

УДК 549.3:553.2

“НЕВИДИМОЕ” ЗОЛОТО В ПИРИТЕ И АРСЕНОПИРИТЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ПАВЛИК (СЕВЕРО-ВОСТОК РОССИИ)

© 2020 г. Н. В. Сидорова^{1,*}, В. В. Аристов^{1,**},
А. В. Григорьева¹, член-корреспондент РАН А. А. Сидоров¹

Поступило 04.08.2020 г.

После доработки 26.08.2020 г.

Принято к публикации 01.09.2020 г.

Впервые для типичного золото-кварцевого месторождения Колымского региона определены характер распределения и особенности отложения “невидимого” золота в пирите и арсенопирите. Установлено, что основным концентратом “невидимого” золота (Au до 478 г/т – ЛА–ИСП–МС; до 570 г/т – РСМА) на месторождении Павлик является поздний мышьяковистый (As до 4.1 мас. % – ЛА–ИСП–МС; до 3.4 мас. % – РСМА) пирит-2, который обрастает и частично замещает ранний пирит-1 с пониженным содержанием As и Au. Вдоль границ блоков пирита-1 и 2 концентрируются микровключения Pb–Zn–Cu–Sb–Ag–Bi-содержащих фаз. Пирит-2 на порядок обеднен Cu, Zn, Ag, Sb, Pb, Bi по сравнению с пиритом-1. Молярное отношение As–Au (max = 0.006) в пирите-2 позволяет предположить нахождение в нем Au в виде твердого раствора. В другом случае обедненный примесями пирит с тонкими каймами, обогащенными As и Au, цементируется обогащенным As, Ag, Sb, Au, Pb марказитом с самородным золотом. В арсенопирите выявлено равномерное распределение золота при низких концентрациях (до 3 г/т) в идиоморфных кристаллах и неравномерное (до 7 г/т) в деформированных трещиноватых зернах.

Ключевые слова: Северо-Восток России, месторождение Павлик, пирит, арсенопирит, “невидимое” золото, рентгеноспектральный микроанализ, ЛА–ИСП–МС

DOI: 10.31857/S2686739720110134

Проблеме “невидимого” тонкодисперсного золота, рассеянного в пирите и арсенопирите гидротермальных золоторудных месторождений, посвящено множество трудов [1–6]. С развитием и широким использованием методов прецизионного анализа минерального вещества определение концентраций и характера распределения золота и других микроэлементов в рудных минералах месторождений приобрело массовый характер. В последнее время интенсивно развивается метод рентгеновской спектроскопии поглощения XAS, который позволил получить точную информацию о форме нахождения золота в минералах системы Fe–As–S [7, 8].

В сообщении приводятся новые данные по микроэлементному составу и особенностям распределения золота в пирите и арсенопирите месторождения Павлик. Такие исследования позволяют уточнить представления о процессах рудообразо-

вания крупных золото-кварцевых месторождений Яно-Колымской золоторудной провинции и могут способствовать оптимизации процесса извлечения полезных компонентов из руд.

Месторождение Павлик расположено в Омчакском рудно-россыпном узле Магаданской области. Рудное поле сложено верхнепермскими вулканогенно-осадочными породами, смятыми в приразломные складки. На флангах месторождения отмечаются мелкие интрузии среднего и кислого состава [9].

Основной тип рудных тел – минерализованные зоны дробления, образовавшиеся вследствие гидротермальных процессов и многократной тектонической проработки. В пределах рудных зон отмечаются будины даек среднего (диорит-порфириты), реже кислого (риолиты, кварцевые порфиры) состава, а также кварцевых жил и тектонических и гидротермальных брекчий с кварцевым и кварц-карбонатным цементом. Количество сульфидов в рудах около 1%. Наиболее распространены пирит и арсенопирит – во вмещающих породах, кварц-карбонатном цементе и в жильном кварце в виде вкрапленности и сростаний зерен. Среднее содержание Au в рудах – около 3 г/т. Большая часть представлена самородным

¹ Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: nsidorova989@mail.ru

** E-mail: rstvvv@yandex.ru

золотом микроскопической размерности (пик крупности на 0.075 мм) [10].

Для изучения золотоносности сульфидов из рудных зон были взяты 10 проб с содержанием Au от 6 до 14 г/т, из которых отобраны монофракции пирита и арсенопирита. Руды представляют собой брекчии с обломками алевролитов, сцементированными серицит-анкерит-кварц-альбитовым агрегатом. В большинстве проб преобладал арсенопирит (80–96% сульфидной минерализации). В нескольких пробах было установлено примерно равное количество арсенопирита и пирита. Отобранные зерна арсенопирита – идиоморфные короткопризматические или удлиненного габитуса до 1.5–2 мм в поперечнике (в среднем 0.5 мм). Отобранные зерна пирита – ксеноморфные, и с кристаллографическими очертаниями.

Химический состав исследуемых сульфидов был определен с помощью рентгеноспектрального микроанализатора JXA-8200 (“JEOL”) (метод РСМА, лаборатория ИГЕМ РАН, аналитик – Е.В. Ковальчук). В сульфидах измерено содержание Au (предел обнаружения (3 σ) 45 ppm) по методике, подробно описанной в [4]. Отдельные зерна сульфидов были проанализированы на квадрупольном масс-спектрометре XSeries, оснащенный приставкой для лазерного пробоотбора New-Wave UP-213; при диаметре пучка лазера 30–80 мкм (метод ЛА–ИСП–МС, лаборатория ИГЕМ РАН, аналитик – В.Д. Абрамова). Параметры абляции и методика обработки данных опубликованы в [11]. С помощью лазерной приставки было отобрано 26 точечных и 7 профильных проб из 33 зерен пирита и 29 точечных и 22 профильных проб из 51 зерна арсенопирита.

В результате микроскопических исследований установлено, что метакристаллы пирита находятся в тесном взаимном прорастании с арсенопиритом, реже – сфалеритом (рис. 2), содержат реликты вмещающих пород, мелкие включения монацита, рутила, галенита, сфалерита. Местами пирит раздроблен и частично замещается и цементируется марказитом, а на границе этих минералов встречается самородное золото (рис. 3).

По данным РСМА формула пирита $Fe_{0.98-1.01}As_{0-0.06}S_{1.94-2.01}$; при этом в 22% от всех аналитических точек (36) значение концентрации As ниже предела обнаружения (<0.06 мас. %); Co установлен (≥ 0.06 мас. %) в 36% анализов и его содержание достигает 0.08 мас. %. Au в пирите установлено в 36% анализов.

Состав арсенопирита $Fe_{1.02-1.03}As_{0.88-0.98}S_{1.00-1.09}$. В 30% из всех аналитических точек (59) значение концентрации Co составляет 0.06–0.14 мас. %. Au в арсенопирите установлено в 27% анализов и достигает 70 г/т (в единичном случае), в основном 40–50 г/т. Сканирование срезов зерен арсенопирита в обратно-рассеянных электронах выявило

слабую зональность с уменьшением концентрации As и увеличением S к краям кристаллов и едва заметную секторальную неоднородность по Co.

Полученные методом ЛА–ИСП–МС содержания микроэлементов были разделены по числу выборок, в которых значение концентрации компонента выше предела обнаружения, на три группы: 1) 80–100% – повсеместно встречающиеся примеси: для обоих сульфидов это Co, Ag, Sb, Au, Pb (рис. 1), для арсенопирита также Bi, для пирита – Ni, Cu и Zn; 2) 40–80% – в арсенопирите к таким элементам-примесям относятся Ni, Cu и Zn; в пирите – Mn, Ga, Ge, Tl; 3) <40% – для обоих сульфидов это Cd, In, Sn, Te, для арсенопирита также Mn, Ga, Ge, Tl. Эти элементы входят в состав микровключений других минералов, их содержание редко превышает 6 г/т и обычно 0.0n–0.п г/т. Исключение составляет Mn: в пирите его содержание достигает 643 г/т, в арсенопирите – 266 г/т.

Детально исследован мышьяковистый пирит с повышенной золотоносностью ($C_{Au} > \text{ср. геом.} = 4.2$ г/т). Один метакристалл с наибольшей концентрацией Au был изучен с помощью выборочного картирования в характеристических спектрах (рис. 2). На изображении в обратно-рассеянных электронах в пирите выделяются темные области с пониженным содержанием As (до 0.4 мас. %) и Au (до 0.007 мас. %) и светлые с количеством As до 3.4 мас. % и Au от 140 до 570 г/т с тенденцией увеличения Au (и As) к краю зерна (рис. 2а, 2б). На карте распределения (рис. 2 б-As) темные области отражают низко-мышьяковистый пирит-1, белое вкрапление – зерно арсенопирита. В левой части рис. 2б-As отчетливо заметны дугообразные области более светлой окраски, которые обогащены мышьяком, субпараллельные четко проявленной границе между пиритом-1 и мышьяковистым пиритом-2. Обогащенные золотом участки хорошо совпадают с областями с повышенными содержаниями мышьяка (рис. 2 б-Au). Pb концентрируется в виде минеральных фаз-микровключений вдоль границ блоков пирита-1 и пирита-2 (рис. 2 б-Pb).

В точечных пробах абляции (с диаметром пучка лазера 40 мкм – рис. 2 б) в пирите-1 установлено содержание (в г/т, значения перечислены от центра к краю зерна) Cu (317–266), Zn (990–528), As (4480–11100), Ag (14.7–13.5), Sb (85–79), Au (30–88), Pb (318–953), Bi (1.2–3.8). В пирите-2 всех элементов, кроме As и Au, на порядок меньше, и к краю зерна их количество уменьшается; в крайней точке абляции концентрации (в г/т) Cu – 88, Zn < 6, As – 41900, Ag – 0.9, Sb – 4, Au – 418, Pb – 23, Bi – 0.07.

В агрегатах из блоков пирита, сцементированных марказитом (рис. 3), на пирите обнаружены тонкие (1–4 мкм) каймы, обогащенные As и Au.

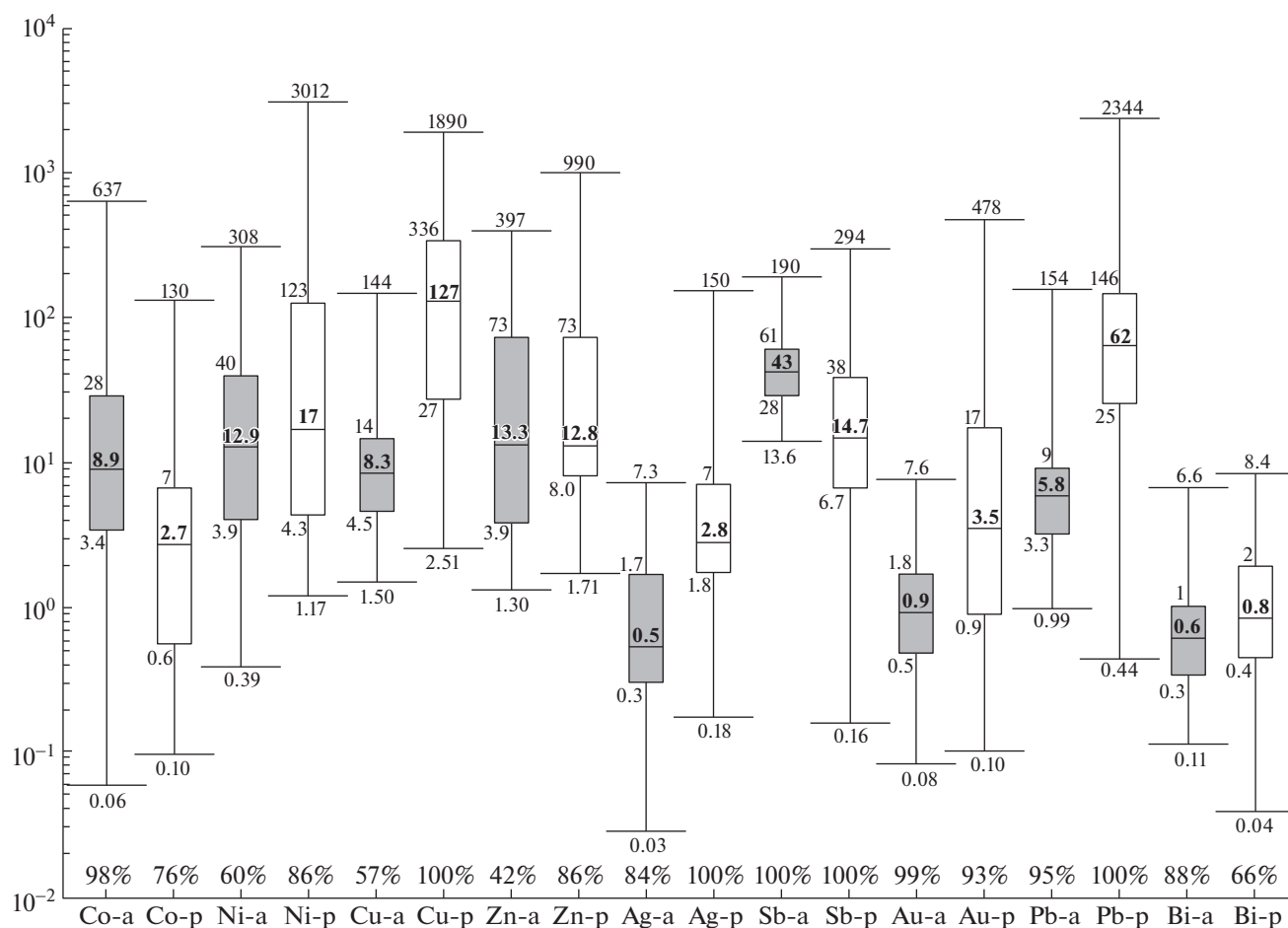


Рис. 1. Диаграмма размаха содержания микропримесей в арсенопирите (а) и пирите (р) месторождения Павлик. Границы “ящика” – первый и третий квартили, линия в середине “ящика” – медиана. Выше оси абсцисс указана частота встречаемости компонента (%). По оси ординат значения концентраций в г/т.

Из табл. 1 следует, что марказит по сравнению с пиритом значительно обогащен As, Ag, Sb, Au, Pb; повышенные содержания микроэлементов в пирите отмечаются только в одной точке для Cu и Zn. При этом количество As и Au увеличивается в светлых (в BSE-режиме) каймах в пирите (табл. 1, анализ 5-LINE), что свидетельствует об избирательной концентрации этих элементов на границе блоков пирита и марказита.

В арсенопирите профили зондирования были сделаны преимущественно по срезам идиоморфных зерен. Распределение Sb по профилю равномерное при достаточно выдержанных содержаниях; Co – ритмично-зональное с тенденцией увеличения от центра к краям кристалла; Ag – при содержаниях до 2 г/т дает дискретные пики, при содержаниях 2–7 г/т – неравномерное распределение по всему профилю, совместно с Bi, Pb, реже Au. Для Pb характерны равномерное распределе-

Таблица 1. Состав пирита (Py) и марказита (M) (в г/т) по данным LA-ICP-MS-метода. Номера проб соответствуют номерам на рис. 3

№	Co	Ni	Cu	Zn	As	Ag	Sb	Au	Pb	Bi
1-Py	–	–	380	384	550	2.6	11.9	3.8	81.9	–
2-Py	–	3.1	17.8	11.8	117	1.9	7	0.9	70.2	–
3-M	1.4	12.3	90	6.8	3980	53.2	191	6.7	443	1.1
4-M	–	–	52	35	3450	38.8	92	12.9	439	–
5-LINE	–	–	78	–	8610	4.6	37.6	51.8	178	–

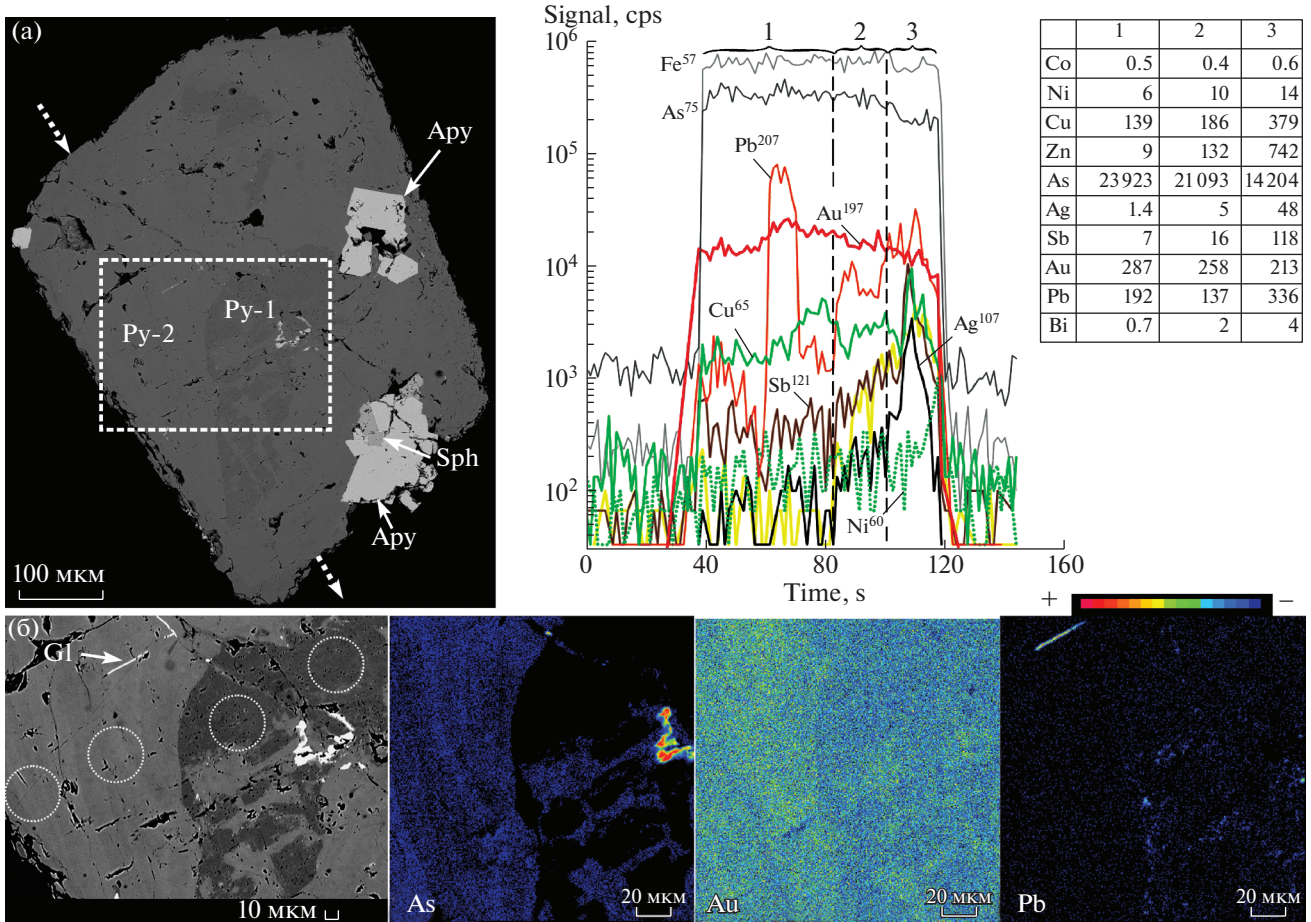


Рис. 2. Метакристалл пирита в сростании с арсенопиритом (Apy) и сфалеритом (Sph) и прожилками и включениями галенита (Gl): а – общий вид, в пунктирном квадрате область, увеличенная на рис. 2 б, стрелками указаны расположение и направление профиля абляции, который приведен справа со средними значениями компонентов (г/т) в выделенных интервалах; б – фрагмент зерна пирита (пунктирными окружностями обозначены точки абляции) с картами распределения элементов, полученными при условии съемки PCMA: As (Lα, TAP), Au (Mα, PETH), Pb (Mα, PETH); ток 20 нА, время в точке 60 мс.

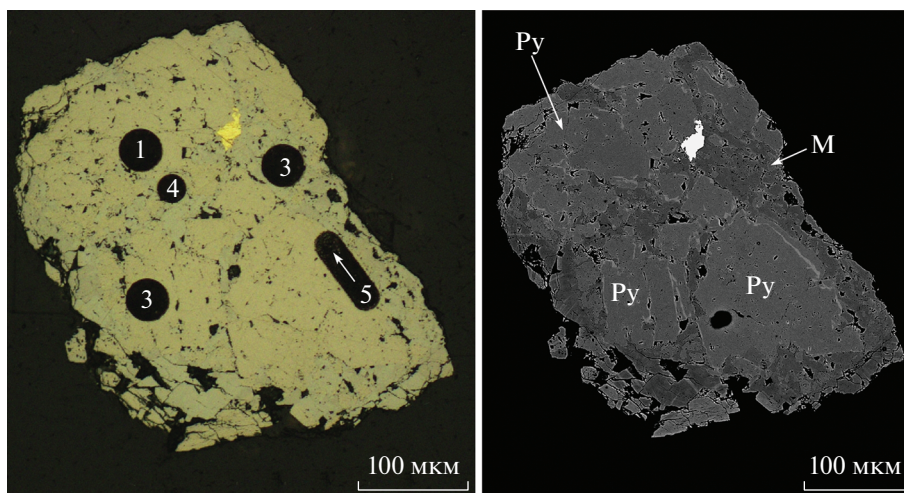


Рис. 3. Брекчиевидные сростания пирита (Py) и марказита (M) с самородным золотом (самая яркая фаза). Слева – снимок в отраженном свете в оптическом микроскопе с кратерами абляции, справа – в обратно-рассеянных электронах.

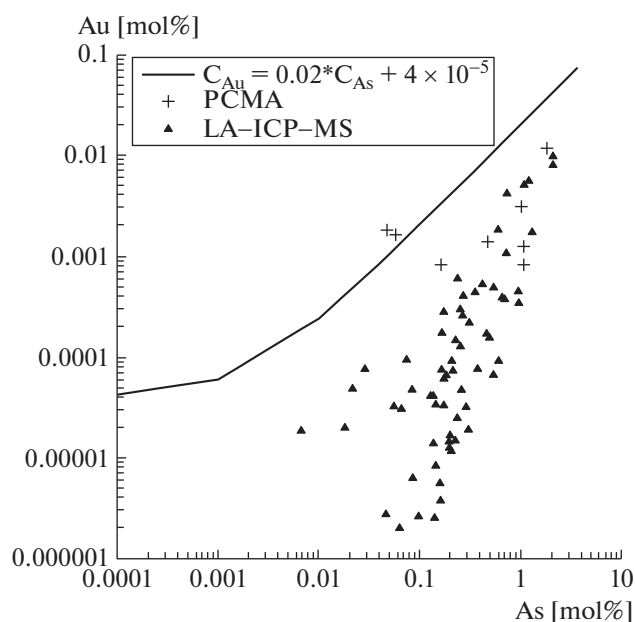


Рис. 4. График зависимости концентраций Au–As (в мольных %) месторождения Павлик. Сплошной линией обозначен предполагаемый предел растворимости золота [6].

ние и небольшие пики совместно с Ag, Bi, Te, реже – Co и Ni. Золото – при количествах до 3 г/т преобладает равномерное распределение в идиоморфных кристаллах, и неравномерное (до 5–7 г/т), совместное с Cu, Zn, Ag, Sb, Bi – в трещиноватых и деформированных зернах.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При нанесении всех составов пирита на график As–Au [6] большая часть проб оказалась ниже линии, отражающей эмпирический предел растворимости золота в пирите (рис. 4). Выше линии попадают две пробы низко-мышьяковистого пирита-1. Еще три пробы (PCMA) со значением As ниже предела обнаружения (0.02 и 0.04 мас. %) – две из пирита-1 и одна из пирита в сростании с марказитом – содержат Au 60, 70 и 90 г/т. При понижении предела обнаружения As до 0.02 мас. % (1σ), эти пробы также будут выше линии. По данным [6], ниже этой линии золото находится в виде твердого раствора в пирите и сорбировалось из растворов, ненасыщенных Au, где золото находилось в виде гидросульфидных комплексов [12]. Тогда как выше линии золото в пирите присутствует в виде наноразмерных частиц. По данным [7, 8] Au может находиться в состоянии твердого раствора в обедненном As пирите. По данным PCMA, в низко-мышьяковистом пирите месторождения Павлик золото выше предела обнаружения встречается точно, а по данным LA-ИСП-МС – распределение Au согласуется с Ag.

Это может свидетельствовать в пользу субмикронных частиц Au⁰.

Полученные данные позволяют частично реконструировать процесс взаимодействия флюидов, из которых происходило отложение сульфидов и золота. На начальной стадии отложения золота из раствора, ненасыщенного в отношении Au, при повышенных температурах и относительно быстром осаждении образовались тонкие каймы As-пирита с Au⁺¹ на обедненном примесями пирите, которые далее, при насыщении раствора Au и снижении температуры, обрастали марказитом с самородным золотом.

Пирит-1 с субмикронным Au⁰, вместе с арсениопиритом, судя по всему, послужил “затравкой” при кристаллизации мышьяковистого золотоносного пирита при позднем процессе из остаточных растворов, ненасыщенных золотом. Такое соотношение позднего золотоносного пирита с ранним резко отличается от установленного на месторождении Сухой Лог [2] и близко к соотношению пирита, богатого Au и As, и беспримесного пирита месторождений типа Карлин и колчеданных месторождений Урала [3, 5].

ВЫВОДЫ

Таким образом, впервые для пирита и арсениопирита месторождения Павлик определены диапазоны концентраций и характер распределения “невидимого” золота.

Установлено: 1) основным минералом-концентратором “невидимого” золота является мышьяковистый пирит; 2) FeS₂-фазы на месторождении представлены: обедненным примесями пиритом (1), который находится в ассоциации с обогащенным As, Pb, Ag, Sb марказитом (2) и самородным золотом, и поздним мышьяковистым золотоносным пиритом (3); 3) в арсениопирите низкие концентрации и равномерное распределение Au в идиоморфных и неравномерное – в деформированных кристаллах.

Самородное золото с сопутствующими минералами откладывается в микротрещинах сульфидов и вмещающих пород преимущественно на самостоятельной стадии минералообразования.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках темы Госзадания ИГЕМ РАН: “Металлогения рудных районов вулканоплутоногенных и складчатых орогенных поясов Северо-Востока России”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Genkin A.D., Bortnikov N.S., Cabri L.J., et al. A Multi-disciplinary Study of Invisible Gold in Arsenopyrite

- from Four Mesothermal Gold Deposits in Siberia, Russian Federation // *Econ. Geol.* 1998. V. 93. P. 463–487.
2. *Large R.R., Maslenikov V.V., Robert F., et al.* Multistage Sedimentary and Metamorphic Origin of Pyrite and Gold in the Giant Sukhoi Log Deposit, Lena Gold Province, Russia // *Econ. Geol.* 2007. V. 102. P. 1233–1267.
 3. *Викентьев И.В.* Невидимое и микроскопическое золото в пирите: методы исследования и новые данные для колчеданных руд Урала // *ГРМ.* 2015. Т. 57. № 4. С. 267–298.
 4. *Ковальчук Е.В., Тагиров Б.Р., Викентьев И.В. и др.* “Невидимое” золото в синтетических и природных кристаллах арсенопирита (Воронцовское месторождение, Северный Урал) // *ГРМ.* 2019. Т. 461. № 5. С. 62–63.
 5. *Gopon P., Douglas J.O., Auger M.A., et al.* A Nanoscale Investigation of Carlin-Type Gold Deposits: An Atom-Scale Elemental and Isotopic Perspective // *Econ. Geol.* 2019. V. 114. P. 1123–1133.
 6. *Reich M., Kesler S.E., Utsunomiya S., et al.* Solubility of Gold in Arsenian Pyrite // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2005. V. 69. P. 2781–2796.
 7. *Trigub A.L., Tagirov B.R., Kvashnina K.O., et al.* X-ray Spectroscopy Study of the Chemical State of “Invisible” Au in Synthetic Minerals in the Fe-As-S System // *Am. Mineral.* 2017. V. 102. P. 1057–1065.
 8. *Filimonova O.N., Tagirov B.R., Trigub A.L., et al.* The State of Au and As in Pyrite Studied by X-ray Absorption Spectroscopy of Natural Minerals and Synthetic Phases // *Ore Geol. Rev.* 2020. V. 121. P. 103475.
 9. *Савчук Ю.С., Волков А.В., Аристов В.В. и др.* Структура и состав золоторудных залежей месторождения Павлик // *Руды и металлы.* 2018. № 2. С. 77–85.
 10. *Аристов В.В., Григорьева А.В., Савчук Ю.С. и др.* Самородное золото и условия образования месторождения Павлик (Магаданская область) // *Геология и минерально-сырьевые ресурсы Северо-Востока России.* 2018. Т. 1. С. 18–21.
 11. *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.
 12. *Simon G., Kesler S. E., Chryssoulis S. L.* Geochemistry and Textures of Gold-bearing Arsenian Pyrite, Twin Creeks, Nevada: Implications for Deposition of Gold in Carlin-type Deposits // *Econ. Geol.* 1999. V. 94. P. 405–421.

“INVISIBLE” GOLD IN PYRITE AND ARSENOPYRITE FROM THE PAVLIK DEPOSIT (NORTH-EASTERN RUSSIA)

N. V. Sidorova^{a, #}, V. V. Aristov^{a, ##}, A. V. Grigor'eva^a, and Corresponding Member of the RAS A. A. Sidorov^a

^a *Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy, and Geochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation*

[#] *E-mail: nsidorova989@mail.ru*

^{##} *E-mail: rstvvv@yandex.ru*

The first study on the distribution pattern and concentration features of “invisible” gold in common sulfides was carried out for the typical gold-quartz deposit of the Kolyma region. New data was obtained on the composition and behavior of trace elements and gold in pyrite and arsenopyrite from the Pavlik deposit. The main concentrator of “invisible” gold on the deposit is the late arsenian pyrite-2. As and Au content is up to 4.1 wt % and 478 ppm by LA-ICP-MS and up to 3.4 wt. % and 570 ppm by EMPA respectively. Arsenian pyrite-2 overgrows the early pyrite-1 with low content of As and Au. Microinclusions of Pb-Zn-Cu-Sb-Ag-Bi-containing phases are concentrated along the borders of pyrite-1 and pyrite-2. Pyrite-2 is by an order depleted in Cu, Zn, Ag, Sb, Pb, Bi in comparison with pyrite-1. The maximum Au/As molar ratio in pyrite-2 is 0.006, which suggests the presence of structurally bonded Au in solid solution. In other case, depleted by trace elements pyrite is cemented with enriched in As, Ag, Sb, Au, Pb marcasite and native gold. In arsenopyrite there is a homogeneous distribution of gold at low concentrations (up to 3 ppm) in euhedral crystals and heterogeneous (up to 7 ppm) in deformed grains.

Keywords: North-Eastern Russia, Pavlik gold deposit, pyrite, arsenopyrite, “invisible” gold, EMPA, LA-ICP-MS