

УДК 553.441:553.499

“НЕВИДИМОЕ” ЗОЛОТО И ДРУГИЕ ЭЛЕМЕНТЫ-ПРИМЕСИ В ПИРИТЕ И АРСЕНОПИРИТЕ ВКРАПЛЕННЫХ РУД МЕСТОРОЖДЕНИЯ КЮЧУС (РЕСПУБЛИКА САХА-ЯКУТИЯ)

© 2022 г. Н. В. Сидорова^а, *, А. В. Волков^а, **, Е. В. Ковальчук^а,
Е. А. Минервина^а, Л. А. Левицкая^а

^аИнститут геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН,
Старомонетный пер., 35, Москва, Ж-17, 119017 Россия

*e-mail: nsidorova989@mail.ru

**e-mail: tma2105@mail.ru

Поступила в редакцию 23.06.2021 г.

После доработки 16.11.2021 г.

Принята к публикации 18.11.2021 г.

Впервые для Au–As–Sb–Hg-месторождения Кючус методами РСМА и ЛА-ИСП-МС получены данные о вариациях содержаний и зональном распределении золота и других элементов-примесей в золотоносных сульфидах вкрапленных руд. В пирите обнаружено два типа зональности: 1) зональность с обедненной примесями центральной зоной с As (1.5–1.9 мас. %) и Au (~до 5 г/т), обогащенной примесями промежуточной зоной (As до 5.4 мас. %) и внешней каймой с содержанием As около 3 мас. % и Au (ЛА-ИСП-МС 20–30 г/т; РСМА 0.03 мас. %); 2) зональность с обогащенными мышьяком (до 7 мас. %) центральными зонами и ярко выраженными обедненными мышьяком (3.6–5.8 мас. %) каймами с содержанием Au до 310 г/т (РСМА). Арсенопирит также имеет зональное строение с обогащенной Sb центральной зоной, к краям кристаллов увеличивается количество As и Au. Для арсенопирита по сравнению с пиритом характерны повышенные содержания Co, Ni, Ag, Sb, Au, Hg и пониженные – Cu. По данным РСМА, содержание Au в арсенопирите достигает 0.2 мас. %, в пирите – 0.03 мас. %. В арсенопирите максимальные концентрации золота приурочены к краям кристаллов. В пирите максимальные концентрации Au в краевых каймах и в ситовидно-ячеистых областях зерен. Для обоих сульфидов не выявлено значимой корреляционной зависимости золота с другими элементами.

Ключевые слова: Северная Якутия, месторождение Кючус, пирит, арсенопирит, “невидимое” золото, рентгеноспектральный анализ, ЛА-ИСП-МС

DOI: 10.31857/S0016777022040062

ВВЕДЕНИЕ

Проблема “невидимого” золота в месторождениях имеет большое научное и практическое значение (Cabri et al., 1989; Cathelineau et al., 1989; Chryssoulis, Cabri, 1990; Genkin et al., 1998). Изучение природы и форм нахождения золота позволяет выяснить условия образования руд, помогает в создании научных основ технологии их переработки. Для золото-сурьмяных (ртутно-вольфрам-сурьмяных) месторождений с золото-сульфидными вкрапленными рудами в углеродисто-терригенных толщах (Олимпиадинское, Ведуга (Енисейский Кряж), Майское (Чукотка), Сарылах, Сентачан (Якутия), Суздальское (Казахстан) и др.) характерно присутствие тонкого золота в пирите и арсенопирите, которое в общем балансе руд составляет значительную часть (Волков, Сидоров, 2017). При этом основным концентратором так называемого

“невидимого” (не определяемого современными методами оптической и электронной микроскопии) золота на этих месторождениях является арсенопирит, зачастую игольчатого габитуса (Генкин и др., 1994; Волков и др., 2007; Ковалев и др., 2012). На крупных золото-сурьмяных месторождениях в терригенных отложениях Адыча-Тарынской зоны Сарылах и Сентачан концентрации золота (г/т) в пирите достигают 236 и 470 соответственно, а в арсенопирите – 495 и 1000 (Genkin et al., 1998, Бортников и др., 2010). В арсенопирите из месторождения Сентачан методом рентгеновской спектроскопии поглощения (XANES) установлена химически связанная форма золота (Cabri et al., 2000). Кючусское месторождение, относящееся к золото-сульфидному вкрапленному типу, локализовано в зоне Янского разлома (северное продолжение Адыча-Тарынской зоны) в терригенных толщах триасового возраста (Новожилов, Гаври-

лов, 1999). Ранее золотоносность пирита и арсенопирита Кючус была оценена методом нейтронно-активационного анализа (Берзон и др., 1999), а с помощью химического и ионно-плазменного травления с дальнейшим изучением поверхности сульфидов сканирующим туннельным микроскопом выявлено положение тонких частиц золота в сульфидах (Moskvitina et al., 2019). В настоящей работе приводятся результаты исследования пирита и арсенопирита вкрапленных и полосчатых сульфидных руд без видимого золота месторождения Кючус методами РСМА и ЛА-ИСП-МС.

ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ И МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ РУД МЕСТОРОЖДЕНИЯ КЮЧУС

Месторождение Кючус находится на севере Верхоянского района Республики Саха (Якутия) за Полярным кругом, в нижнем течении р. Кючус – левого притока р. Яна (фиг. 1, врезка). Месторождение открыто в 1963 г. Центральной поисково-съёмочной экспедицией Якутского территориального геологического управления при проведении государственной геологической съёмки масштаба 1 : 200 000. Месторождение Кючус – один из крупнейших золоторудных объектов Республики Саха (Якутия). Запасы месторождения по сумме категорий ($C_1 + C_2$) – 175.2 т, прогнозные ресурсы ($P_1 + P_2$) – 51.1 т.

Геологическое строение

Месторождение расположено в Верхояно-Чукотской складчатой области на юго-восточном фланге Куларского складчато-глыбового поднятия в зоне его сочленения с Полоусненским синклиниорием в пределах Янского глубинного разлома (Берзон и др., 1999). Рудное поле располагается в области развития интенсивных линейных складок и сложено терригенными образованиями ладинского яруса среднего триаса мощностью 1400 м, которые составляют среднюю часть верхоянского терригенного комплекса (фиг. 1). Нижняя верхне-пермско-среднетриасовая часть комплекса, имеющая мощность 4–6 км, обнажена западнее в ядре Куларского антиклинория. Верхняя, вехнетриасово-нижнемеловая часть комплекса, имеющая мощность 8–10 км, обнажена восточнее в Полоустном синклинории. Отложения верхоянского комплекса несогласно подстилаются нижнепалеозойскими и девонско-нижнепермскими карбонатно-эвапоритовыми толщами, мощность которых оценивается в 3–4 км (Берзон и др., 1999). Литологический состав разреза крайне неконтрастный (алевролиты, аргиллиты, песчаники). Вмещающие руду породы имеют моноклинальное восточное падение. Важная геолого-структурная особенность месторождения – отсутствие магматических пород.

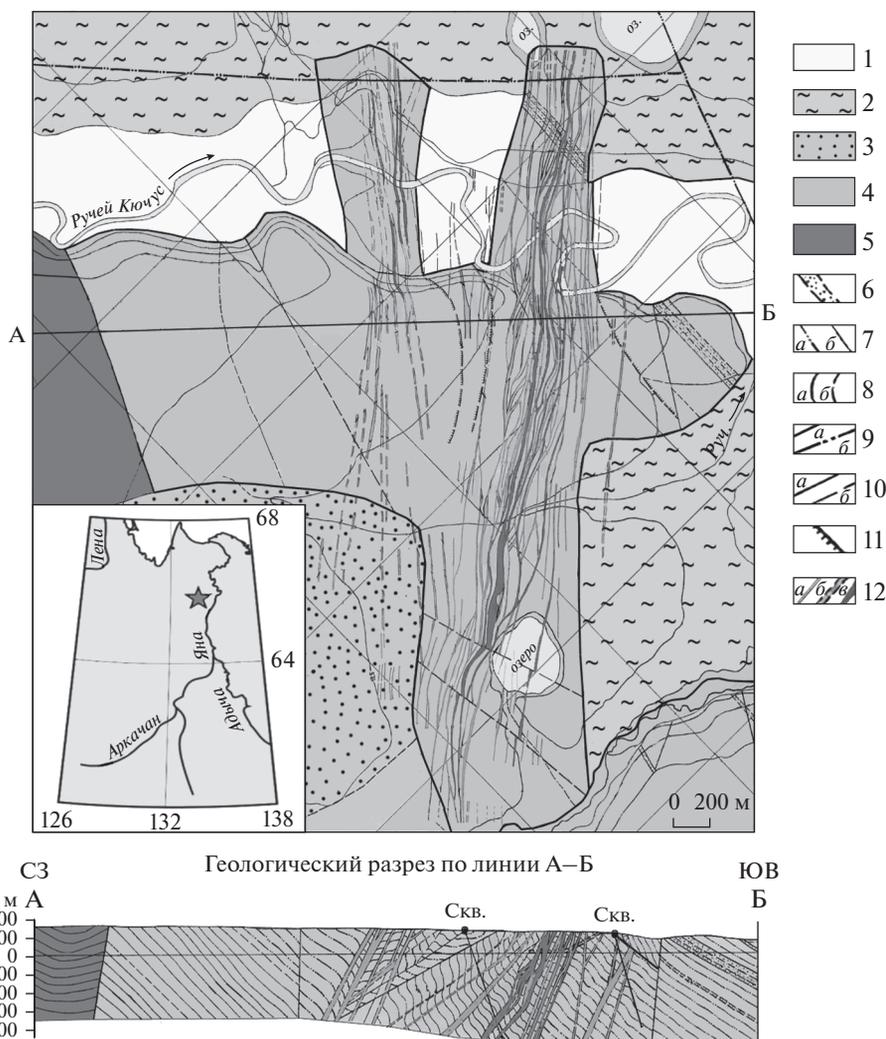
Кючусское рудное поле представляет собой ромбовидный блок флишоидных терригенных пород размером 6 × 6 км, ограниченный двумя швами трансформного разлома СВ простирания и двумя зонами расланцевания СЗ ориентировки (фиг. 1). Осадочные породы в пределах месторождения изогнуты в субмеридиональную антиклинальную складку (Коньшев, 1995).

Рудное поле имеет сложное блочно-клавишное строение. Оно густо испещрено субширотными, субмеридиональными, СВ и СЗ нарушениями более низких порядков, чем ограничивающие поле разрывы (фиг. 1). Рудовмещающие зоны падают на СЗ под углами 55°–75° и в направлении с СВ на ЮЗ на протяжении 2.2 км переходят из восточного крыла антиклинали в ее пришарнирную часть, а затем – в западное крыло. Рудные тела локализованы в СВ разрывных структурах, ориентированных под углами 35°–55° к простиранию пород. Выклинивание рудной минерализации на СВ фланге обусловлено крутым (более 70°) залеганием пород восточного крыла антиклинали. В центральной пришарнирной части антиклинали, где породы выположены до углов 15°–60°, минерализованные зоны несут концентрированные руды (Коньшев, 1995).

Рудные тела месторождения Кючус представляют собой зоны дробления, брекчирования и расланцевания с вкрапленной золото-мышьяковистой минерализацией. Всего разведано 13 рудных тел, из которых на рудное тело №1 приходится 70% запасов. Размеры основных рудных тел: протяженность по простиранию – 300–3500 м, протяженность по падению – 150–160 м (на глубину не оконтурены), мощность – 1.1–4.5 м; падение крутое (70°–80°); ожидаемая глубина развития руд от поверхности – 1000 м и более (фиг. 1). Содержание основного компонента (в среднем): золото – 8.5 г/т; попутных компонентов: серебро – 1.5 г/т; мышьяк – 1.7%; сурьма – 0.5%; ртуть – 0.024%.

Текстуры руд

Характерны вкрапленные, полосчатые и жильные типы руд. Вкрапленные руды представлены брекчированными тонкослоистыми алевролитами и песчаниками, несущими сульфидную, преимущественно арсенопирит-пиритовую вкрапленность. Полосчатую текстуру руды приобретают за счет неравномерной послойной и межслоевой концентрации сульфидов. Важно отметить, что прослой песчаников несут более густую сульфидную вкрапленность, чем слои алевролитового состава. Прослой углеродистых аргиллитов чаще всего совсем безрудные. В них, в отличие от первично пористых алевропесчаников, слабо проявлены процессы метасоматического окварцевания и



Фиг. 1. Геологическая карта месторождения Ключус (по материалам Янской ГРЭ с упрощениями). На врезке показано географическое местоположение месторождения. 1–3 – четвертичные отложения: 1 – аллювиальные галечники, супеси, суглинки; 2 – зырянско-каргинский горизонт: аллювиальные галечники, супеси, суглинки, 3 – полигенные аллювиально-делювиальные и солифлюкционные отложения; 4, 5 – средний триас: 4 – ладинский ярус, переслаивание известковистых алевролитов с пластами песчаников; 5 – анизийский ярус: известковистые алевролиты и аргиллиты с редкими пластами песчаников; 6 – горизонты песчаников; 7 – структурные линии (только на разрезе): *a* – алевропесчаниковые толщи, *b* – алевролитовые толщи; 8 – границы между разновозрастными породами: *a* – достоверные, *b* – предполагаемые; 9 – главные разломы: *a* – установленные, *b* – предполагаемые; 10 – второстепенные разломы: *a* – установленные, *b* – предполагаемые; 11 – надвиги; 12 – минерализованные зоны (*a*), рудные тела (*b*, *в*): *b* – предполагаемые, *в* – установленные.

карбонатизации, сопровождавших становление вкрапленных руд.

Жильные руды представлены карбонат-кварцевыми четковидными жилами, линзами и прожилками, залегают в центральных частях зон дробления (стержневые жилы), в оконтуривающих, диагональных, а также разнонаправленных межбужинных швах рудовмещающих тектонических зон.

Минеральный состав руд

Главные рудные минералы на месторождении – арсенопирит, пирит, антимонит, самородное золо-

то, киноварь, реальгар; второстепенные – блеклые руды, метациннобарит, сфалерит, аурипигмент, халькопирит; редкие – пирротин, марказит, халькостибит, самородная ртуть, бертьерит. На месторождении выделяются четыре основных последовательно сформировавшихся минеральных ассоциации (Берзон и др., 1999): 1) пирит-арсенопиритовая; 2) антимонит-кварцевая; 3) киноварно-метациннабарит-каолининовая и 4) карбонатная (послепродуктивная). Первые три ассоциации являются золотоносными, при этом для первой характерно тонкодисперсное золото, в остальных случаях – видимое самородное золото.

Руды Ключуса относятся к типу “труднообогащаемых” и технологически “упорных” (Берзон и др., 1999). Это обусловлено присутствием в их составе мышьяка, органического углерода, ртути и субмикроскопической вкрапленностью основной массы золота в сульфидах и сульфоарсенидах железа, которые, в свою очередь, тонко диспергированы во вмещающих породах (≤ 0.1 мм). Верхняя часть рудных тел на глубину 40–80 м представлена окисленными рудами, нижняя – смешанными и первичными. Основное золото связано с арсенопиритом – 40–1000 г/т, пиритом – около 40 г/т и антимонитом – 20–25 г/т, а также реальгаром и аурипигментом – до 2 г/т. Киноварью обогащены верхние части рудных тел.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Аншлифы пирит-арсенопиритовых руд предварительно изучались в отраженном свете оптического микроскопа. Далее полированные поверхности сульфидов сканировались в обратно-рассеянных (BSE) и вторичных (SE) электронах на растровом электронном микроскопе (JSM-5610LV, Япония) с энергодисперсионной приставкой (INCA-Energy 450, Великобритания). Качественный состав микронных выделений минералов получен на СЭМ-ЭДС в ИГЕМ РАН (аналитик – Левицкая Л.А.).

Химический состав исследуемых сульфидов получен с помощью рентгеноспектрального микроанализатора JXA-8200 (JEOL, Япония), оснащенного пятью волновыми (WD) и одним энергодисперсионным (ED) спектрометрами (метод РСМА) в ЦКП “ИГЕМ-аналитика” (аналитик – Е.В. Ковальчук). Для определения количества макрокомпонентов и основных элементов-примесей (для обоих сульфидов – Ni, Co, Cu, Sb; для арсенопирита также Zn, Ag) анализ проводился при ускоряющем напряжении 20кВ, токе на цилиндре Фарадея 20 нА, диаметре пучка электронов 1 мкм и времени экспозиции 20 с. Также в сульфидах было измерено содержание Au (предел обнаружения (3σ) 45 г/т) по прецизионной методике с увеличением силы тока и времени экспозиции. Подробно методика проведения анализа приведена в (Ковальчук и др., 2019).

Элементы-примеси в сульфидах изучались методом ЛА-ИСП-МС на квадрупольных масс-спектрометрах Agilent 7700x в Имин УрО РАН (аналитик – Д.А. Артемьев) и Thermo XSeries 2 в лаборатории ИГЕМ РАН (аналитик – Е.А. Минервина), оснащенных лазерной абляционной системой New Wave Research UP-213. Настройки плотности потока составляют 1.8–5.5 Дж/см² для пирита и 3.0–4.5 Дж/см² для арсенопирита. Каждый анализ проводился точно или линией с размером лазерного пятна 30–55 мкм. С помощью ла-

зерного пробоотбора было проанализировано 15 точечных и 13 профильных проб пирита и 12 точечных и 11 профильных проб арсенопирита. Параметры съемки для разных приборов детально описаны в статьях (Артемьев и др., 2017; Абрамова, 2018). Внешний калибровочный стандарт USGS MASS-1 и UQAC FeS-1. Внутренний стандарт (IS) для пирита и арсенопирита – ⁵⁷Fe. Для количественного расчета использовалось содержание железа, полученное методом РСМА.

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Условия нахождения пирита и арсенопирита

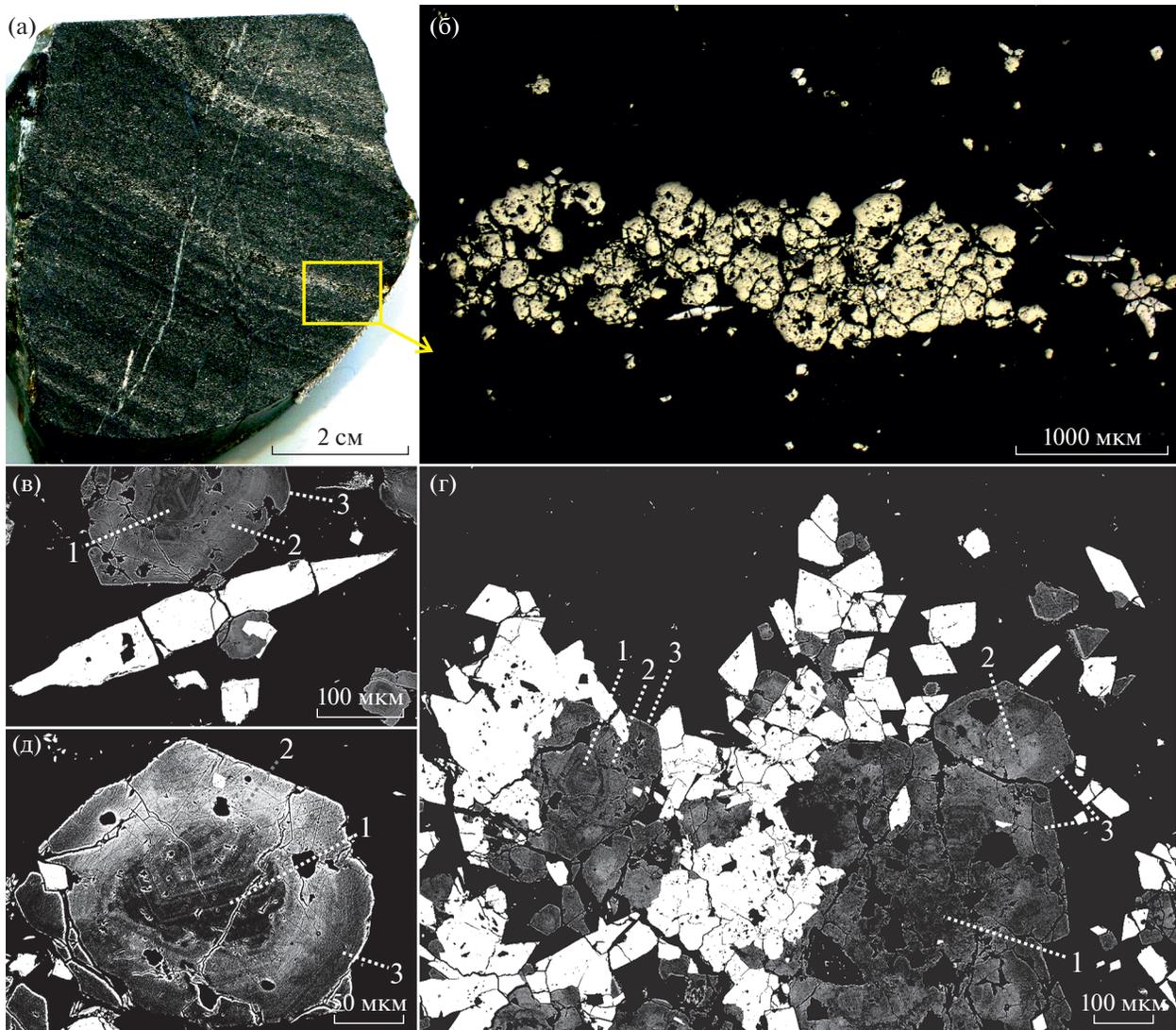
Изученные образцы представлены березитизированными углеродистыми алевро-песчаниками с полосчатой и вкрапленной минерализацией и полимиктовыми песчаниками с вкрапленной арсенопирит-пиритовой минерализацией (фиг. 2, 3).

Пирит слагает зерна округлой формы, с кристаллографическими очертаниями размером до 300 мкм в поперечнике, редкие гипидиоморфные пентагон-додекаэдрические кристаллы пирита имеют размер до 50 мкм. В алевропесчаниках пирит слагает удлиненной формы агрегаты, образуя тонкие (1–1.5 мм) слои с редким арсенопиритом, между слоями – рассеянные мелкие вкрапленники сульфидов (фиг. 2). Зерна и, в большей степени, агрегаты пирита разбиты трещинами и содержат включения породообразующих минералов. Обилие включений придает пириту ситовидный (мелкие включения) и ячеистый (крупные включения) облик.

Арсенопирит представлен идиоморфными, гипидиоморфными игольчатыми кристаллами, размером до 80, реже – 100 мкм, как обособленными, так и в агрегатах – в сростании с пиритом.

Для образцов характерны пирит-арсенопиритовые сростания с марказитом (диагностирован посредством оптического микроскопа), при этом в песчаниках такие сростания составляют основную массу сульфидной вкрапленности (фиг. 3).

Пирит. По данным РСМА (количество аналитических точек – 61), состав пирита (фиг. 4) отклоняется от стехиометрического из-за примеси мышьяка и варьирует от $Fe_{0.99}(As_{0.004}S_{1.996})_{\Sigma 2}$ до $Fe_{0.99}(As_{0.16}S_{1.84})_{\Sigma 2}$. При исследовании в BSE-режиме было выявлено, что зерна пирита имеют тонкую осцилляторную зональность с микронными зонами роста, которая к внешним зонам становится более грубой и переходит в однородную кайму (фиг. 2в–д). В единичных зернах в ситовидных и ячеистых областях пирита, помимо включений породообразующих минералов, обнаружены яркие (BSE) выделения размером до 1 мкм. Качественно (СЭМ-ЭДС) удалось установить Pb–Sb- и Co–Ni-содержащие минералы, по соотношению компонентов предположительно джемсонит и кобальтин. В трещине в агрегате пи-



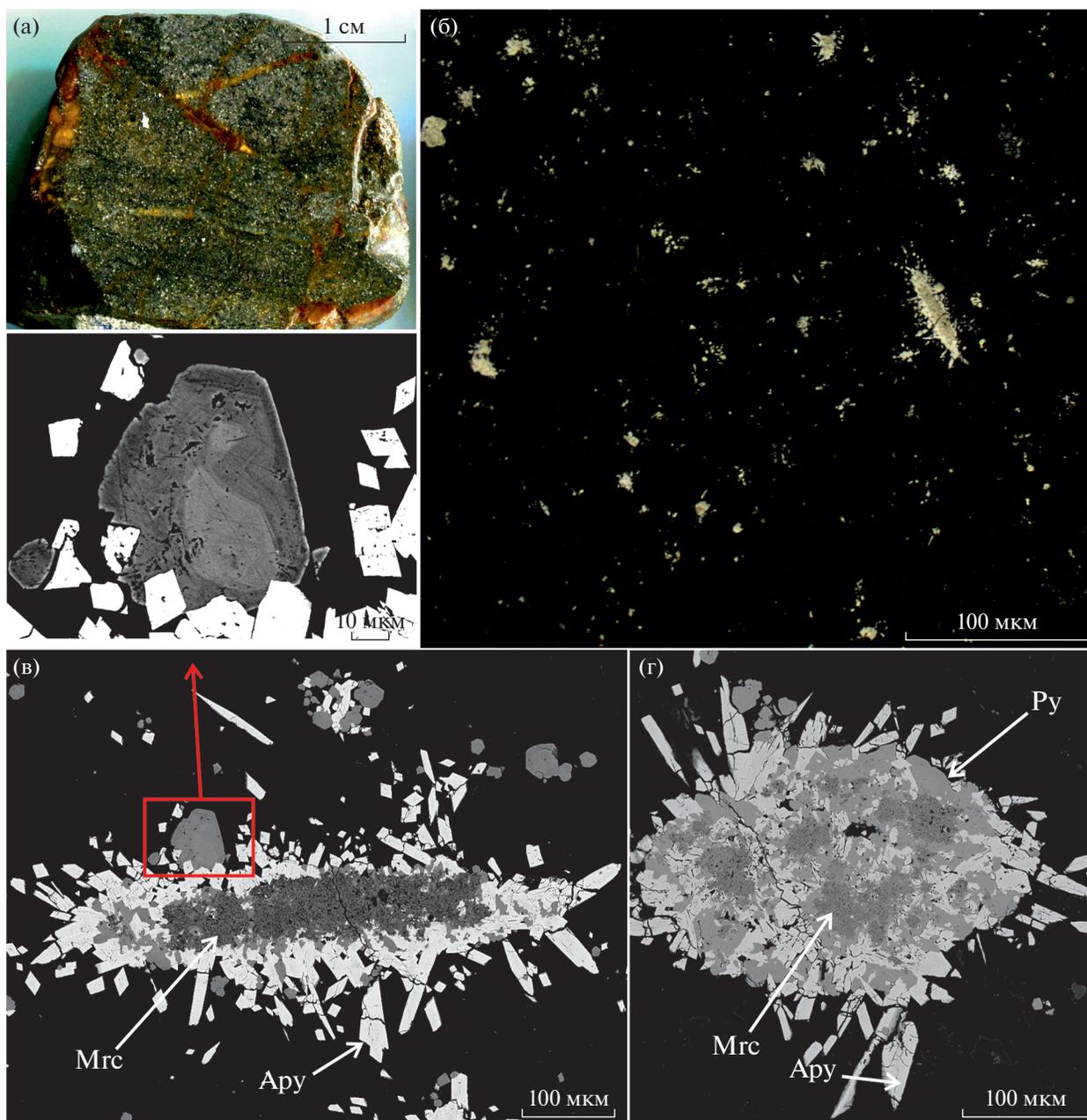
Фиг. 2. Вкрапленные руды с насыщенными пиритом слоями месторождения Кючус. а – макрофото алевро-песчаников; б – увеличенный фрагмент арсенопирит-пиритовых прослоев (фото в отраженном свете оптического микроскопа); в, г, д – агрегаты сростаний арсенопирита (яркие фазы) и зонального пирита, BSE-изображение, цифрами обозначены зоны пирита: 1 – центральная; 2 – внешняя светлая зона; 3 – каймы.

рита было обнаружено выделение Hg-содержащего минерала размером менее 1 мкм.

Содержание мышьяка в пирите варьирует от 0.2 до 9.2 мас. %, при этом наибольший диапазон содержаний As свойственен минералу из марказит-пирит-арсенопиритовых сростаний (фиг. 3в, г). Из элементов-примесей обнаружены Co (до 0.07 мас. %), Cu (до 0.15 мас. %). Ni и Sb отмечены в единичных анализах на уровне предела обнаружения. В табл. 1 представлены концентрации элементов-примесей в пирите с частотой встречаемости в пробах 90–100%, полученные методом ЛА-ИСП-МС. Ag обнаружен выше предела обнаружения в 82% пробах, Hg – в 76%, Tl – в 78%. Остальные элементы, обнаруженные в единичных пробах, с частотой встречаемости 20–30%:

Mn (до 20 г/т), Zn (до 650 г/т), Ga (до 1 г/т), Sn (до 0.9 г/т), Te (до 2 г/т).

В зернах пирита из сульфидных слоев и рассеянной вкрапленности установлены 2 типа зональности. Хотя диаметр аналитического пучка лазера усредняет 5–10-микронные зоны, тем не менее, при сопоставлении данных РСМА и ЛА-ИСП-МС в зернах и агрегатах пирита установлены три контрастные по распределению элементов исследованного комплекса зоны. Первая, центральная (фиг. 2 – под цифрой 1), обедненная As (1.5–1.9 мас. %), Co (7–30 г/т), Ni (18–100 г/т), Au (до 5 г/т) и с повышенным – Sb (~65 г/т), Hg (~30 г/т), Pb (~30 г/т) относительно второй светлой (внешней) зоны (фиг. 2 – под цифрой 2) с содержанием As до 5.4 мас. %, Co (50–70 г/т),



Фиг. 3. Вкрапленные руды месторождения Кючус: а – макрофото песчаников с увеличенным фрагментом вкрапленных сульфидов (б – фото в отраженном свете оптического микроскопа); в, г – пирит(Рy)-арсенопирит(Ару)-марказитовые(Мгс) сростания вкрапленных руд с увеличенным фрагментом зонального пирита, BSE-изображения.

Ni (350–370 г/т), Au (ср. геом. 13.5), Cu (~260 г/т), Sb (~35 г/т), Hg (3–7 г/т), Pb (~15 г/т); и третья – темные каймы, с содержанием As около 3 мас. % (фиг. 2 – под цифрой 3). Каймы могут быть от тонких, еле заметных, до 40 мкм толщиной.

По немногочисленным точкам абляции установлено, что в темных каймах по границам зон (фиг. 2г, цифра 3) пониженное содержание (г/т): Co (<0.4 до 1.5), Ni (<2 до 13), Cu (24–55), Sb (2–5), Pb (0.6–10); и повышенное – Au (20–30 г/т). Ситовидные и ячеистые области зачастую наблюда-

ются по границам перехода от центральных к внешним зонам и обусловлены тонкой вкрапленностью фрагментов углеродисто-силикатной матрицы породы. В спектрах абляции ситовидных областей зерен элементы распределены группами (например, Co, Ni, Au, Sb, Pb, Hg и др. – фиг. 5), что позволяет предположить наличие микровключений других минералов – сульфидов, самородного золота. Значимая положительная корреляция в пирите установлена для пар Co–Ni ($r = 0.95$), Cu–As ($r = 0.8$), Ag–Sb ($r = 0.84$), Ag–Hg и Ag–Pb ($r =$

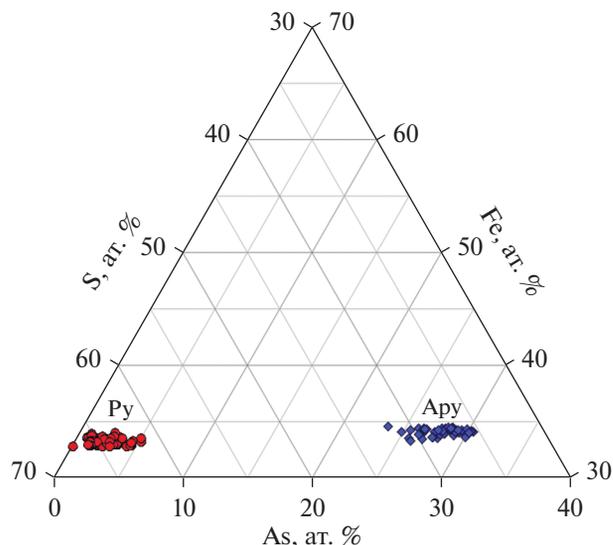
= 0.7), Pb–Sb ($r = 0.86$), Pb–Bi ($r = 0.7$), при $N = 33$ (фиг. 6). При этом значимой корреляции Au с вышеуказанными элементами не выявлено.

В мелких кристаллах пирита из вкрапленных зон установлена зональность, обусловленная обогащением мышьяком центральных зон и ярко выраженными обедненными мышьяком каймами (фиг. 3в).

По данным РСМА содержание золота в пирите превышает предел обнаружения примерно в половине точечных анализов и достигает 0.03 мас. %, при этом основная часть точечных анализов пирита с содержанием золота выше предела обнаружения попадает в интервал содержаний As 2–5 мас. % (фиг. 7б). Повышенные концентрации Au зафиксированы в краевых каймах пирита как полосчатых, так и вкрапленных руд.

Арсенопирит. Сканирование поверхности срезов зерен арсенопирита в обратно-рассеянных электронах выявило зональность с увеличением количества As и, соответственно, уменьшением количества S от центра к краю (фиг. 8а, б). Состав арсенопирита (фиг. 4) изменяется в пределах $Fe_{1.00}(As_{0.68}S_{1.21})_{\Sigma 1.89} - Fe_{1.00}(As_{0.90}S_{1.08})_{\Sigma 1.98}$; отношение As/S (ат. %) варьирует от 0.56 до 0.86. Из элементов-примесей обнаружены: Sb – от ≥ 0.06 до 0.5 мас. %; Co – от ≥ 0.06 до 0.08 мас. %. Ni, Cu и Ag отмечены в единичных случаях в количестве на уровне предела их обнаружения.

По данным рентгеноспектрального анализа, Au в арсенопирите установлено в 21 из 49 анализов и достигает 0.2 мас. %, при этом его количество увеличивается к краям кристаллов (аналогично поведению As – фиг. 8). Отметим, что такая зональность содержаний золота и мышьяка в арсенопирите, аналогичная мышьяковистому пириту, впервые выявлена в рудах месторождения Ключус.



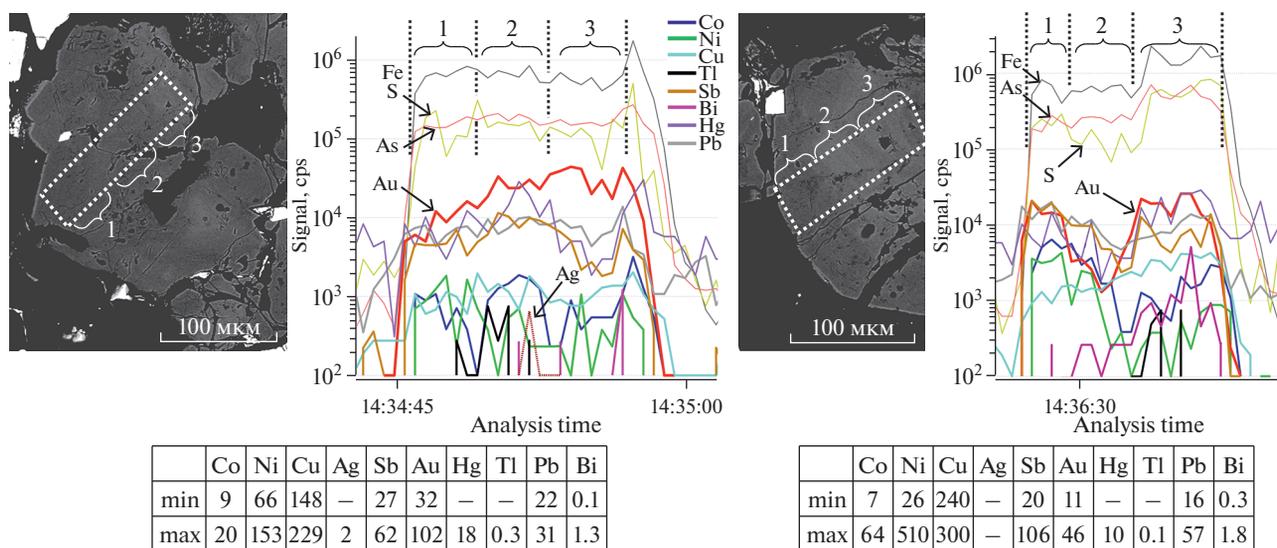
Фиг. 4. Составы пирита и арсенопирита на треугольнике Гиббса.

По результатам ЛА-ИСП-МС постоянно встречающиеся примеси в арсенопирите – Co, Ni, Sb, Au, Pb, Bi, Cu, Hg. Выявлена следующая закономерность распределения микроэлементов: сурьма – повышенные концентрации в центральных зонах кристаллов (фиг. 8б – темные зоны); кобальт и никель – схожее распределение (коэф. корр. = 0.93 при $N = 24$), в качестве изоморфной примеси их количество зачастую увеличивается к краю зерен, а также эти элементы, совместно с Cu, Ag, Bi, Pb, входят в состав включений других сульфидов; свинец – в количестве до 5 г/т имеет равномерное распределение в спектрах, в количестве >5 г/т – всплески совместно с Ag–Bi–Co–Ni, реже – Au, Cu, Sb; медь, висмут, ртуть, таллий – совместные всплески в спектрах с другими эле-

Таблица 1. Основные элементы-примеси в пирите и арсенопирите, по данным ЛА-ИСП-МС

С, г/т		Co	Ni	Cu	Ag	Ge	Sb	Au	Hg	Tl	Pb	Bi
Py	min	0.4	3.6	24	<0.08	<0.9	2	0.9	<2.3	<0.02	0.6	0.06
	max	81	404	698	4.7	7	339	115	32	1.7	87	2.1
	GM	17	68	164	0.5	2.5	42	7.4	8.9	0.2	17	0.6
	N	94	94	100	82	94	100	100	76	79	100	97
Asp	min	1.5	13	11.5	<0.3	<0.9	391	1.2	<11	<0.07	4.4	0.15
	max	377	1347	188	20	5	4080	487	184	7.6	78	4.3
	GM	43	188	39	2.6	-	1147	38	46	0.9	16	0.8
	N	100	100	88	80	70	100	100	88	83	100	100

Примечание. Для каждого компонента указаны минимальные (min), максимальные (max) и средние геометрические значения, вычисленные по формуле $GM(x_1, x_2, \dots, x_n) = \sqrt[n]{x_1 x_2 \dots x_n}$, где x_1, x_2, \dots, x_n – среднее значение компонента в точке, профиле или сегмента профиля); N – частота встречаемости, в %.



Фиг. 5. Спектры распределения элементов по профилям абляции (указаны пунктиром) в пирите; цифрами обозначены соответствующие зоны в профилях и в спектрах; в таблицах указаны минимальные и максимальные содержания элементов по профилям.

ментами (Pb–Ag–Co–Ni–Zn–Au). Положительная значимая корреляция в арсенопирите установлена для пар Ag–Cu ($r = 0.8$), Ag–Hg ($r = 0.91$) и Sb–Bi ($r = 0.84$) (фиг. 5). По результатам ЛА-ИСП-МС, Au в арсенопирите не имеет значимых корреляционных связей с другими элементами.

Распределение Au в спектрах абляции арсенопирита можно разделить на 2 типа: 1) совместные всплески с Hg–Cu–Ag (зачастую совместно с всплесками сигналов Pb–Bi–Co–Ni–Zn–Tl), здесь можно предположить наличие тонкого самородного золота с примесями совместно с галенитом, сфалеритом и др. минералами; 2) равномерное распределение в спектрах с увеличением от центра к краю зерна. Такое распределение можно наблюдать в единичных спектрах с отсутствием Ag, Hg и с обратной корреляцией Au–Sb и прямой Au–As. В этом случае золотом обогащаются внешние каймы арсенопирита (фиг. 8в).

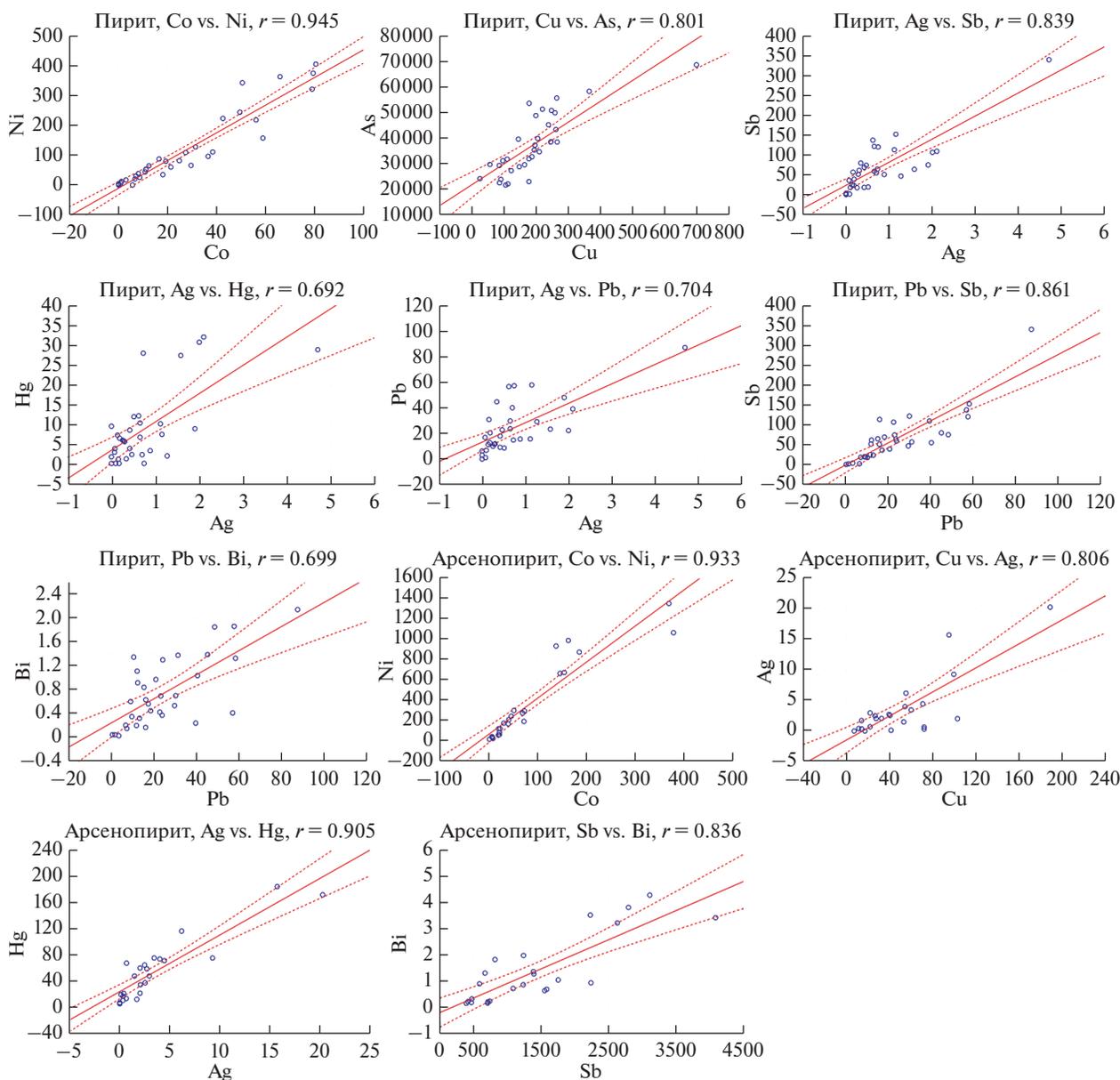
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, для пирит-арсенопиритовой ассоциации вкрапленных руд месторождения Кючус установлен диапазон концентраций и характер распределения “невидимого” золота и элементов-примесей в сульфидах. Для арсенопирита характерны повышенные содержания Ni и Co, Sb, Au, Hg, Ag по сравнению с пиритом. Такое распределение элементов может быть связано с изменением состава раствора и условий кристаллизации, а также с кинетикой роста тонкопризматического арсенопирита. Концентрация меди выше в мышьяковистом пирите, а Pb, Bi и Tl имеют пример-

но одинаковые содержания для обоих сульфидов. Повышенные концентрации золота в арсенопирите относительно пирита отмечены для многих месторождений и согласуются с эмпирическими данными, свидетельствуя о равновесности сосуществующих пирита и арсенопирита (Mumin et al., 1994; Fleet and Mumin, 1997; Morey et al., 2008; Sung et al., 2009; Cook et al. 2003).

В пирите максимальные концентрации Co, Ni, Cu, Hg, Pb, Sb, Au, Bi, так же, как и менее распространенных Zn, Te, Mn, Tl, Ge, Ga, обнаружены в пористых, ситовидных областях зерен или на границах зон и в микротрещинах. В арсенопирите распределение элементов схожее, за исключением Sb (максимальные концентрации сурьмы в центре зерен, ярко выраженная зональность), и Au (максимальные концентрации золота четко приурочены к тонким внешним каймам). Совместные всплески сигналов остальных элементов в пористых ситовидных областях пирита и арсенопирита могут быть следствием захвата вещества углеродисто-силикатной матрицы породы.

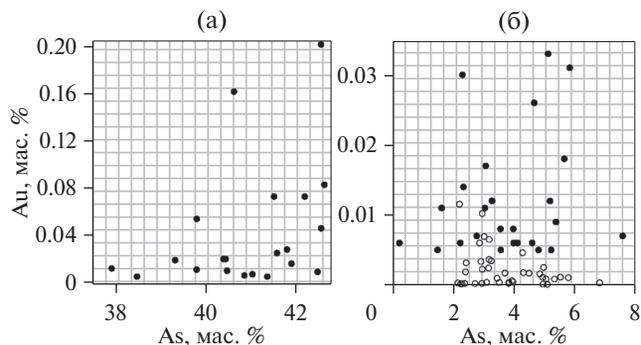
Отсутствие значимой корреляции Au с другими элементами как в пирите, так и в арсенопирите позволяет предположить, что часть золота была сконцентрирована в сульфидах в процессе их роста, главным образом — в игольчатом арсенопирите. Другая часть золота вместе с группой элементов (As–Sb–Tl–Hg–Pb–Bi–Ag–Cu–Zn и др.) присутствует во фрагментах углеродисто-силикатной матрицы в ячеистых и ситовидных зонах пирита и арсенопирита. Этим и вызван всплеск всех указанных элементов на спектре абляции (фиг. 5 — правый спектр).



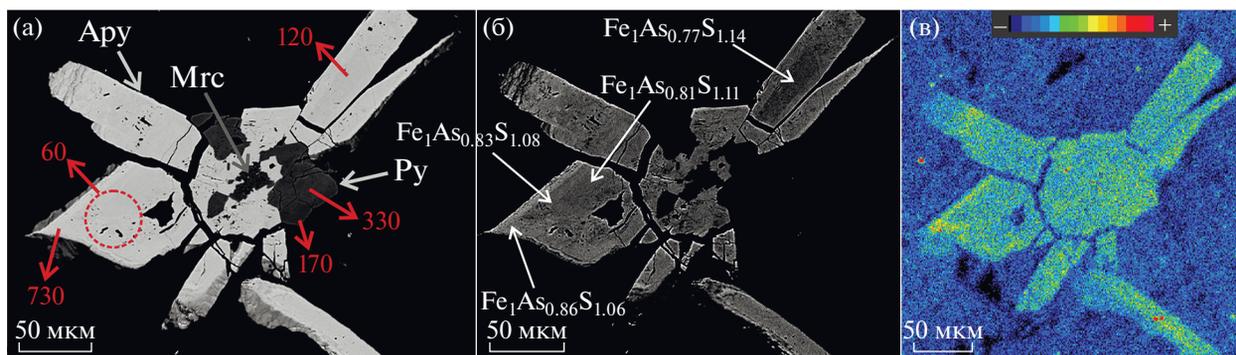
Фиг. 6. Диаграммы парных корреляций элементов в пирите и арсенопирите; r – коэффициент корреляции; пунктирные линии – доверительный интервал (95%).

Установлено обогащение золотом и мышьяком краевых частей кристаллов пирита и арсенопирита. Ранее такая зональность наблюдалась в кристаллах и сростках золотоносного пирита и марказита (Wilson et al., 2002; Волков, Сидоров, 2016; Новожилов, Гаврилов, 1999; Cline, 2001). Судя по взаимоотношениям сульфидов, арсенопирит кристаллизовался позже пирита, а выявленная зональность может свидетельствовать о развитии арсенопирита по агрегатам более раннего золотоносного As-пирита. Причем содержание As в пирите варьирует от 0.2 до 9 мас. %, что сопоставимо с количеством мышьяка в пирите из месторождений золота Карлинского типа, но распределение элементов-примесей

отличается. В пирите месторождений карлинского типа золотом совместно с другими элементами обогащаются внешние каймы, нарастающие на обедненный примесями пирит (Muntean et al., 2011; Large et al., 2009; Large, Maslennikov, 2020). В метакристаллах пирита месторождения Кючус золотом, как и другими элементами, обогащены внешние зоны, а также каймы, которые, в свою очередь, обеднены другими элементами. Такое распределение элементов могло быть следствием перекристаллизации диагенетических сульфидов (пирита, марказита) и дальнейшего роста ограненных кайм новообразованного пирита.



Фиг. 7. Диаграмма содержаний Au и As (в мас. %) в арсенопирите (а) (по результатам РСМА) и пирите (б) (РСМА и ЛА-ИСП-МС – пустой кружок) месторождения Кючус.



Фиг. 8. Срастание игольчатого арсенопирита (Apy), пирита (Py) и марказита (Mrc): а, б – изображение в обратно-рассеянных электронах, цифрами указано количество Au (в г/т), полученное методом РСМА и LA-ICP-MS (пунктиром обозначен диаметр абляции); б – изображение с повышенной контрастностью – от центра к краю в арсенопирите увеличивается количество As; в – карта распределения Au, условия съемки: Au (Mα, PETH), ток 20 нА, время в точке 60 мс.

Полученные результаты указывают на возможное формирование рудных тел месторождений за счет двух источников: ремобилизации рудных компонентов из вмещающих углеродистых терригенных пород и поступлении богатых золотом флюидов.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность С.Г. Кражеву за образцы, предоставленные для исследования, а также Н.С. Бортникову и В.А. Сидорову за критику и ценные рекомендации.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследования выполнены при финансовой поддержке базовой темы ИГЕМ РАН и гранта РФФИ (проект 18-05-70001 Ресурсы Арктики).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Абрамова В.Д. Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой и лазерным пробоотбором в исследовании распределения элементов платиновой группы в

магматических сульфидах // *Металлогения древних и современных океанов*. 2018. № 1. С. 256–258.

Артемьев Д.А., Масленников В.В., Филиппова К.А. Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой и лазерной абляцией в минералого-геохимических исследованиях института минералогии УрО РАН // *Металлогения древних и современных океанов*. 2017. № 1. С. 201–206.

Берзон Р.О., Брызгалов И.А., Коньшев В.О., Мещерина Т.В., Некрасова А.Н. Геологическое строение, минеральный состав и условия формирования золото-ртутного месторождения Кючус (Якутия, Россия) // *Геология руд. месторождений*. 1999. Т. 41. № 6. С. 485–506.

Бортников Н.С., Гамянин Г.Н., Викентьева О.В., Прокофьев В.Ю., Прокопьев А.В. Золото-сурьмяные месторождения Сарылах и Сентачан (Саха-Якутия): пример совмещения мезотермальных золото-кварцевых и эпитептермальных антимонитовых руд // *Геология руд. месторождений*. 2010. Том. 52. № 5. С. 381–417.

Волков А.В., Сидоров А.А. Геолого-генетическая модель месторождений золота карлинского типа // *Литосфера*. 2016. № 6. С. 145–165.

Волков А.В., Сидоров А.А. Невидимое золото // *Вестник РАН*. 2017. Т. 87. № 1. С. 40–49.

Волков А.В., Генкин А.Д., Гончаров В.И. О формах нахождения золота в рудах месторождений Наталкин-

- ское и Майское (Северо-Восток России) // Тихоокеанская геология. 2007. Т. 25. № 6. С. 18–29.
- Генкин А.Д., Лопатин В.А., Савельев Р.А., Сафонов Ю.Г., Сергеев Н.Б., Керзин А.Л., Цепин А.И., Амштутц Х., Афанасьева З.Б., Вагнер Ф., Иванова Г.Ф. Золотые руды месторождения Олимпиада (Енисейский край, Сибирь) // Геология руд. месторождений. 1994. Т. 36. № 2. С. 111–136.
- Ковалев К.Р., Калинин Ю.А., Полюнов В.И., Кыдырбеков Е.Л., Борисенко А.С., Наумов Е.А., Нетесов М.И., Клименко А.Г., Колесникова М.К. Суздальское золото сульфидное месторождение в черносланцевых толщах Восточного Казахстана // Геология руд. месторождений. 2012. Т. 54. № 4. С. 305–328.
- Ковальчук Е.В., Тагиров Б.Р., Викентьев И.В., Чареев Д.А., Тюкова Е.Э., Никольский М.С., Борисовский С.Е., Бортников Н.С. “Невидимое” золото в синтетических и природных кристаллах арсенопирита (Воронцовское месторождение, Северный Урал) // Геология руд. месторождений. 2019. Т. 461. № 5. С. 62–63.
- Коньшев В.О. Модель золоторудного поля в структурах тектоно-магматической активизации, месторождение Кючюс // Руды и металлы. 1995. № 4. С. 52–64.
- Новожилов Ю.И., Гаврилов А.М. Золото-сульфидные месторождения в терригенных углеродистых толщах. М.: ЦНИГРИ, 1999. 220 с.
- Cabri L.J., Chryssoulis S.L., De Villiers J.P.R., Laflamme J.H.G., Buseck P.R. The nature of “invisible” gold in arsenopyrite // Can. Mineral. 1989. V. 27. P. 3–362
- Cabri L.J., Newville M., Gordon R.A., Crozier E.D., Sutton S.R., McMahon G., Jiang D.-T. Chemical speciation of gold in arsenopyrite // Can. Mineral. 2000. V. 38. P. 1265–1281.
- Cathelineau M., Boiron M.C., Holliger P., Marion P., Denis M. Gold in arsenopyrites: Crystal chemistry, location and state, physical and chemical conditions of deposition // Economic geology monograph. 6. 1989. P. 328–341.
- Chryssoulis S.L., Cabri L.J. The significance of gold mineralogical balances in mineral processing // Institution of Mining and Metallurgy Transactions. 1990. V. 99. P. C1–C10.
- Cook N. J., Ciobanu C. L., Meria D., Silcock D., Wade B. Arsenopyrite-pyrite association in an orogenic gold ore: tracing mineralization history from textures and trace elements // Econ. Geol. 2013. V. 108. P. 1273–1283.
- Fleet M. E., Mumin A. H. Gold-bearing arsenian pyrite and marcasite and arsenopyrite from Carlin Trend gold deposits and laboratory synthesis // Amer. Mineral. 1997. V. 82. P. 182–193.
- Genkin A.D., Bortnikov N.S., Cabri L. J., Wagner F.E., Stanley C.J., Safonov Y.G., McMahon G., Friedl J., Kerzin A.L., Gamyarin G.N. A Multidisciplinary study of invisible gold in arsenopyrite from four mesothermal gold deposits in Siberia, Russian Federation // Econ. Geol. 1998. V. 93. P. 463–487.
- Ridley W.I., Koenig A.E. Development of sulfide calibration standards for the laser ablation inductively-coupled plasma mass spectrometry technique US Government // J. Anal. At. Spectrom. 2002. V. 17. P. 406–409.
- Cline, J.S. Timing of gold and arsenic sulfide mineral deposition at the Getchell Carlin-type gold deposit, North-Central Nevada // Econ. Geol. 2001. V. 96. P. 75–89.
- Large R.R., Danyushevsky L., Hollit C., Maslennikov V., Meffre S., Gilbert S., Bull S., Scott R., Emsbo P., Thomas H., Singh B., Foster J. Gold and trace element zonation in pyrite using a laser imaging technique: Implications for the timing of gold in orogenic and Carlin-style sediment-hosted deposits // Econ. Geol. 2009. V. 104. P. 635–668.
- Large R.R., Maslennikov V.V. Invisible gold paragenesis and geochemistry in pyrite from orogenic and sediment-hosted gold deposits // Minerals. 2020. V. 10. № 4. P. 339.
- Morey A.A., Tomkins A.G., Bierlein F.G., Weinberg R.F., Davidson G.J. Bimodal distribution of gold in pyrite and arsenopyrite: examples from the Archean Boorara and Bardoc shear zones, Yilgarn craton, Western Australia // Econ. Geol. 2008. V. 103. P. 599–614.
- Moskvitina L.V., Moskvitin S.G., Anisimova G.S. Research of Nanoscale Gold by Methods of Tunneling and Atomic-Powered Microscopy with Chemical and Ion-Plasma Etching in the Kuchus Deposit (Republic Sakha (Yakutia)) // IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science. 2019. P. 022184
- Mumin A. H., Fleet M. E., Chryssoulis S. L. Gold mineralization in As-rich mesothermal gold ores of the Bogosu–Prestea mining district of the Ashanti Gold Belt, Ghana: remobilization of “invisible” gold // Mineral. Deposita. 1994. V. 29. P. 445–460.
- Muntean J.L., Cline J.S., Simon A.C., Longo A.A. Magmatic-hydrothermal origin of Nevada’s Carlin-type gold deposit // Nature Geos. 2011. № 4. P. 122–127.
- Sung Y.H., Brugger J., Ciobanu C.L., Pring A., Skinner W., Nugus M. Invisible gold in arsenian pyrite and arsenopyrite from a multistage Archean gold deposit: Sunrise Dam, Eastern Goldfields Province, Western Australia // Miner. Deposita. 2009. V. 44. P. 765–791.