, где производится повторная отработка руд. Эта часть месторождения первоначально эксплуатировалась до 50 годов прошлого столетия. В то время отработаны наиболее богатые участки рудных тел. В настоящее время разрабатываются руды, оконтуренные по кондициям текущего времени. Месторождение Советское расположено в северо-восточной части Енисейского кряжа (рис. 1). Оно занимает крайнее северо-западное положение в субмеридионально вытянутом поясе золоторудных проявлений Восточного золотоносного пояса Енисейского кряжа. За период вековой эксплуатации из руд месторождения добыто около 90 тонн металла, в дореволюционный - первые сотни килограммов. Согласно прогнозно-металлогенических исследований в районе запасы золота на месторождении не исчерпаны и предполагаются на глубоких горизонтах. В 80-х годах прошлого столетия геологоразведочными скважинами производственного объединения "Енисейзолото" выявлена промышленная золотоносность в интервале 250-600 м, ниже отрабатываемой в то время кварцево-жильной зоны. Подземная отработка руд на месторождении прекращена в начале 90-х годов, карьерная отработка продолжалась до 2016 г.

Рудные тела сложены кварцем (до 80 мас.%), реликтами вмещающих сланцев и сульфидами, количество которых не превышает 5 мас.%. Среди рудных минералов главные – пирит, пирротин (в основном моноклинный (магнитный), присутствует также гексагональный (немагнитный)) и арсенопирит, второстепенные – галенит, сфалерит, халькопирит и самородное золото, редкие – висмутин, самородное серебро и фрейбергит.

На рис. 2а-в приведены фото образцов руд месторождения Советское, отобранных в карьере Северо-Западном с площадки размером 1х3 м². На участке вскрыт фрагмент рудного тела, представленный жильным кварцем с гнездами сульфидов и видимым золотом. Образцы представляют собой агрегаты молочно-белого кварца с пиритом, пирротином (рис.26,в) и реликтами сланца (рис.2а). Видимое золото приурочено к трещинам в кварце (рис.2а).

На месторождении выделяют 2 этапа рудоотложения. В ранний продуктивный этап последовательно формировались сложные по морфологии кварцево-жильные тела, группирующиеся в зоны, и гнездовые, прожилковые агрегатные образования пирита, пирротина и арсенопирита в кварцево-жильных образованиях, их зальбандах и вмещающих углеродсодержащих филлонитах. В минеральных ассоциациях первой продуктивной стадии широко распространены ильменит, рутил, сфен, циркон, монацит, графит, апатит, турмалин, магнетит, хлорит, мусковит и альбит. Эти минералы являются реликтовой субстанцией вмещающих филлитов, подвергшейся ассимиляции и перекристаллизации в кварцево-жильной массе. Золото этого этапа микроскопическое и

содержится преимущественно в виде включений в ранних сульфидах и нерудных минералах.

Поздний продуктивный этап проявился после длительного перерыва и дробления ранее отложившегося кварцево-сульфидного материала [Петровская, 1954]. Минеральные ассоциации позднего этапа (золото-сульфидно-полиметаллического) развиты в трещинах субмеридианального и северо-восточного направлений, представлены жилами и гнездами сидерита, анкерита, агрегатами пирита, пирротина, халькопирита, сфалерита, галенита и самородного золота, видимого макроскопически. В микроскопических обособлениях совместно с главными сульфидами встречаются висмутин, козалит, самородный висмут, сурьмяные и серебро-сурьмяные блеклые руды, самородное серебро, калаверит и другие теллуриды [Петровская, 1954]. Агрегаты минералов второго этапа распространены среди доминирующих по объему продуктов первого этапа рудообразования с образованием телескопированных руд минеральных ассоциаций первого И второго этапов рудообразования. В микроструктурах руд выявляется закономерное зональное распределение ранних и поздних минералов (рис. 3). Агрегаты ранних сульфидов отделяются от позднего пирита анкерит-сфалеритовой полоской. В ассоциации со сфалеритом встречается халькопирит. Ранний пирит корродируется пирротином и нередко замещается до полных псевдоморфоз. Галенит образует, обычно, микроскопическую вкрапленность, не обнаруживая склонности к соседству с какими-либо минералами. Он равномерно распределяется в сфалерит-халькопиритовых агрегатах, карбонате и кварце. Золото, ассоциирующее с минералами сульфидно-полиметаллической стадии, отмечается в срастании с ними и в виде включений в них. Чаще золото, так же, как и галенит, не обнаруживает тесной пространственной связи с сульфидами. Большая часть видимого золота представлено мономинеральными агрегатами, выполняющими межзерновое пространство и трещины катаклаза в кварце.

Отобранные рудные образцы после макроскопического изучения были подвергнуты мягкому дроблению и выделению мономинеральных фракций пирита, пирротина и самородного золота. Дальнейшие микроминералогические исследования осуществлялись с использованием оптического микроскопа "Olympus BX51". Для исследования образцов применяли сканирующую электронную микроскопию, микрорентгеноспектральный анализ и методы порошковой рентгенографии. Исследования химического состава пирротина, пирита, самородного золота и других минералов проводились с использованием сканирующих электронных микроскопов: (1) MIRA 3 LMU (TESCAN Ltd.) с энергодисперсионным спектрометром INCA Energy 450+ (Аналитический центр многоэлементных и изотопных исследований СО РАН, Россия, Новосибирск, аналитик

Н.С. Карманов) и (2) VEGA II LMU с интегрированной системой рентгеновского энергодисперсионного микроанализатора OXFORD INCA ENERGY 350 (ЦКП «Аналитический центр геохимии природных систем», ТГУ, Россия, Томск, аналитик Е.В. Корбовяк).

При проведении исследований помощью сканирующих электронных С набора спектров составляло 15–20 или микроскопов, время 70-100 секунд. Анализировались зерна размером 5 мкм и больше, чтобы избежать фоновых количеств элементов, присутствующих в окружающих фазах. В качестве эталонов на рудные элементы были использованы Ag, Au-Ag сплавы, Au, Cu, FeS₂ и PbS. Пределы обнаружения рудных элементов составляли десятые доли %. Погрешность определения основных компонентов (> 10–15 мас.%) не превышала 1 отн.%, а компонентов с концентрациями 1–10 мас.% – < 2 отн. %. В таблице 1 приведены крайние значения составов пирротинов каждой минеральной ассоциации, полученные по результатам микрорентгеноспектрального анализа каждого типичного зерна в 5-10 точках.

Содержания золота и серебра в сульфидах определены методом ICP-MS на приборе Agilent 7500cx, производства Agilent Technologies. Предварительно навеска проб сульфидов поступательным разложением переводилась в азотнокислый и царско-водочный растворы, что позволяло удержать в жидкой фазе и проанализировать золото, серебро и другие элементы. Качество полученных результатов оценивалось на основании стандартов горных пород и руд BCR-2, BHWO, CCЛ-1 и др. Анализы выполнены в ЦКП «Аналитический центр геохимии природных систем», ТГУ, г. Томск (аналитики Е.В. Рабцевич и Е.И. Никитина).

Содержание Au и Ag в монофракциях пирита и пирротина VI рудной зоны определяли с использованием атомно-абсорбционного анализа (аналитик В.Г. Цимбалист, ИГМ СО РАН).

Определение концентраций золота, серебра и других микропримесей в сульфидах железа выполнено методом LA-ICP-MS на квадрупольном масс-спектрометре XSeries, оснащенном приставкой для лазерного пробоотбора NewWave UP-213, при частоте 15–20 Гц, диаметре пучка лазера 40–60 мкм и плотности энергии 7–10 Дж/см² (ИГЕМ РАН, г. Москва, аналитик В.Д. Абрамова). Вскрытие зерен пирита и пирротина осуществляли с помощью точечной и профильной (бороздой) абляции. При сканировании линией скорость составила 5 мкм/сек. Длительность каждого измерения для точки 60 сек. Чувствительность для большинства элементов 0.02–0.05 ррт. Для анализа сульфидов были использованы два стандарта: MASS1 (Геологическая служба США) – синтетический полиметаллический сульфид ZnCuFeS в виде прессованных гранул, и стандарт ро-stc,

содержащий по 20 ppm Au, Ag и ЭПГ в пирротиновой матрице и изготовленный по методу [Ballhaus et al., 2006]. Расчет данных был произведен в приложении Iolite для программы IgorPro [Paton et al., 2011].

Результаты исследований

Результаты микрорентгеноспектрального анализа

В исследованных фрагментах пирротин-содержащих руд, опробованного участка, выявлены различия во взаимоотношениях пирротина с соседствующими минералами и его химическом составе (рис. 4-8). Результаты микрорентгеноспектрального анализа составов пирротинов в ассоциации с разными минералами приведены в табл.1. Составы пирротинов для удобства приведены в массовых (мас.%) и атомных (ат.%) процентах, а также в формульных единицах Fe_{1-x}S (при расчёте формульного состава на единицу серы) и FeS_y (при расчёте формульного состава на единицу железа). В тексте далее используются ат.% и формульные единицы Fe_{1-x}S для характеристики составов пирротинов из разных минеральных ассоциаций.

Пирротин часто встречается в виде микровключений в других минералах – пирите, арсенопирите и самородном золоте (рис. 4-7, 8а). Более крупные скопления этого минерала находятся в срастании с пиритом, арсенопиритом и сидеритом (рис. 8б,в).

Для раннего пирротина, присутствующего вместе с рутилом и кварцем в виде микровключений в арсенопирите (рис. 8а), характерен узкий интервал вариаций концентраций железа 46.61 – 46.67 ат.% и серы 53.39 - 53.30 ат.% (Fe_{0.873-0.875}S) (табл.1, *минеральная ассоциация 1 – Apy+Po+Rut+Qz*). Их состав близок к крайнему составу пирротиновых твёрдых растворов – Fe₇S₈ (x=0.875). Состав арсенопирита-матрицы характеризуется недостатком железа и преобладанием серы над мышьяком: Fe_{0.971}As_{0.972}S_{1.028}.

Микровключения (размером 20-70 мкм) гексагонального пирротина часто присутствуют в крупных зёрнах самородного золота (100-500 мкм) (рис. 4,5). В самородном золоте наряду с пирротином часто находится и пирит (рис. 5а,б). Для пирротина в ассоциации с самородным золотом характерны вариации количеств железа от 46.6 до 46.85 ат.% и серы, соответственно, от 53.4 до 53.15 ат.% (Fe_{0.873-0.881}S) (табл.1, *минеральная ассоциация 2 – Аи+Ро+Ру*). Микрорентгеноспектральный анализ самородного золота в срастании с пирротином и пиритом выявил присутствие примесей серебра около 5 мас.%, что соответствует высокой пробности (950‰, Au_{0.91}Ag_{0.09}).

Крупные зёрна пирротина, содержащие микровключения арсенопирита или галенита, или обоих минералов (рис. 86), в срастании с сидеритом, характеризуются

содержанием железа от 46.63 до 46.75 ат.% и серы от 53.37 до 53.5 ат.% и формульным составом Fe_{0.874–0.878}S (табл.1, *минеральная ассоциация 3 – Po+Apy+Ga+Sid*). Для арсенопирита установлен состав, близкий к стехиометрическому, с незначительным преобладанием серы над мышьяком и примесями кобальта, который не полностью компенсирует дефицит железа: (Fe_{0.885}Co_{0.089})_{0.974}As_{0.993}S_{1.007}.

Пирротин в срастании с пиритом и сидеритом (рис. 8в) характеризуется стабильным составом - низкими концентрациями железа 46.68 – 46.70 ат.% и повышенными серы 53.32 - 53.30 ат.% (Fe_{0.875-0.876}S) (табл.1, *минеральная ассоциация 4 -Po+Py+Sid*).

Ксеноморфные включения пирротина, галенита (рис. 6а,б), а также золота (пробность 950‰) (рис. 7а,б) часто встречаются в кристаллах пирита. Количество железа в таком пирротине охватывает интервал от 46.78 до 46.94 ат.%, содержание серы варьирует от 53.22 до 53.06 ат.% (Fe_{0.878-0.885}S) (табл.1, *минеральная ассоциация 5 – Py+Po+Ga+Au*). Для галенита и пирита характерны стехиометрические составы.

Таким образом, вариации железа и серы в пирротине из руд, изученного участка месторождения, охватывают интервал от 46.6 до 46.94 ат.% Fe и от 53.4 до 53.06 ат.% S (Fe_{0.873-0.885}S), и зависят от минерального состава ассоциации.

Результаты LA-ICP-MS анализа пирротина и пирита

Методами LA-ICP-MS и атомно-адсорбционным определены концентрации золота, серебра и других микропримесей в пирротинах и пиритах Северо-Западного карьера и VI рудной зоны месторождения Советское.

Содержание невидимого серебра в пирротинах минеральной ассоциации (Py+Po+Sid) достигает 0.06-0.41 ppm, золота – <0.02 ppm (в большинстве случаев ниже предела чувствительности) (табл.2). В пирротине установлены также микропримеси Cr (до 2760 ppm), Co (до 111 ppm), Ni (до 960 ppm), Cu (до 216 ppm), Zn (до 420 ppm), Pb (до 2.2 ppm) и As (до 71 ppm). Встречены зональные зерна пирротина, в которых содержание As по направлению от центра к краям возрастает от 26 до 50 ppm, однако корреляция с другими элементам не выявлена.

В пиритах минеральных ассоциаций (Py+Po+Ga+Au) и (Py+Po+Sid) установлен сходный набор элементов-микропримесей – Cr, Co, Ni, Co, Cu, Zn, Pb, As, Au и Ag (рис. 9). Концентрации других анализируемых элементов – Se, Cd, Sb, Te, Hg, ЭПГ – ниже предела чувствительности. Пириты минеральной ассоциации (Py+Po+Ga+Au) можно разделить на пириты с «невидимым» (Py-2) и видимым золотом (Py_{Au}-2). В пиритах Py-2 установлены микропримеси Cr (до 6 ppm), Co (до 7.8 ppm), Ni (до 380 ppm), Cu (до 10.2 ppm), As (до 2175 ppm), Pb (до 3 ppm) и Bi (до 0.5 ppm). Содержание золота в них варьирует от 0.1 до 0.4 ppm, серебра – ниже предела чувствительности. В пиритах Py_{Au} -2 концентрации золота выше – 1.4 ÷ 7.6 ppm и серебра - 0.3 ÷ 0.7 ppm, что соответствует Au/Ag соотношениям 4-13.6. Количества Cr, Co и Ni также выше, чем в пиритах с «невидимым» золотом, и достигают 40, 150 и 806 ppm, соответственно. В пиритах минеральной ассоциации (Py+Po+Sid) установлены Cr (до 1140 ppm), Co (до 137 ppm), Ni (до 1350 ppm), Cu (до 38 ppm), Zn (до 49 ppm), Pb (до 2.3 ppm), As (до 28.6 ppm), Ag (до 0.13 ppm), Au – ниже предела чувствительности.

Результаты оценки температур и фугитивности серы

Метод оценки температур и фугитивности серы. Согласно фазовой диаграмме Fe-S (рис. 10), в интервале температур 250-743°C устойчива ассоциация пирита с пирротином, образующаяся по реакции:

$$FeS_2 = FeS_y + 0.5(2-y)S_2(g)$$
 (1),

при этом вариации *у* ограничены интервалом: 1 < *y* < 1.23. Ниже приведено уравнение, связывающее состав пирротина (выраженный в формульных единицах как FeS_y) в равновесии с пиритом, как функцию температуры, рассчитанное для этой реакции Дж.М. Ламбертом с соавторами [Lambert et al., 1998]:

 $y = 4.3739*10^{-12}T^4-1.2034*10^{-8}T^3+1.2365*10^{-5}T^2-5.4779*10^{-3}T^+1.99$ (2), где T — температура в K от 523 до 1016 (или 250-743°С), а *у* отражает избыточную молярную долю S по отношению к Fe (при этом 1 < y < 1.23).

Для интервала от 523 до 820 К (или 250-547°С), поскольку зависимость *у* от температуры линейная и определяется простым уравнением:

у в FeS_y =
$$1.45*10^{-4}T(K)+1.0354$$
 (3а),

то температура была рассчитана по выведенному из него уравнению:

$$T(K) = (y-1.0354)/0.000145$$
 (36),

либо оценивалась методом подбора.

Уравнения зависимости фугитивности серы от температуры для нестехиометричного пирротина опубликованы в нескольких работах [Toulmin, Barton, 1964; Osadchii, Chareev, 2006; Wang et al., 2006; Chareev et al., 2014]. Ванг с соавторами [Wang et al., 2006] рассчитали уравнение для расчёта фугитивности серы и температуры для пирротинов состава Fe_{1-x}S (0<x<0.125), однако, оно может было использовано при оценке фугитивности серы для двухфазной системы пирротин Fe_{1-x}S – S₂(g).

В работе [Toulmin, Barton, 1964] приводится уравнение для пирит-пирротинового буфера:

log *f*S₂=(70.03–85.83*N)*(1000/T−1)+39.3* $\sqrt{(1-0.9981*N)}$ –11.91 (325≤T°C≤743) (4), где N− молярная доля S в пирротине FeS_N в системе FeS-S₂, где N=2/(1+y).

E.Γ Осадчий. и Д.А. Чареев [Osadchii, Chareev, 2006] на основе термодинамических исследований равновесия пирротин-пирит методом твердотельной гальванической ячейки для описания зависимости фугитивности серы от температуры на линии равновесия γ-Ро (Fe₇S₈)+Ру получили уравнение, уточняющее данные [Toulmin, Barton, 1964]:

 $\log fS_2 = 15.64 - 15455/T + \exp(10.2 - 11280/T) (601 < T/K < 1016) (327 \le T^\circ C \le 743)$ (5).

Уравнения 4 и 5 были использованы нами для оценки fS_2 в интервале температур 327-700°С. В области более низких температур log fS_2 можно оценить по уравнению из [Chareev et al., 2014]:

 $\log fS_2$ (hex po, mpo +Py) = 39.76 - 29305/T (298.15 \leq T/K \leq 565) (25 \leq T°C \leq 292) (6).

На основе данных по температурам образования пирротина, полученных по уравнению 1 или За [Lambert et al., 1998], далее рассчитывались фугитивности серы (log fS_2) по уравнениям 4-6. В работе Shi (1992) показано, что давление до 2 кбар практически не влияет на фугитивность серы.

Результаты оценки физико-химических параметров. В табл.1 приведены интервалы температур и фугитивности серы для пирротинов разного состава, рассчитанные по уравнениям, представленным выше. Следует отметить, что фугитивности серы, полученные по уравнениям из [Toulmin, Barton, 1964] и [Osadchii, Chareev, 2006; Chareev et al., 2014] характеризуются близкими значениями (табл.1). Данные по фугитивности серы по уравнениям из [Osadchii, Chareev, 2006; Chareev et al., 2014], характеризуются близкими значениями (табл.1). Данные по фугитивности серы по уравнениям из [Osadchii, Chareev, 2006; Chareev et al., 2014], уточняющие данные из [Toulmin, Barton, 1964], используются далее при сравнении log fS_2 для разных минеральных ассоциаций.

Для пирротина состава Fe_{0.873-0.875}S, присутствующего вместе с рутилом и кварцем в виде микровключений в арсенопирите, (минеральная ассоциация 1 - Apy+Po+Rut+Qz), оценочный интервал температур и фугитивности серы составляет 486-465°C и log fS_2 от -4.71 до -5.28 (табл.1, рис.10, 11). Для арсенопирита-матрицы температура и фугитивность серы, оцененные по геотермометру Кретчмара и Скотта [Kretschmar, Scott, 1976], изменяются от 460 до 300°C, и log fS_2 от -5.0 до -14.6, соответственно.

Для пирротина, присутствующего в виде микрокристаллов гексагонального габитуса в высокопробном золоте (950‰) (минеральная ассоциация 2 – Au+Po+Py), с составом Fe_{0.873-0.881}S, получен интервал температур 489-410°C и log fS₂ от -4.63 до -6.98 (табл.1, рис.10, 11).

Крупные зёрна пирротина (состав Fe_{0.874-0.878}S), содержащие микровключения арсенопирита и/или галенита, в срастании с сидеритом (минеральная ассоциация 3 –

Ро+Ару+Ga+Sid), а также пирротин (Fe_{0.875-0.876}S) в срастании с пиритом и сидеритом (минеральная ассоциация 4 – Py+Po+Sid) характеризуются оценочными температурами кристаллизации 479-443°C и log fS₂ от -4.9 до -5.9 (см. табл.1, рис.10, 11).

Пирротин, образующий ксеноморфные микровключения вместе с галенитом и высокопробным золотом (950‰) в кристаллах пирита, и имеющий более высокие количества железа $Fe_{0.878-0.885}S$ (минеральная ассоциация 5 – Py+Po+Ga+Au), характеризуется, соответственно, более низкими температурами 432-382°C и log fS_2 от -6.27 до -7.95.

Результаты микроренттеноспектрального анализа составов пирротинов, находящихся в разных минеральных ассоциациях, месторождения Советское показали, что содержание минералообразующих элементов в пирротине исследуемого рудного объекта варьирует в интервалах (в ат. %) для Fe – от 46.6 до 46.94, для S – от 53.4 до 53.06, а в формульных единицах Fe_{1-x}S – от Fe_{0.873±0.002}S до Fe_{0.885±0.002}S (табл. 1). В соответствии с этими крайними составами пирротинов, максимальная температура кристаллизации для пирротинов с минимальным содержанием железа – 489°C, с максимальным – 382°C, и, соответственно, максимальные и минимальные фугитивности серы log *f*S₂ -4.63 и -7.95. По результатам экспериментов из [Arnold, 1962] температурный интервал образования пирротина с Советского месторождения соответствует ≈490–390°C.

Результаты исследования составов пирротинов и рассчитанные на их основе данные по оценке температуры кристаллизации сульфидов, лежат в пределах интервала температур образования кварцевых месторождения, определенных жил термобарогеохимическими методами [Томиленко, Гибшер, 2001]. По данным этих авторов безрудные кварцево-жильные месторождения образовались зоны В процессе регионального зеленосланцевого метаморфизма при температурах 100-410°С, давлении 0.5-1.5 кбар, преимущественно гомогенными растворами соленостью ниже 8 мас.% NaClэкв., с содержанием СО₂ от 2.7 до 7.5 мол.%. Рудные же кварцево-жильные зоны сформированы в результате более поздней наложенной гидротермальной деятельности при температурах 100-630°С, давлении 0.7-2.0 кбар, гомогенными и гетерогенными растворами, соленость которых достигала 20-25 мас.% NaCl-экв., содержания CO₂ – 62.0 мол.%, CH₄ – 3.0 мол.%, N₂ – 13.2 мол.%. Таким образом, общий интервал рудообразования по термобарогеохимическим и нашим данным охватывает интервал температур 100-630°С, при давлении до 2 кбар.

Фазовые равновесия в системе Fe-Ag-Au-S (термодинамические расчёты)

Фазовые равновесия для двух систем Fe-S и Ag-Au-S в диапазоне температур 25-700°С показаны на диаграмме log fS_2 -T (см. рис. 11). Ранее построенная диаграмма для системы Fe-S [Toulmin, Barton, 1964] в интервале температур 250-850°С расширена до 25°С и скорректирована нами с учётом уточнённых термодинамических констант для сульфидов железа. Согласно более поздним литературным данным в этой системе [Gronvold, Stolen, 1992; Lambert et al., 1998; Waldner, Pelton, 2005], при температуре ниже 320°С устойчивы 5 фаз, отвечающих составам FeS, Fe₇S₈, Fe₁₁S₁₂, Fe₁₀S₁₁ и Fe₉S₁₀. Оценка термодинамических функций этих и других фаз системы Fe-S приведена в работе [Waldner, Pelton, 2005]. На основе этих данных сотрудниками Bureau de recherches géologiques et minières подготовлена согласованная база термодинамических данных для сульфидов железа (<u>http://thermoddem.brgm.fr</u>), которая была использована нами в расчётах.

Диаграмма log fS_2 -T для системы Ag-Au-S приводится для узкого интервала температур 50-350°C [Barton, 1980; Гуревич и др., 2011]. Используя термодинамические константы для ютенбогаардтита, петровскаита и Au₂S из [Tagirov et al., 2006; Osadchii, Rappo 2004] и экстраполируя эти данные, был расширен интервал температур до 700°C.

По экспериментальным данным [Barton, 1980] в системе Ag-Au-S при температурах 300-700°С существуют три типа сульфидных твердых растворов: Ag_{2-x}S($x \rightarrow 0$) – Au_{0.1}Ag_{1.9}S, Au_{0.1}Ag_{1.9}S – Au_{0.4}Ag_{1.6}S и Au_{0.4}Ag_{1.6}S – Au_{1.8}Ag_{0.2}S с гранецентрированной (*F*), объемноцентрированной (*I*) и примитивной (*P*) кубическими ячейками, соответственно. С понижением температуры твердые растворы Ag_{2-x}Au_xS переходят в аргентит/акантит (β , α -Ag₂S), ютенбогаардтит (β , α -Ag₃AuS₂) и петровскаит (β , α -AgAuS). Для простоты в расчетах использовали твердые растворы, включающие крайний состав Ag₂S, и промежуточные составы Ag_{1.5}Au_{0.5}S и Ag_{1.0}Au_{1.0}S₂ (идентичные составам ютенбогаардтита и петровскаита), а также Au₂S.

Согласно другой тройной системе Fe-Ag-S, в интервале температур 320-600°С имеются три совместно устойчивые фазы: аргентит, пирротин и пирит, а ниже 245°С сосуществуют серебро и пирит, развивающиеся за счет сосуществующих пирротина и аргентита (акантита) [Taylor, 1970; Osadchii, Chareev, 2006]. Тройные соединения: штернбергит, аргентопирит, фризеит (Ag₂Fe₅S₈) и аргиропирит (Ag₃Fe₇S₁₁) редки и могут быть стабильны при более низких температурах. В системе Fe-Au-S известны сульфиды золота – Au₂S, AuS, Au₂S₃, однако, в природе они не найдены, а термодинамические данные установлены только для Au₂S. Построение полей устойчивости некоторых вышеперечисленных фаз затруднительно в связи с отсутствием термодинамических функций.

Значения G_т фаз в системе Fe-Ag-Au-S, используемые в расчётах, приведены в табл. 3. Уравнения реакций в системе Ag-Au-S и Fe-S, а также константы равновесий и формулы для расчёта фугитивности серы при температурах 25-700°С показаны в табл. 4 и 5.

В системе Ag-Au-S сульфидизация Au-Ag сплавов может идти по следующим реакциям [Гуревич и др., 2011; Palyanova et al., 2014]: $4Ag_{1-x}Au_x + S_2(g) = 2(1 - 4x)Ag_2S + 4xAg_3AuS_2, 0 < x_{Au} < 0.25$ (7) $4Ag_{1-x}Au_x + S_2(g) = 2(1 - 2x)Ag_3AuS_2 + 2(4x - 1)AgAuS, 0.25 < x_{Au} < 0.5$ (8) $4Ag_{1-x}Au_x + S_2(g) = 4(1 - x)AgAuS + 2(2x - 1)Au_2S, 0.5 < x_{Au} < 1$ (9)

Образование той или иной пары сульфидов золота и серебра зависит от состава Au-Ag сплавов, лежащих в пределах соответствующих интервалов, и констант реакций 7-9, которые определяются температурой и фугитивностью серы. Реакции 7-9 для краевых составов интервалов Au-Ag сплавов при x_{Au} =0; 0.25; 0.5 и 1 могут быть записаны в упрощённом виде с образованием одного сульфида золота и (или) серебра (табл. 4). Полученные результаты расчётов представлены на диаграмме log fS_2 -T (рис. 11).

В системе Fe-S идут реакции десульфидизации (табл. 5, рис. 10) с образованием металлического железа, троилита FeS, пирротина Fe₇S₈, твёрдого раствора Fe_{1-x}S или других сульфидов железа состава Fe₉S₁₀, Fe₁₀S₁₁ или Fe₁₁S₁₂, устойчивых при температурах ниже 320°C. Температурные зависимости фугитивности серы для реакций сульфидизации Аu-Ag сплавов (табл. 4) и десульфидизации сульфидов железа (табл. 5) совмещены на рис. 11.

В системе Fe-S-Ag-Au проходят параллельно оба типа реакций – десульфидизации сульфидов железа и сульфидизации Au-Ag сплавов. Точки пересечения температурных зависимостей фугитивностей серы для составляющих их реакций соответствуют температурным реперам. Равновесная четверная ассоциация Ag, Ag₂S, FeS₂ и Fe₇S₈ (табл. 4 и табл. 5) устойчива при 245°C и log fS_2 =-15. Эти минеральные парагенезисы служат геотермометрами: ниже 245°C и более низких фугитивностях серы устойчив парагенезис серебра с пиритом, выше 245°C и при более высоких фугитивностях серы – пирротин с аргентитом.

Линия равновесия пирита и моноклинного пирротина (Fe₇S₈) пересекается с линией равновесия сплава Au_{0.25}Ag_{0.75} (пробность 380‰) и фазы твёрдого раствора близкого по составу к ютенбогаардтиту (Ag₃AuS₂) при температуре ~450°С и log *f*S₂=-4.8. Пересечение линии равновесия пирита с моноклинным пирротином и линии равновесия сплава Au_{0.5}Ag_{0.5} (пробность 650‰) – с фазой твёрдого раствора, близкого по составу к петровскаиту (AuAgS), происходит при ещё более высокой температуре и фугитивности серы – ~550°С и log *f*S₂=-1.6.

На диаграмме log *f*S₂-T (рис. 11) хорошо видно, что при температурах выше 245°С в области устойчивости пирротина, богатого серой, а также пирита, существуют твёрдые растворы Au-Ag сульфидов (Ag,Au)₂S. При этом состав пирротина изменяется от 48.5 до 45.5 ат.% Fe, а состав Au-Ag сульфидов зависит от температуры и фугитивности серы. Чем выше температура, тем выше содержание золота в Au-Ag сульфидном твёрдом растворе и Au-Ag сплаве. Для высокотемпературного пирита или ассоциации пирита с пирротином с повышенным содержанием серы – это петровскаит, по мере уменьшения температуры и увеличения количества железа в пирротине – это ютенбогаардтит и(или) акантит.

При температурах ниже 245°С самые низкие фугитивности серы типичны для парагенезиса самородного серебра с троилитом FeS, далее по мере возрастания фугитивности серы следуют парагенезисы самородного серебра с сульфидами железа состава Fe₁₁S₁₂, Fe₁₀S₁₁ и Fe₉S₁₀ и моноклинным пирротином Fe₇S₈. Выше линии Ag-Ag₂S устойчив парагенезис пирита с самородным серебром, сменяющийся при повышении фугитивности серы парагенезисом пирита с акантитом (аргентитом) и (или) низкопробным золотом. Ассоциация пирита с ютенбогаардтитом и более высокопробным сплавом (Au_{0.25}. 0.5Ag_{0.75-0.05}, пробность 380-650‰) устойчива при более высоких фугитивностях серы. При самых высоких фугитивностях серы может кристаллизоваться пирит со сплавом пробностью выше 650‰ (Au_{0.5}Ag_{0.5}) и (или) петровскаитом.

Согласно диаграмме (рис. 11), поле устойчивости пирита и богатых серой пирротинов с месторождения Советское лежит в поле устойчивости твёрдых растворов Au-Ag сульфидов. Полученные результаты свидетельствуют о том, что в пирротинах и пиритах месторождения Советское возможно присутствие Au-Ag сульфидных твёрдых растворов.

Обсуждение результатов исследований

Пирит-пирротиновый парагенезис представлен на многих золоторудных месторождениях [Boyle, 1968; Boyle, 1979; Петровская и др., 1976; Morrison et al., 1991; Large et al., 2011; Сазонов и др., 2014; Liang, Hoshino, 2015; Steadman, Large, 2016 и др.]. Руды многих золото-сульфидных месторождений относят к упорным и труднообогатимым [Волков, Сидоров, 2017]. Месторождения вкрапленных сульфидных руд с упорными свойствами являются основным потенциальным источником золота во многих странах, поскольку обладают крупными запасами металла. Золото в таких рудах находится в нескольких формах: в виде микровключений собственных минералов и в рассеянной (невидимой) форме в тесной связи с сульфидами железа. Какова форма нахождения благородных металлов в минералах-концентраторах – пирите и пирротине? К невидимому

золоту в сульфидах относят не выявляемое оптическими методами, коллоидное, кластерное или химически связанное (изоморфное, структурное) или ультрамелкое золото.

Обычно считается, что золото и серебро присутствуют в самородной форме в сульфидных рудах. Согласно результатам, полученным в данном исследовании, наряду с самородной формой может быть устойчивой и сульфидная форма благородных металлов в рудах с пиритом и богатым серой пирротином $Fe_{1-x}S$ ($0 \le x \le 0.125$) или FeS_y ($1 \le y \le 1.143$) (рис. 11). По нашему мнению, неучтёнными формами золота и серебра в сульфидах железа могут быть ультрамелкие микронные включения сульфидов золота и серебра – акантит $(\alpha,\beta,\gamma-Ag_2S)$, ютенбогаардтит $(\alpha,\beta-Ag_3AuS_2)$, петровскаит $(\alpha,\beta-AgAuS)$, твёрдые растворы Ag_{2-x}Au_xS и Au₂S. В работе [Ishikawa, 1995] доказывается существование Au₂S до 147°C (420 К). Сульфиды золота и серебра трудно диагностируемы по ряду причин. Для них характерна низкая твёрдость 2-3, повышенная пористость, плохая полируемость, выкрашиваемость в процессе пробоподготовки и сходство с некоторыми рудными минералами (сфалерит, блёклые руды). При размерах микровключений этих минералов в сульфидах железа 1-5 микрон их диагностика микрорентгеноспектральным анализом вообще не представляется возможной, поскольку мешает состав фоновой матрицы, содержащей железо и серу. К тому же Аи-Ад сульфиды, богатые серебром, не устойчивы и разрушаются под действием электронного пучка [Palyanova et al., 2014]. В последние годы эти минералы всё чаще находят в золото-сульфидных рудах [Majzlan, 2009; Пальянова, Савва, 2009; Савва и др., 2012; Palyanova et al., 2014; Cocker et al. 2013; Викентьев, 2015].

Результаты термодинамических расчётов показали, что пирротин Fe₇S₈ (наиболее богатый серой крайний член пирротиновых твёрдых растворов, x=0.125) и пирит устойчивы вместе с петровскаитовыми и ютенбогаардтитовыми твёрдыми растворами и золотом (более 670 ‰, Ag_{0.5}Au_{0.5} - Au) при высоких температурах и фугитивностях серы. Пирротин с более высокими содержаниями железа (от Fe_{0.875}S до FeS, 0<x<0.125) и пирит устойчивы с ютенбогаардтитовыми и акантитовыми твёрдыми растворами и электрумом при умеренных температурах и фугитивностях серы.

Термодинамические расчеты указывают на то, что образование пирротин-(пирит)содержащих минеральных ассоциаций месторождения проходило на фоне снижения температуры от 489 до 382° С и log fS_2 от -4.63 до -7.95. Эти данные согласуются с условиями формирования месторождения, установленными А.А. Томиленко и Н.А. Гибшер, при изучении флюидных включений в жильном кварце месторождения [Томиленко, Гибшер, 2001]. Полученные температуры отложения пирротин-содержащих ассоциаций незначительно выше температур образования безрудных кварцево-жильных зон месторождения (100-410°С) и укладываются в интервал формирования кварца рудных жил (100-630°С).

На рисунке 11 показаны поля устойчивости минеральных ассоциаций пирита с Au-Ag сульфидами – петровскаитом, ютенбогаардтитом и акантитом в соответствии с условиями их образования – в низкотемпературной области – на месторождении Джульетта (Магаданская обл.) [Пальянова и др., 2016]. По сравнению с этим объектом, на котором установлены несколько генераций пирита, содержащих микровключения петровскаита, ютенбогаардтита, а также каймы акантита, на месторождении Советское пирит, пирротин и высокопробное золото, а также твёрдые растворы Au-Ag сульфидов образуются при значительно более высоких температурах и фугитивностях серы. Полученные результаты свидетельствуют о возможном присутствии петровскаита и ютенбогаардтита в сульфидах железа месторождения Советское.

Дополнительным доказательством присутствия Au-Ag сульфидов может быть величина Au/Ag отношений в пирит-пирротин-содержащих рудах. Для многих золотосульфидных месторождений, самородное золото – это главный или доминирующий минерал золота и серебра. Это действительно может быть так, если величина массового соотношения Au/Ag в рудах равна или близка к соотношению Au/Ag в самородном золоте. Величина Au/Ag соотношений в высокопробном золоте 950-990‰ меняется от 19-100, в самородном золоте пробностью 500‰ – Au/Ag = 1, в самородном серебре пробностью 100 и 1‰ – Au/Ag = 0.1÷0.001. Если же соотношение Au/Ag в рудах меньше чем соотношение Au/Ag в самородном золоте или серебре, то это признак того, что присутствуют ещё другие минералы серебра – акантит, ютенбогаардтит, петровскаит, Ag сульфосоли, Au-Ag селениды (фишессерит, науманнит) и теллуриды (гёссит, штютцит, петцит) [Пальянова, 2008; Palyanova, 2008; Liang, Hoshino, 2015].

В случае невидимого золота величина массового соотношения Au/Ag в сульфидных рудах < 20 свидетельствует о частицах, в которых серебро преобладает над золотом. Это могут быть как самородные, так и сульфидные формы благородных металлов. Так, например, в ютенбогаардтите массовое соотношение Au/Ag соответствует 0.6, в петровскаите – 1.8. Для золото-сульфидных месторождений вкрапленных руд характерны высокие отношения Au/Ag до 10:1 и выше. Только при отношениях Au/Ag свыше 16.4 (в Au-Ag сульфидных твёрдых растворах с максимальным содержанием золота Au_{1.8}Ag_{0.2}S) можно однозначно утверждать об их отсутствии.

В табл. 2 приведены данные по содержанию золота и серебра в пирротинах и пиритах месторождения Советского, полученные с использованием метода ICP-MS, LA-ICP-MS и атомно-абсорбционного анализа. Значения отношений Au/Ag в пирротинах, рассчитанные по этим данным, варьируют от 2.4 до 0.002, а в пиритах – от 13 до 0.004. По результатам пробирного анализа в технологических пробах руд месторождений Советское благородные металлы присутствуют в количествах: Au 1,8 г/т, Ag 5,0 г/т, а Au/Ag соотношение составляет 0.36. Величина Au/Ag соотношений в пирротинах и пиритах, исследуемых золото-кварц-малосульфидных руд этого объекта, ниже величины Au/Ag соотношений в высокопробном золоте – 950-980‰ (≤ 19-50). Результаты LA-ICP-MS составов пирротинов и пиритов месторождения Советское показали отсутствие в составе микропримесей Те, Se, Sb, Bi, что также свидетельствует в пользу наиболее вероятного присутствия ультрамелких невидимых Au-Ag сульфидов. При отсутствии значительных количеств других элементов в рудах – селена, теллура, сурьмы, висмута и других элементов, образующих устойчивые соединения с серебром, наиболее вероятно присутствие сульфидов серебра и золота. В более ранних исследованиях [Петровская, 1954] отмечается присутствие в рудах самородного серебра и фрейбергита среди минералов поздних стадий рудообразования месторождения Советского.

Для большинства золото-сульфидных месторождений величина Au/Ag соотношений в рудах и сульфидах железа редко достигает 20-100, чаще всего 1-10 и меньше [Palyanova, 2008; Liang, Hoshino, 2015; Steadman, Large, 2016]. Это служит подтверждением присутствия сульфидных форм золота и серебра. По нашим прогнозам, для золото-сульфидных месторождений с низкими Au/Ag соотношениями в сульфидных упорных рудах возможно присутствие Au-Ag сульфидов. При чём акантит. ютенбогаардтит и(или) петровскаит могут быть в сульфидах железа как собственно золоторудных, так и колчеданных, медно-порфировых и медно-никелевых месторождений.

Выводы

Состав пирротина в разных минеральных ассоциациях северо-западного участка месторождения Советское по данным микрорентгеноспектрального анализа охватывает интервал концентраций железа от 46.6 до 46.94 ат.% и серы от 53.4 до 53.06 ат.%, что соответствует формульным единицам от Fe_{0.873±0.02}S до Fe_{0.885±0.02}S.

Образование пирротин-(пирит)-содержащих минеральных ассоциаций месторождения проходило на фоне снижения температуры от 489 до 382° С и фугитивности серы (log *f*S₂) от -4.63 до -7.95. интервал формирования образования Полученные данные для T лежат в пределах интервала температур образования кварца рудных жил (100-630°С), определенных термобарогеохимическими методами ранее [Томиленко, Гибшер, 2001].

В соответствии с диаграммой log $fS_2 - T$ в системе Fe-Ag-Au-S поле устойчивости Au-Ag твёрдых сульфидных растворов Ag_{2-y}Au_yS (0<y<1.8) совпадает с областью существования пирротинов, характеризующихся повышенным содержанием серы. Это позволяет предположить наличие нанодисперсных Au-Ag сульфидов – петровскаита, ютенбогаардтита или акантита в сульфидных рудах месторождения Советское.

Более низкие значения Au/Ag в пирите и пирротине по сравнению с Au/Ag в самородном золоте месторождения и отсутствие других халькогенов служат подтверждением наличия ультрамелких включений минералов серебра, наиболее вероятно, Au-Ag сульфидов.

В кварц-золото-сульфидных рудах месторождения Советское, также, как и на других месторождениях и рудопроявлениях, прогнозируется присутствие ультрамелких невидимых частиц Au-Ag сульфидов наряду с самородным золотом.

Благодарности:

Работа подготовлена в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки России (проект № 5.2352.2017/ПЧ), и государственного задания РАН (проекты 0330-2016-0001 и 0330-2018-0030).

Список литературы

Бортников Н.С., Прокофьев В.Ю., Раздолина Н.В. Генезис золото-кварцевого месторождения Чармитан (Узбекистан) // Геология рудных месторождений, 1996, т. 38 (3), с. 238 – 257.

Викентьев И.В. Невидимое и микроскопическое золото в пирите: методы исследования и новые данные для колчеданных руд Урала // Геология рудных месторождений, 2015, т. 57 (4), с. 267 – 298.

Волков А.В., Сидоров А.А. Невидимое золото // Вестник Российской Академии Наук, 2017, т. 87 (1), с. 40 – 49.

Годовиков А.А. Минералогия. Москва, Изд-во Недра, 1983, 328 с.

Гуревич В.М., Гавричев К.С., Осадчий Е.Г., Тюрин А.В., Рюмин М.А. Теплоемкость и термодинамические функции петровскаита (AgAuS) в области 0-583К и минеральные равновесия в системе Ag-Au-S // Геохимия, 2011, № 4, с. 442 – 448.

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.

Колонин Г.Р., Пальянова Г.А. Арсенопирит-содержащие минеральные ассоциации как индикаторы физико-химических условий гидротермального рудообразования // Геохимия, 1991, № 10, с. 1481 – 1492.

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

Пальянова Г.А. «Физико-химические особенности поведения золота и серебра в процессах гидротермального рудообразования» (ред. Борисенко А.С.). Новосибирск, Издво СО РАН, 2008, 221 с.

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

Пальянова Г.А., Савва Н.Е., Журавкова Т.В., Колова Е.Е. Минералы золота и серебра в пиритах малосульфидных руд месторождения Джульетта (северо-восток России) // Геология и геофизика, 2016, т. 57 (8), с.1486 – 1508.

Петровская Н.В. Золотое оруденение Енисейского кряжа и особенности процессов формирования золотых руд. Диссертация на соискание ученой степени доктора геологоминералогических наук. Москва, НИГРИЗОЛОТО (Министерство цветной металлургии), 1954, 586 с.

Петровская Н.В., Сафонов Ю.Г., Шер С.Д. Формации золоторудных месторождений. В кн.: Рудные формации эндогенных месторождений. Т.2. Формации эндогенных месторождений золота, колчеданов, свинца, цинка и ртути. Москва, Изд-во Наука, 1976, с. 3 – 110.

Рудные месторождения СССР. В 3-х т. Под ред. акад. В.И. Смирнова. Изд. 2-е перераб. и доп. Т. 3. Москва, Изд-во «Недра», 1978, 496 с.

Русинова О.В., Русинов В.Л., Абрамов С.С., Кузнецова С.В., Васюта Ю.В. Околорудные изменения пород и физико-химические условия формирования золотокварцевого месторождения Советское (Енисейский кряж, Россия) // Геология рудных месторождений, 1999, т. 41 (4) с. 308 – 328.

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

Сазонов А.М., Звягина Е.А., Кривопуцкая Л.М., Свердлова В.Г., Леонтьев С.И. Структурная и химическая неоднородность пирита Саралинского месторождения (Кузнецкий Алатау) // Геология и геофизика, 1992, № 8, с. 87 – 95.

Сазонов А.М., Онуфриенок В.В., Колмаков Ю.В., Некрасова Н.А. Пирротин золотосодержащих руд: состав, точечные дефекты, магнитные свойства, распределение золота // Журнал Сибирского федерального университета, серия техника и технологии, 2014, 6 (7), с. 717 – 737.

Сазонов А.М., Сараев В.А, Ананьев А.А. Сульфидно-кварцевые месторождения золота в метаморфических толщах Енисейского кряжа // Геология и геофизика, 1991, № 5, с. 28 – 37.

Сильянов С.А., Некрасова Н.А. Термобарогеохимия флюидных включений жильного кварца золоторудного месторождения Советское (Енисейский кряж) // Тезисы докладов пятой Российской молодежной научно-практической Школы с международным участием «Новое в познании процессов рудообразования» Москва ИГЕМ РАН, 2015, 298 с.

Скорняков П.И. Псевдоморфозы пирротина по пириту // Колыма, 1947, № 2, с. 26 – 29.

Томиленко А.А., Гибшер Н.А. Особенности состава флюида в рудных и безрудных зонах Советского кварц-золоторудного месторождения, Енисейский кряж (по данным изучения флюидных включений) // Геохимия, 2001, № 2, с. 167 – 177.

Тюкова Е.Э., Ворошин С.В. Состав и парагенезисы арсенопирита в месторождениях и вмещающих породах Верхне-Колымского региона (к интерпретации генезиса сульфидных ассоциаций). Магадан, Изд-во СВКНИИ ДВО РАН, 2007, 107 с.

Arnold R.G. Equilibrium relations between pyrrhotite and pyrite from 325° to 743°C // Economic Geology, 1962, Vol. 57, p. 72–90.

Arnold, R.G. Range in composition and structure of 82 natural terrestrial pyrrhotites // Canadian Mineralogist, 1967, № 9, p. 31–50.

Ballhaus C., Bockrath C., Wohlgemuth-Ueberwasser C., Laurenz V., Berndt J. Fractionation of the noble metals by physical processes // Contribution to Mineralogy and Petrology, 2006, Vol. 152, p. 667–684.

Barton Jr. P.B., Toulmin P., The electrum-tarnish method for the determination of the fugacity of sulfur in laboratory sulfide systems // Geochimica et Cosmochimica Acta, 1964, №28, p. 619–640.

Barton M.D., The Ag-Au-S system // Economic Geology, 1980, Vol. 75, p.303–316.

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

Boyle R.W. The geochemistry of silver and its deposits // Geology Survey of Canada. Bulleting, 1980, № 160, p. 183–190.

Chareev D.A., Voronin M.V., Osadchii E.G. Thermodynamic study of monoclinic pyrrhotite in equilibrium with pyrite in the Ag-Fe-S system by solid-state electrochemical cell technique // American Mineralogist, 2014, Vol. 99, № 10, p. 2031–2034.

Cocker, H.A., Mauk, J.L., Rabone, S.D.C. The origin of Ag-Au-S-Se minerals in adularia-sericite epithermal deposits: constraints from the Broken Hills deposit, Hauraki Goldfield, New Zealand // Mineralium Deposita, 2013, № 48, p. 249–266.

Craig J.R., Vokes F.M. The metamorphism of pyrite and pyritic ores: an overview // Mineralogical Magazine, 1993, Vol. 57, p. 3–18.

Gordon S.C. and McDonald A.M., A study of the composition, distribution, and genesis of pyrrhotite in the copper cliff offset, Sudbury, Ontario // Canadian Mineralogist, 2015, Vol. 53, p. 859–878.

Gronvold F., Stolen S. Thermodynamics of iron sulfides II/ Heat capacity and thermodynamic properties of FeS and Fe0.875S at temperatures from 298.15K to 1000K, Fe0.98S from 298.15K to 800K, and Fe0.89S from 298.15K to about 650K: thermodynamics of formation // Journal of Chemical Thermodynamics, 1992, Vol. 24, p.913–936.

Helgeson H.C., Delany J.M., Nesbitt H.W., Bird D.K. Summary and critique of the thermodynamic properties of rock-forming minerals // American Journal of Science, 1978, 278A, p.1-229.

Holland, H. D. Some applications of thermochemical data to problems of ore deposits; [Part] 2, Mineral assemblages and the composition of ore forming fluids // Economic Geology 1965, Vol. 60(6), p. 1101–1166.

Holland T.J.B., Powell R. An enlarged and updated internally consistent thermodynamic data set with uncertainties and correlations: the system K₂O-Na₂O-CaO-MgO-FeO-Fe₂O₃-Al₂O₃-TiO₂-SiO₂-C-H₂-O₂ // Journal of Metamorphic Geology, 1990, Vol. 8, p.89–124.

Ishikawa K., Isonaga T., Wakita S., Suzuki Y. Structure and electrical properties of Au₂S // Solid state ionics, 1995, Vol. 79, p. 60–66.

Johnson, J.W., Oelkers, E.H., Helgeson, H.C. SUPCRT92: software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of mineral, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bars and 0 to 1000 °C // Comput. Geosci., 1992, Vol. 18, p. 899–947.

Knacke O., Kubaschewski O., Hesselmann K. Thermochemical Properties of Inorganic Substances, Springer-Verlag, Heidelberg, 1991, 861 p.

Kretschmar, U., Scott, S.D. Phase relations involving arsenopyrite in the system Fe–As–S and their application // Canadian Mineralogist, 1976, Vol. 14, p.364–386.

Lambert J.M., Simkovich J.R., Walker P.L., The kinetics and mechanism of the pyrite-topyrrhotite transformation // Metallurgical and Materials Transactions B 29B, 1998, p. 385–396.

Large R.R., Bull S.W., Maslennikov V.V. A carbonaceous sedimentary source-rock model for carlin-type and orogenic gold deposits // Economic Geology, 2011, Vol. 106, p. 331–358.

Lennie A.R., Vaughan D.J. Spectroscopic studies of iron sulfide formation and phase relations at low temperatures // Mineral Spectroscopy; Special Publication No.5, 1996, p.117–131.

Liang Y., Hoshino K., Thermodynamic calculations of AuxAg1-x - fluid equilibria and their applications for ore-forming conditions // Applied Geochemistry, 2015, № 52, p. 109–117.

Majzlan, J. Ore mineralization at the Rabenstein occurrence near Banska Hodrusa, Slovakia // Mineralia Slovaca, 2009, № 41, p. 45–54.

Morrison G.W., Rose W.J., Jareith S. Geological and geochemical controls on the silver content (fineness) of gold in gold-silver deposits // Ore Geology Reviews, 1991, Vol. 6, p. 333–364.

Osadchii E.G., Chareev D.A. Thermodynamic studies of pyrrhotite–pyrite equilibria in the Ag–Fe–S system by solid-state galvanic cell technique at 518–723 K and total pressure of 1 atm // Geochimica et Cosmochimica Acta, 2006, Vol.70, p.5617–5633.

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 // American Mineralogist, 2004, Vol. 89, № 10, p. 1405–1410.

Pal'yanova G. Physicochemical modeling of the coupled behavior of gold and silver in hydrothermal processes: gold fineness, Au/Ag ratios and their possible implications // Chemical Geology, 2008, Vol.255, p. 399–413.

Palyanova G., Karmanov N., Savva N. Sulfidation of native gold // American Mineralogist, 2014, Vol. 99, Issue 5-6, p. 1095–1103.

Paton C., Hellstrom J., Paul B., Woodhead J., Hergt J. Iolite: Freeware for the visualisation and processing of mass spectrometric data // Journal of Analytical Atomic Spectroscopy, 2011, Vol. 26, p. 2508–2518.

Robie R.A., Hemingway B.S. Thermodynamic properties of minerals and related substancies of 298.15 K and 1 bar pressure and at higher temperatures, U.S. Geological Survey Bulletin, 2113, Washington, Goverment Printing Office, 1995, 461 p.

Rottier B., Kouzmanov K., Wälle M., Bendezú R., Fontboté L. Sulfide Replacement Processes Revealed by Textural and LA-ICP-MS Trace Element Analyses: Example from the Early Mineralization Stages at Cerro de Pasco, Peru // Economic Geology, 2016, Vol. 111, p. 1347–1367.

Sack R.O, Ebel D.S Thermochemistry of Sulfide Mineral Solutions // Reviews in Mineralogy & Geochemistry 2006, Vol. 61, p. 265–364.

Scott, S.D. Application of the sphalerite geobarometer to regionally metamorphosed terrains // American Mineralogist, 1976, Vol. 61, p. 661–670.

Shi, P. Fluid fugacities and phase equilibria in the Fe–Si–O–H–S system // American Mineralogist, 1992, Vol. 77, p. 1050–1066.

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 // Geochimica et Cosmochimica Acta, 1997, Vol. 61, p. 907–950.

Simon G., Essene E.J. Phase relations among selenides, sulfides, tellurides, and oxides; I, Thermodynamic properties and calculated equilibria // Economic Geology, 1996, Vol. 91, № 7, p. 1183–1208.

Steadman J.A., Large R.R. Synsedimentary, Diagenetic, and Metamorphic Pyrite, Pyrrhotite, and Marcasite at the Homestake BIF-Hosted Gold Deposit, South Dakota, USA: Insights on Au-As Ore Genesis from Textural and LA-ICP-MS Trace Element Studies // Economic Geology, 2016, Vol. 111, p. 1731–1752.

Tagirov B.R., Baranova N.N., Zotov A.V. et al. Experimental determination of the stabilities of $Au_2S(cr)$ at 25°C and $Au(HS)_2$ at 25-250°C // Geochimica et Cosmochimica Acta, 2006, Vol. 70, No 14, p. 3689–3701.

Taylor, L.A. The system Ag-Fe-S: Phase equilibria and mineral assemblages. Mineralum Deposita, 1970, Vol. 5, p. 41–58.

Toulmin P., Barton P.B. Jr., A thermodynamic study of pyrite and pyrrhotite // Geochimica et Cosmochimica Acta, 1964, Vol. 28, p. 641–671.

Waldner P., Pelton A.D. Thermodynamic modeling of the Fe-S system // Journal of phase equilibria and diffusion, 2005, Vol. 26, № 1, p. 23–38. (http://thermoddem.brgm.fr/data/espece.php?espece=m&i=227#fiche)

Wang H., Pring A., Wu F., Chen G., Jiang J. ¶, Xia F., Zhang J., Ngothai Y. and O'Neill B. Effect of cation vacancy and crystal superstructure on thermodynamics of iron monosulfides // Journal of Sulfur Chemistry, 2006, Vol. 27, № 3, p. 271–282.

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

Подрисуночные подписи

Рис. 1. Геолого-географическое положение месторождения Советское.

Рис. 2. Макрофотографии образцов руд: а – обр. 2-1/28, молочно-белый кварц с реликтами сланца, пиритом и самородным золотом в трещинах; в – обр. 2-22 - брекчированный кварц со сливным пирит-пирротиновым агрегатом (с побежалостью) в цементе; в – обр. 2-20 - сливной пирит-пирротиновый агрегат с обломками кварца.

Рис. 3. Зональное распределение в рудах ранних и поздних сульфидов: а – пирит-I, б – пирротин, в – сфалерит-халькопиритовый агрегат, г – анкерит, д – пирит-II. Зарисовка рудного агрегата под микроскопом выполнена А.С. Котельниковым.

Рис. 4. Оптическое (а) и СЭМ (б) фото высокопробного золота (Au, пробность 950‰) с включениями гексагонального пирротина (Po, состав Fe_{0.873-0.881}S).

Рис. 5. Оптические фото (а,б): а - высокопробное золото (Au, пробность 950‰) с включениями пирита (Ру) и гексагонального пирротина (Ро, Fe_{0.873-0.874}S). б – увеличенный фрагмент рис. а, отмеченный черным контуром.

Рис. 6. СЭМ фото пирита (Ру) с включениями пирротина (Ро, Fe_{0.878-0.885}S) и галенита.

Рис. 7. СЭМ фото пирита (Ру) с включениями пирротина (Ро, Fe_{0.878-0.885}S), самородного золота (Аu, пробность 950 ‰) и галенита (Ga).

Рис. 8. СЭМ фото пирротинов в ассоциации с арсенопиритом, галенитом, пиритом и сидеритом:

а - включения пирротина (Po, Fe $_{0.873-0.875}$ S), рутила и кварца в арсенопирите, б – пирротин (Po, Fe $_{0.874-0.878}$ S) с включениями арсенопирита, галенита и прожилками сидерита, в – пирротин (Po, Fe $_{0.875-0.876}$ S) в срастании с пиритом и сидеритом.

Рис. 9. Спектры содержания элементов в пирите 2-й минеральной ассоциации, полученные с помощью LA-ICP-MS. Расположение профиля зондирования представлено на рис.7а. Вертикальная ось – количество импульсов соответствующего элемента в секунду, горизонтальная ось – развертка времени.

Рис. 10. Фазовая диаграмма системы Fe-S и рассчитанные температуры для разных минеральных ассоциаций с пирротином разного состава и(или) пиритом, типичных для месторождения Советское.

Ассоциации, в порядке их образования:1-Asp+Po; 2-Au₍₉₅₀₎+Po+Py; 3-Po+Asp+Ga+Sid; 4-Py+Po+Sid; 5-Py+Po+Ga+Au.

Рис. 11. Диаграмма зависимости фугитивности серы от температуры для системы Fe-Au-Ag-S и результаты оценки log *f*S₂ и T для разных минеральных ассоциаций с пирротином месторождения Советское.

N⁰	Mac.%		Мас.% Ат.%				T °C	$Log fS_2$	N4	N⁰	
образца	S	Fe	Σ	S	Fe	Fe _{1-x} S	resy	I, ¹ C	(1*/2*)	минеральная ассоциация	м.а
			Мик	ровклю	чения п	ирротина в са	амородном зо	л оте, пир и	те и арсенопи	рите	
2-1/28	39.27	59.71	98.98	53.39	46.61	Fe _{0.873} S	FeS _{1.145}	485.9	-4.71/-4.71	Ару+Ро+Rut+Qz (рис.8а)	1
2-1/28	39.02	59.5	98.52	53.32	46.67	Fe _{0.875} S	$FeS_{1.142}$	465.4	-5.21/-5.28	Включения пирротина, рутила и	
										кварца в арсенопирите	
						Fe _{0.873-0.875} S	FeS _{1.145-1.142}	486-465	-4.71 ÷ -5.28	Apy+Po+Rut+Qz	1
2-1/28	39.77	60.69	100.46	53.3	46.7	Fe _{0.876} S	$FeS_{1.141}$	457.4	-5.42/-5.51	Аи (950)+Ро (рис.4)	2a
2-1/28	39.46	60.59	100.05	53.15	46.85	$Fe_{0.881}S$	$FeS_{1.134}$	410.1	-6.73/-6.98	Включения пирротина в	
										самородном золоте	
2-1/28	39.68	60.33	100.01	53.4	46.6	Fe _{0.873} S	$FeS_{1.146}$	489.1	-4.64/-4.63	Аu(950)+Ро+ Ру (рис.5)	2б
2-1/28	39.44	60.08	99.52	53.35	46.65	Fe _{0.874} S	$FeS_{1.144}$	473.2	-5.02/-5.06	Включения пирротина и пирита	
										в самородном золоте	
						Fe _{0.873-0.881} S	FeS _{1.146-1.134}	489-410	-4.63 ÷ -6.98	Au(950)+Po+ Py	2
2-1/28	39.46	60.42	99.88	53.22	46.78	Fe _{0.878} S	FeS _{1.138}	432.1	-6.09/-6.27	Ру+ Ро+Ga+Au (рис.6,7)	5
2-1/28	39.11	60.28	99.39	53.06	46.94	Fe _{0.885} S	FeS _{1.130}	381.9	-7.60/-7.95	Включения пирротина, галенита	
										и самородного золота в пирите	
						Fe _{0.878-0.885} S	FeS _{1.138-1.130}	432-382	-6.27 ÷ -7.95	Py+ Po+Ga+Au	5
		Кр	упные зёр	она пирр	отина в	срастании с	арсенопирит	ом, галени	том, пиритом	и сидеритом	
2-22_4	38.75	58.99	97.74*	53.37	46.63	Fe _{0.874} S	$FeS_{1.144}$	479.0	-4.88/-4.90	Ро+Ару+Ga+Sid (рис.8б)	3
2-22_3	38.70	59.18	97.88*	53.25	46.75	$Fe_{0.878}S$	$FeS_{1.139}$	442.8	-5.80/-5.94	Пирротин с включениями	
										арсенопирита и галенита (в	
						срастании		срастании с сидеритом)			
						Fe _{0.874-0.878} S	FeS _{1.144-1.139}	479-443	-4.88 ÷ -5.94	Po+Apy+Ga+Sid	3
2-20	38.89	59.3	98.19*	53.32	46.68	$Fe_{0.875}S$	$\mathrm{FeS}_{1.142}$	464.8	-5.23/-5.30	Ру+Ро+Sid (рис.8в)	4
2-22-6	38.61	58.94	97.55*	53.30	46.70	$Fe_{0.876}S$	$\operatorname{FeS}_{1.141}$	457.4	-5.42/-5.51	Пирротин в срастании с	
										пиритом и сидеритом	
						Fe _{0.875-0.876} S	FeS _{1.142-1.141}	465-457	-5.23 ÷ -5.51	Py+Po+Sid	4

Табл. 1. Состав пирротина и его минеральные ассоциации месторождения Советское, оценочные значения температуры кристаллизации и фугитивностей серы.

Примечание: * Анализы выполнены в ЦКП "Аналитический центр геохимии природных систем", ТГУ, г. Томск (аналитик Е.В. Корбовяк), остальные - данные (ИГМ СО РАН, аналитик Карманов Н.С.).

1* Toulmin, Barton, 1964; 2* Osadchii, Chareev, 2006.

Non	ролдсния	Muuopa			Δ11/Δ
	№ лаб	л	Au, ppm	Ag, ppm	σ
	Атс	омно-абсор	биионный а	анализ	8
1	103-1	Po	0.049	0.77	0.064
2	104	Ро	0.025	0.46	0.054
3	106	Ро	0.014	0.72	0.019
4	376	Ро	2.460	1.03	2.388
5	427	Ро	0.002	1.26	0.002
6	464	Ро	0.003	1.43	0.002
7	467	Ро	0.022	0.04	0.550
8	597	Ро	0.003	1.80	0.002
9	665	Ро	0.077	0.28	0.275
10	720	Ро	0.004	0.53	0.008
11	3010	Ро	0.019	0.72	0.026
12	3030	Ро	0.019	1.06	0.018
13	3044	Ро	0.026	2.26	0.012
14	3045	Ро	0.013	2.00	0.007
15	117	Ру	1.810	5.95	0.304
16	378	Py	5.580	1.14	4.895
17	413	Ру	37.200	13.73	2.709
18	419	Ру	1.210	1.26	0.960
19	467	Ру	0.190	0.11	1.727
20	467	Ру	0.050	0.83	0.060
21	497	Ру	6.150	2.86	2.150
22	533	Ру	0.180	0.17	1.059
23	598	Ру	0.790	0.57	1.386
24	599	Ру	0.093	0.34	0.274
25	616	Ру	0.510	0.57	0.895
26	624	Ру	7.280	7.44	0.978
27	629	Ру	12.800	4.58	2.795
28	637	Ру	1.020	5.15	0.198
29	657	Ру	8.180	3.43	2.385
30	664	Ру	16.680	56.62	0.295
		IC	P-MS	0 = 0	-
31	2-22	Po	0.402	3.76	0.107
32	2-20	Po	6.102	4.88	1.250
33	1-1/3	Py	0.264	66.29	0.004
34	2-27	Ру	0.150	0.43	0.345
35	2-27(1)	Ру	1.870	0.14	13.02 3
36	2-22	Ру	1.471	0.51	2.857
37	2-20	Ру	0.224	2.81	0.080
		LA-J	ICP-MS		
38	23	Po-5	0.020	0.06	0.333
39	23	Po-5	н.п.	0.410	-
40	2-1-28	Py-2	0.110	н.п.	-
41	2-1-28	Py-2	0.4	н.п.	-

Табл. 2. Содержание Au, Ag и Au/Ag соотношения в пирите и пирротине Советского месторождения.

41	ASP	Py _{Au} -2	2.780	0.690	4.029
42	ASP	Py _{Au} -2	2.600	0.270	9.630
43	ASP	Py _{Au} -2	7.640	0.560	13.64 3
44	23	Py-5	н.п.	0.130	-

			Истонник						
	25	100	200	300	400	500	600	700	ИСТОЧНИК
$S_{2(g)}$	18.953	14.794	9.059	3.147	-2.915	-9.106	-15.409	-21.813	Johnson et al., 1992
$S^{0}_{(s)}$	0	-0.619	-1.593	-2.732	-4.015	-5.429	-6.963	-8.609	Shock et al., 1997
$Ag^{0}{}_{(s)}$	0	-0.816	-2.046	-3.407	-4.881	-6.452	-8.11	-9.848	Helgeson et al, 1978
Ag _{0.75} Au _{0.25}	-1.172	-2.184	-3.943	-6.069	-8.497	-11.187	-14.111	-17.253	Пальянова, 2008
Ag _{0.5} Au _{0.5}	-1.42	-2.331	-3.639	-5.065	-6.621	-8.318	-10.167	-12.18	Пальянова, 2008
$Ag_{0.25}Au_{0.75}$	-1.036	-1.815	-2.608	-3.255	-3.848	-4.454	-5.123	-5.899	Пальянова, 2008
Au ⁰ (s)	0	-0.939	-2.423	-4.120	-5.993	-8.016	-10.168	-12.436	Robie, Hemingway, 1995
Fe ⁰ (s)	0	-0.536	-1.391	-2.379	-3.483	-4.691	-5.994	-7.385	Holland, Powell, 1990
Ag_2S	-9.426	-12.160	-16.247	-20.752	-25.606	-30.756	-36.166	-41.804	Knacke et al., 1991
AgAuS	-6.592	-9.039	-12.702	-16.734	(-21.069)	(-25.662)	(-30.479)	(-35.459)	Tagirov et al., 2006
Ag ₃ AuS ₂	-16.585	-21.804	-29.611	(-38.195)	(-47.421)	(-57.191)	(-67.436)	(-78.101)	Tagirov et al., 2006
\mathbf{FeS}_2	-38.139	-39.221	-41.038	-43.218	-45.707	-48.467	-51.466	-54.681	Waldner, Pelton, 2005
FeS	-23.731	-25.079	-27.243	-30.025	-33.663	-38.367	-44.306	-51.620	Waldner, Pelton, 2005
Fe_7S_8	-215.196	-224.207	-237.000	-250.511	-	-	-	-	Waldner, Pelton, 2005
$Fe_{11}S_{12}$	-328.212	-342.199	-362.040	-382.980	-	-	-	-	Waldner, Pelton, 2005
$Fe_{10}S_{11}$	-299.974	-312.808	-331.007	350.210	-	-	-	-	Waldner, Pelton, 2005
Fe ₉ S ₁₀	-271.659	-283.192	-299.510	-	-	-	-	-	Waldner, Pelton, 2005

Табл. 3. Свободные энергии Гиббса (*G*_{*T*}, ккал/моль) фаз системы Fe-Ag-Au-S при температурах 25-700°С, используемые в расчетах.

Примечание: Данные в скобках - экстраполяция т.д. данных.

	Vaanua naavuur		Log К при различных Т (°С)									
	уравнения реакции	25	100	200	300	400	500	600	700	LUG 7 52		
$Ag^{0}_{(s)}, Au^{0}_{(s)}, S^{0}_{(s,l)}, Ag_{2}S, Ag_{3}AuS_{2}, AgAuS$												
S ⁰ _(s,l) / S _{2 (g)}	$2S^{0}_{(s,l)} = S_{2(g)}$	-13.897	-9.392	-5.657	-3.284	-1.661	-0.495	0.371	1.032	log K1		
$Ag^{0}_{(s)} / Ag_{2}S$	$4Ag^{0}_{(s)}+S_{2(g)}=2Ag_{2}S$	27.721	21.002	15.415	11.830	9.342	7.519	6.128	5.031	-log K ₂		
Ag _{0.75} Au _{0.25} /	$4Ag_{0.75}Au_{0.25}+S_{2(g)}=Ag_{3}AuS_{2}$	22.621	16.322	10.578	(6.508)	(3.415)	(0.943)	(-1.105)	(-2.857)	-log K ₃		
Ag ₃ AuS ₂												
Ag _{0.5} Au _{0.5} / AgAuS	$2Ag_{0.5}Au_{0.5}+0.5S_{2(g)}=AgAuS$	9.700	6.897	4.598	3.118	(2.068)	(1.264)	(0.611)	(0.043)	-2log K ₄		

Табл. 4. Уравнения реакций, константы равновесия и фугитивности серы при температурах 25-700°С в системе Ag-Au-S

Примечание: Данные в скобках - экстраполяция т.д. данных.

	V		Log К при различных Т (°С)								
	уравнения реакции	25	100	200	300	400	500	600	700	L0g 7 52	
FeS / Fe	$2FeS=2Fe+S_{2(g)}$	-48.700	-37.422	-28.070	-22.285	-18.651	-16.465	-15.322	-14.969	log K	
FeS ₂ /FeS	$2\text{FeS}_2 = 2\text{FeS} + S_{2(g)}$				-11.262	-6.874	-3.136	-0.272	3.524	log K	
FeS ₂ /Fe ₇ S ₈	$7 \text{FeS}_2 = \text{Fe}_7 \text{S}_8 + 3 \text{S}_{2(g)}$	-103.073	-73.867	-49.155	-32.870	-	-	-	-	¹∕₃log K	
Fe ₇ S ₈ / Fe ₉ S ₁₀	$9Fe_7S_8 = 7Fe_9S_{10} + S_{2(g)}$	-36.070	-26.760	-20.066	-	-	-	-	-	log K	
Fe ₉ S ₁₀ / Fe ₁₀ S ₁₁	$10 Fe_9 S_{10} = 9 Fe_{10} S_{11} + 0.5 S_{2(g)}$	-38.570	-28.172	-19.002	-	-	-	-	-	2log K	
$Fe_{10}S_{11}/Fe_{11}S_{12}$	$11Fe_{10}S_{11} = 10Fe_{11}S_{12} + 0.5S_{2(g)}$	-39.699	-30.808	-23.289	-18.368	-	-	-	-	2log K	
Fe ₁₁ S ₁₂ /FeS	$Fe_{11}S_{12}=11FeS+0.5S_{2(g)}$	-42.892	-35.716	-22.465	-13.197	-	-	-	-	2log K	

Табл. 5. Уравнения реакций в системе Fe-S, константы равновесия и фугитивности серы при температурах 25-700°С

Примечание: Значения констант реакций, выделенные *курсивом*, рассчитаны с использованием термодинамических данных из [Waldner, Pelton, 2005] и на рисунке 11 отображены в низкотемпературной области. В области высоких температур (>300°C) состав пирротина представлен как функция температуры и летучести серы, используя уравнение из [Toulmin, Barton, 1964].



Рисунок 1



Рисунок 2



Рисунок 3



Рисунок 4



Рисунок 5



Рисунок 6



Рисунок 7



Рисунок 8





