

УДК 549.01

Трудно назвать другой металл, который в истории человечества сыграл бы большую роль, чем золото. Человек в упорной борьбе завладел частью природного богатства. Но эта часть золота ничтожна по сравнению с количеством распыленного в природе металла.
Ферсман, 1954

МИНЕРАЛЫ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА В СУЛЬФИДНЫХ РУДАХ

© 2020 г. Г. А. Пальянова^{a, b, *}

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

^bНовосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: palyan@igm.nsc.ru

Поступила в редакцию 29.02.2020 г.

После доработки 23.03.2020 г.

Принята к публикации 29.03.2020 г.

Золото и серебро способны образовывать устойчивые природные соединения с разными элементами. Для золота известно 36 минералов: 10 — в классе “Самородные металлы, интерметаллиды” и 26 — в классе “Сульфиды (селениды, теллуриды, арсениды, антимониды, висмутиды)”. Для серебра количество зарегистрированных в ММА минералов — 194, и представлены они в 8 классах. По сравнению с золотом в классе “Самородные металлы, интерметаллиды” минералов серебра значительно меньше. Они широко представлены в классах “Сульфиды” и “Сульфосоли” (124). Кроме того, среди минералов серебра известны “галюиды” (фториды, хлориды, бромиды, йодиды) — 7, простые и сложные оксиды — 2, по одному минералу — в классах “сульфаты”, “фосфаты”, “арсенаты” и “ванадаты”. Оба металла входят в состав 12 минералов: самородное золото, самородное серебро, вейшанит, ютенбогаардит, петровскит, фишессерит, пенжинит, петцит, мутманнит, силванит, креннерит, безсмертновит. Ежегодно комиссией ММА регистрируется 4–6 минералов золота и серебра, поэтому существуют перспективы открытия новых минералов этих благородных металлов в ближайшем будущем. К элементам-индикаторам (фиксаторам), образующим с золотом природные соединения и свидетельствующим о возможном присутствии в сульфидных рудах минералов золота, следует отнести 13 элементов — это 7 металлов (Ag, Cu, Pd, Hg, Sn, Tl, Fe), 3 халькогена (Te, S, Se) и 3 металлоида (As, Sb, Bi). Для серебра этот ряд шире и включает дополнительно такие элементы, как Mn, Zn, Ge, Cd, V, O, H, F, Cl, Br, I, In и N. В обзоре представлены и обобщены результаты исследований состава самородного золота с примесями меди, ртути, палладия в золоторудных месторождениях разных типов. Охарактеризованы минералы золота и серебра, установленные автором совместно с коллегами при исследовании продуктивных минеральных ассоциаций некоторых золоторудных месторождений России — Улахан, Юное, Крутое, Джульетта, Дорожное (Магаданская область), Конечное (п-ов Таймыр), Купол, Валунистое (Чукотка), Малетойвая (Камчатка) и других. Представлены данные по минералам золота и серебра, присутствующим в сульфидных рудах и имеющим промышленное значение. Охарактеризованы их некоторые технологические свойства, включая растворимость и поведение под воздействием различных реагентов. Присутствие упорных минералов (калаверит, силванит, креннерит, петцит, ауристобит, мальдонит, фишессерит, ютенбогаардит, петровскит, пенжинит, вейшанит, юаньцзянит, хуньчуньит, анюит, костовит, нагиагит, богдановит, билибинскит, криддеит и другие), а также химический состав самородных золота и серебра являются важными технологическими факторами и должны учитываться при разработке технологии извлечения благородных металлов из руд. Наличие повышенных концентраций элементов-индикаторов (фиксаторов) минералов золота и серебра в сульфидных рудах — важный показатель и аргумент в пользу проведения детальных минералого-геохимических исследований исходного сырья. Выявление минеральных (микро-, нано-) форм золота и серебра в сульфидных рудах необходимо для разработки и усовершенствования рациональных схем обогащения.

Ключевые слова: золото, серебро, микроминералы, наноминералы, сульфидные руды, элементы-индикаторы

DOI: 10.31857/S0016777020050056

ВВЕДЕНИЕ

Общепринято, что вследствие своей химической инертности золото находится в рудах исключительно в виде самородного металла. Однако это не так. Несмотря на то что золото занимает первое место в ряду устойчивости химических элементов по способности сохраняться в самородном состоянии (Гавшин, 1968; Петровская, 1973; Летников, Вилор, 1981), оно может образовывать природные соединения со многими элементами (Boyle, 1979; Юшко-Захарова и др., 1986; <https://www.mindat.org/element/Gold>; <http://www.ruff.info/ima>). Серебро химически более активно по сравнению с золотом, и по этой причине количество минералов серебра (Boyle, 1968; <https://www.mindat.org/element/Silver>; <http://www.ruff.info/ima>) существенно больше, чем минералов золота. Начиная с 70-х годов XX века с появлением локального микрорентгеноспектрального анализа список минералов золота и серебра, установленных в сульфидных рудах, значительно увеличился. Некоторые из них, например, ютенбогаардит, ауристит, мальдонит, аурикуприд и другие, оказались не такими уж редкими и присутствуют в значимых количествах в золото(серебро)сульфидных рудах ряда месторождений (Vaughan, 2004; Chrysosoulis, McMullen, 2016; Wang, 2019).

Значительную часть запасов коренного золота в России и мире составляют сульфидные руды (Лодейщиков, 1999; Vaughan, 2004; Zhou et al., 2004; Беневольский и др., 2007; Бочаров, Абрютин, 2011; Михайлов и др., 2015). По содержанию сульфидов руды месторождений золота делят на малосульфидные (до 1–5 мас. %), умеренносульфидные (5–20 мас. %) и высокосульфидные (свыше 20 мас. %) (Петровская, 1973; Лодейщиков, 1999). По содержанию золота (г/т) руды подразделяются на: богатые — 10–30(50); рядовые — 3–6 до 10; бедные (убогие) — 2–3 и ниже. Многие сульфидные руды относятся технологами к упорным. Именно месторождения упорных сульфидных руд являются основным потенциальным источником производства золота (Сендек, Совмен, 1999; Стрижко, 2001; Захаров, Меретуков, 2013; Волков, Сидоров, 2017; и другие).

Вопросам переработки и обогащения сульфидных руд посвящено огромное количество работ отечественных и зарубежных исследователей (Gold ..., 2016). Несмотря на существенный прогресс, достигнутый в создании технологий переработки упорных руд, эксплуатация месторождений данного типа характеризуется высокими потерями благородных металлов (Шумилова, 2018). Важными драйверами развития золотодобывающей отрасли России являются добыча упорных руд, создание и развитие мощностей по их переработке (Тесленко, 2018). На взгляд автора этого обзора, недостаток существующих в России технологий

извлечения Au и Ag из сульфидных руд во многом определяется тем, что не в полной мере исследуется минералогия упорных руд и баланс собственных минералов золота и серебра, а также изоморфной, коллоидной, поверхностной, адсорбированной и других форм нахождения благородных металлов. Существующие в России технологии ориентированы в основном на присутствие в рудах благородных металлов в самородной форме (Плаксин, 1958; Зеленов, 1989; Лодейщиков, 1999; Стрижко, 2001; Захаров, Меретуков, 2013). Они не учитывают, что “упорное” золото и серебро в рудах может быть связано с микро- и нановключениями халькогенидов и других минералов золота и серебра. Выявление минеральных форм нахождения благородных металлов имеет важное значение и представляет интерес для минералогов и технологов.

Цель обзора — обобщить данные по минералогии золота и серебра в сульфидных рудах месторождений разных типов, накопленные автором и опубликованные другими исследователями. Важные задачи этой работы — показать разнообразие собственных минералов золота и серебра (микро- и нано-), привлечь внимание к элементам-индикаторам или элементам-фиксаторам их присутствия в сульфидных рудах, а также обосновать необходимость усовершенствования технологий извлечения благородных металлов из руд.

Минералогия золотосодержащих руд является ключевым фактором при прогнозировании ожидаемого поведения при их переработке (Goodall, Scales, 2007). Общеизвестно, что результаты исследований минералогии золота могут оказать глубокое влияние на переработку, но из-за трудностей и высокой стоимости работ по получению комплексной характеристики золотосодержащих руд надлежащий минералогический анализ часто не проводится. Минералы золота и серебра, присутствующее помимо самородной формы в сульфидных рудах, могут быть одной из причин их упорности (Harris, 1990; Chrysosoulis, Cabri, 1990; Paterson, 1990; Zhou et al., 2004; Vaughan, 2004; Marsden, House, 2006).

СОВРЕМЕННАЯ ТЕРМИНОЛОГИЯ

Поскольку существует неопределённость, неоднозначность и неточность в употреблении некоторых терминов, касающихся характеристики форм нахождения золота и серебра в сульфидных рудах, то следует далее дать пояснения, чтобы обеспечить лучшее понимание того, что имеется в виду, и избежать использования многих двойственных или неточных утверждений.

1. “Золото”, “серебро” — эти термины используют, когда говорят и об элементе, и о минерале. Более корректно, в случае металлической (само-

родной) минеральной формы, применять термин “самородное золото”, “самородное серебро”.

2. Согласно правилам, принятым ММА, для Au–Ag природных непрерывных твердых растворов выделено два минеральных вида: *самородное золото* – с содержанием Ag до 50 мас. % и пробностью 500–1000‰ (формульный состав $\text{Ag}_{0-0.65}\text{Au}_{1-0.35}$, массовое отношение $\text{Au/Ag} > 1$) и *самородное серебро* – с содержанием Ag более 50 мас. % и пробностью 0–500‰ ($\text{Ag}_{0.65-1}\text{Au}_{0.35-0}$, $\text{Au/Ag} < 1$).

3. “Невидимое золото” (“*Invisible gold*”) изначально означало самородное золото, невидимое невооруженным глазом (< 0.1 мм), но которое можно было определить аналитическими методами. Впоследствии этот термин был расширен до частиц самородного золота < 1 мкм [микромéтр = микрон (русское обозначение: мкм, международное: μm): $1 \text{ мкм} = 10^{-3} \text{ мм} = 10^{-6} \text{ м}$], что было ниже диапазона видимости оптических микроскопов, а затем еще < 0.1 мкм в соответствии с возможностями сканирующих электронных микроскопов (СЭМ). Частицы золота размером $1 \div 0.1$ мкм видимы под сканирующим электронным микроскопом, но их состав однозначно не диагностируется из-за матричной составляющей. Более современные методы (просвечивающая электронная микроскопия (LIMS); вторично-ионная масс-спектрометрия (SIMS); резонансно-ионизационная масс-спектрометрия (TOF), просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (HR-TEM), лазерная масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (LA-ICP-MS) и другие) (Викентьев, 2015; Chrissoulis, McMullen, 2016) могут обнаружить отдельные атомы золота $< 0.0001 \text{ мкм} = 0.1 \text{ нм} = 1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м}$ [наномéтр (русское обозначение: нм; международное: nm)]. Теперь использование более мощных и усовершенствованных методов позволило идентифицировать и анализировать микроструктуру и микрохимию таких включений в микро- и нанометровом диапазоне.

В последнее время широкое общенаучное значение приобрел термин “наноминералы”. В связи с этим выделяется четыре уровня размерности минеральных индивидов, характеризующихся своей структурной и морфологической спецификой (Юшкин, 2005; Конеев, 2006; Udubaş et al., 2008), но присутствует неопределенность, размытость и условность границ между ними. Ниже приведена классификация Н.П. Юшкина (2005) с некоторой корректировкой, рекомендуемая к использованию: 1) мегаминералы – более 1 м; 2) макроминералы – $1-10^{-4}$ м; 3) микроминералы – $10^{-4}-10^{-6}$ м ($100-1$ мкм) – минеральные индивиды, нижняя размерная граница которых (1 мкм) совпадает с размерной границей твердых частиц коллоидной степени дисперсности; они могут быть обнаружены только под микроскопом и встречаются в ос-

новном в виде включений или микроагрегатов в других минералах; 4) наноминералы – $10^{-6}-10^{-9}$ м ($1-10^{-3}$ мкм, или $1000-1$ нм) – наноиндивиды, нанокристаллы и другие надатомные и надмолекулярные наноразмерные твердые частицы с регулярной структурой.

Такие размерные интервалы близки к интервалам дисперсности, которые определены технологами (<http://metal-archive.ru/metallurgiya-zolotai-serebra/2576-zolotosoderzhaschie-rudy-i-mineraly.html>). По крупности минеральных индивидов самородное золото разделяется на следующие технологические виды: а) крупное (“макрозолото”) – > 0.1 мм (100 мкм), сравнительно легко освобождающееся при измельчении от связи с рудными материалами (“свободное золото”) и извлекаемое методами гравитационного обогащения (очень крупное: 1–5 мм; самородки – > 5 мм); б) мелкое (“микрозолото”) – размер вкраплений от 0.1 до 0.001 мм (от 100 до 1 мкм) – при измельчении частично освобождается, частично остается в сростках с минералами; трудно извлекается гравитационной концентрацией, но хорошо извлекается цианированием; в) тонкодисперсное, субмикроскопическое, ультрамелкое, “нанозолото” – размер частиц $1-10^{-3}$ мкм.

К “невидимому” золоту следует относить золото в виде твердого раствора или изоморфной примеси, входящей в структуры рудо- и породообразующих минералов. К “невидимому” золоту относят также фуллерены, коллоиды, кластеры и поверхностно-связанное золото размером $< 10^{-3}$ мкм (1 нм), которое адсорбировано на поверхности других минералов (Тauson и др., 2001; Тauson, Кравцова, 2002; Юшкин, 2005; Моисеенко, 2007; Chrissoulis, McMullen, 2016; Tauson et al., 2018).

4. “Сульфидным” золотом обычно называют самородное золото, находящееся в сростании с сульфидами железа, свинца, цинка, меди. Оно может полностью или частично быть закапсулировано в эти минералы. Однако золото и серебро образуют собственные сульфиды – акантит, ютенбогаардит (первооткрыватель Barton, 1978) и петровскаит (первооткрыватель Нестеренко и др., 1984). Поэтому следует различать сульфиды благородных и неблагородных металлов.

5. “Минералы золота и серебра”, “Au, Ag-содержащие минералы” в соответствии с формами нахождения благородных металлов в сульфидных рудах включают разный терминологический смысл и могут быть разделены на три группы:

а) Собственные минералы золота и серебра. В зависимости от размера зерен следует различать макро-, микро- и наноминералы.

б) Минералы (рудные и породообразующие), содержащие изоморфные примеси и частицы золота и серебра размером < 1 нм.

в) Минералы-матрицы (или коллекторы, или концентраторы), например, пирит, арсенопирит, содержащие включения минералов золота и серебра в виде частиц разной размерности от микро- до наноиндивидов.

Когда флюиды недонасыщены по отношению к золоту и серебру, по-видимому, их минеральные фазы не кристаллизуются (Gammons, Williams-Jones, 1995; Бортников и др., 2000; 2003). В работах Р. Бойля (Boyle, 1979; 1968), Р. Джонеса и М. Флейшера (Jones, Fleischer, 1969) приведена обширная сводка минералов, содержащих изоморфные примеси золота и серебра. Структурные механизмы, формы и пределы вхождения золота и серебра в минералы, особенно в сульфиды, изучаются многими исследователями (Миронов, Гелетий, 1979; Wu, Delbove, 1989; Genkin et al., 1998; Cabri et al., 2000; Таясон и др., 2002; Бортников и др., 1998; 2000; 2003; 2006; Ciobanu et al., 2012; Тагиров и др., 2014; Ковальчук и др., 2019; и многие другие) и заслуживают освещения в отдельной обзорной статье.

В этом обзоре основное внимание будет уделено собственным минералам золота и серебра. Автору хотелось привлечь внимание минералогов, технологов, металлургов и других специалистов к составу самородного золота и минералам золота и серебра, присутствующим в сульфидных рудах и влияющим на их упорность.

МИНЕРАЛЫ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА (МАКРО-, МИКРО-, НАНО-)

Минералы золота и серебра — типичные представители микро- и наноминералов. Как макроминералы они встречаются редко. Среди них известно о находках самородков золота и серебра весом в десятки килограммов (Boyle, 1968; 1979; Амузинский и др., 1992; Петровская, 1993; Шер, 1999). Значительная часть золота и серебра в земной коре находится в микро- и наноминеральной форме (Моисеенко, 2007).

Известно несколько обзорных работ по минералогии золота и серебра (Jones, Fleischer, 1969; Boyle, 1968; 1979; Петровская, 1973; Юшко-Захарова и др., 1986; Савва, 1995; 2018; Конеев, 2006; Спиридонов, 2010). В одном из ранних обзоров (Jones, Fleischer, 1969) к главным минералам золота отнесены такие разновидности самородного золота, как платинистое золото, порпечит (палладистое золото), родит (родистое золото), ауросмирид (осмистое золото), а также мальдонит, аурустибит, амальгамы, калаверит, сильванит, креннерит, петцит, нагиагит, монтбрейит и костовит.

В монографии Н.В. Петровской (1973) сообщается о 22 минералах золота, из них 13 — это интерметаллические соединения и твердые сплавы, 9 — теллуриды: самородное золото, кюстелит, куп-

роаурид, аурикуприд, аргентокупроаурид, родит, ираурид и ауросмирид, порпечит, мальдонит, ауровисмутин, бисмутаурид, аурустибит, аурамальгамы, калаверит, сильванит, креннерит, петцит, мутманнит, нагиагит, антамоцит, монтбрейит, костовит. На тот момент времени количество золотосодержащих минеральных видов с разными элементами составило по убыванию следующий ряд: Te (9) — Ag (7) — Cu (4) — Sb (2) — Bi (2) — Pb (2) — Pt (2) — Rh (1) — Ir (1) — Hg (1). Следует отметить, что среди минералов золота сульфиды еще не были открыты, и сообщалось, что “во всех генетически различных месторождениях, за исключением единичных случаев, главная форма нахождения золота — его самородные выделения, менее обычны теллуриды золота. Остальные минералы золота встречаются весьма редко” (Петровская, 1973, с. 50).

В монографии Р. Бойля (Boyle, 1979) среди минералов золота помимо тех, что перечислены Н.В. Петровской (1973), приведены палладистый купроаурид, сульфид и селенид золота и серебра — ютенбогаардит и фишессерит, а также теллуриды золота (не утвержден ММА). В список минералов серебра (Boyle, 1968) включены 62 минерала. К наиболее распространенным отнесены акантит, самородное серебро, пираргирит, прустит, Агтетраздрит Аг-теннантит, хлораргирит и аргенто-язрозит.

Увеличение числа минералов благородных металлов, связанное с широким внедрением в практику минералогических исследований новых методов, практическая значимость этих данных при изучении рудного вещества и огромное количество публикаций по этой теме привело к изданию справочника “Минералы благородных металлов” (Юшко-Захарова и др., 1986). В него вошли данные по 25 минералам золота и 76 — серебра. В монографии В.И. Зеленова (1989) приведена таблица минералов золота и серебра с характеристикой плотностей и твердости для большинства из них https://archivegold.lprime.ru/Aurum79/nature/tbl_au.html. Среди них — 16 самородных металлов, сплавов и интерметаллических соединений, 39 сульфидов и сульфосолей, 9 теллуридов, 6 галоидов и сульфатов. В обзоре Э.М. Спиридонова (2010) дана характеристика 46 минеральных видов и разновидностей золота. В обзорах Н.Е. Саввы количество минералов серебра северо-востока России выросло от 80 (Савва, 1995) до 100 минеральных видов (Савва, 2018).

В настоящее время в интернете доступны несколько баз данных по минералам (mindat, imineralogy, gruff.info, webminerals и другие). В mindat приведена информация о 30 минералах золота. Они относятся к двум классам — “Самородные металлы, интерметаллиды” (10 минеральных видов) и “Сульфиды” (сульфиды, селениды, теллу-

Таблица 1. Минералы золота и серебра класса “Элементы” (самородные металлы и интерметаллиды), утвержденные и не утвержденные (*) ММА, их формульный состав и свойства

Год рег.	Название минерала рус./англ.	Формула	Твердость	Плотность г/см ³
—	Самородное золото/native gold	Au _{1–0,35} Ag _{0–0,65}	2.5–3	15–19.31
—	Самородное серебро/native silver	Ag _{0,65–1} Au _{0,35–0}	2.5–3	10.5
1977	Вейшанит/Weishanite	(Au,Ag,Hg)	2.5	18.17
2017	Ауригидраргирумит/Aurihydrargyrumite	Au ₆ Hg ₅	2.5	16.86
1982	Тетра-аурикуприд/Tetra-auricupride	AuCu	3.5–4	14.67
1939	Купроаурит/Cuproauride	Cu ₃ Au	—	—
1950*	Аурикуприд/Auricupride	Cu ₃ Au	3.5	11.5
1987	Аньюит/Anyuite	AuPb ₂	3.5	13.49
1991	Хуньчунит/Hunchunite	Au ₂ Pb	3.5	15.99
2002	Новоднеприт/Novodneprite	AuPb ₃	—	12.9
1993	Юаньцзянит/Yuanjiangite	AuSn	3.5–4	11.7–11.9
2019	Румойит/Rumoiite	AuSn ₂	—	—

риды) (20 минеральных видов). В отличие от других баз, в mindat даны характеристики и разновидности самородного золота, содержащие изоморфные примеси Cu, Pd, Pt, Hg и Fe. В этой базе данных минералов серебра — 140, и они относятся к нескольким классам: “Самородные металлы, интерметаллиды” — 6, “Сульфиды и сульфосоли” (сульфиды, селениды, теллуриды; арсениды, антимониды, висмутиды; сульфарсениды, сульфантимониды, сульфовисмутиты и др.) — 124, “Галоиды” (фториды, хлориды, бромиды, йодиды) — 7, простые и сложные оксиды — 2, а также сульфаты, фосфаты, арсенаты, ванадаты — по одному минералу. Наибольшее количество видов минералов серебра представлено сульфидами (124). В базу данных webmineral.com включено 33 минерала с Au и 167 минералов с Ag.

Наиболее полно представлены минералы золота и серебра в базе ima-mineralogy. На январь 2020, по обновленным данным ММА, минералов с Au — 36, минералов с Ag — 194, из них минералов, в состав которых входят оба металла, — 12 (<https://www.ima-mineralogy.org/Minlist.htm> или <https://rruff.info/ima/>). Минералы золота, не разрешенные IMA (<http://rruff.info/ima/#>) — минерал Au₃Cu, электрум (Au,Ag) и другие. Кроме того, в рудах некоторых месторождений найдено много минеральных веществ, которые недостаточно полно изучены, чтобы быть зарегистрированными ММА, и поэтому не имеют названия. Например, аурантимонат AuSbO₃, гидроксид (Au,Ag,Cu)(OH)₂, оксигидрателлуриды (Au,Ag,Cu)TeO₃(OH)₂, сложные оксителлуриды 9(Au,Ag,Cu)O · (Au,Ag,Cu)TeO₃, 2(Au,Pb,Cu,Ag)O · (Au,Pb,Cu,Ag)TeO₃, теллурид Au₂Te₃ (Некрасов, 1991), Au–Sb(Te,Se,S,As) оксиды, халь-

когенид Au(Se,Te) (Tolstykh et al., 2018; 2019; Пальянова и др., 2019).

На основе базы данных ММА автором построен ряд по количеству природных соединений золота с разными элементами (по убыванию): Te (16) — Ag (12) — Pb (11) — S (9) — Cu (8) — Sb (6) — Bi (5) — Se (3) — Tl (2) — Sn (2) — Hg (2) — Fe (1). Как видно из этого ряда и табл. 1–4, больше всего среди них минералов золота с халькогенами: с теллуrom — безсмертновит, билибинскит, богдановит, бакхорнит, калаверит, хонейт, монтбрейт, музеумит, мутманнит, нагиагит, пампалоит, петцит, сильванит; с серой — бакхорнит, криддлеит, джонассонит, музеумит, нагиагит, пенжинит, петровскит, ютенбогаардит; с селеном (3) — фишессерит, малетойвамит, пенжинит. Для золота и висмута установлено 5 минералов (мальдонит, матильдит, бакхорнит, джонассонит, богдановит), для золота и сурьмы — 6 (монтбрейт, аурустибит, пампалоит, музеумит, криддлеит, нагиагит). Все эти элементы следует отнести к потенциальным индикаторам-фиксаторам собственных минералов золота в сульфидных рудах. Наиболее важные среди них металлы (Cu, Pd, Hg), халькогены (Te, S, Se) и металлоиды (As, Sb, Bi). Д.В. Рундквист (1997) выделяет для золота ряд геохимических парагенезисов, в которые попали еще W, Mo и Zn: W/Au–Mo/Au–As/Au–Cu–Pb–Zn/Au–Te/Au–Ag/Au–Sb/Au–Sb–As–Hg.

Ряд по количеству природных соединений серебра с разными элементами (по убыванию) значительно шире. Он включает не 12 элементов, как для золота, а 27: S (141) — Pb (66) — Sb (60) — Cu (53) — As (43) — Bi (37) — Te (26) — Hg (22) — Fe (16) — Se (15) — Au (12) — Tl (11) — Cl (9) — Pd (8) — O (8) — Mn (7) — Sn (7) — Zn (6) — I (5) — H (4) — In (3) — Ge (3) — Br (2) — Cd (2) — V (1) —

Таблица 2. Минералы золота и серебра класса “Сульфиды” (сульфиды, селениды, теллуриды; арсениды, антимониды, висмутиды и другие)

Год рег.	Название минерала рус./англ.	Формула	Твердость	Плотность г/см ³
<i>Сульфиды</i>				
1855	Акантит/Acanthite	Ag ₂ S	2–2.5	7.2–7.4
1977	Ютенбогаардит/Uytenbogaardtite	Ag ₃ AuS ₂	2	8.29
1983	Петровскаит/Petrovskaitite	AuAgS	2–2.5	9.5
1994	Ленаит/Lenaite	AgFeS ₂	4.5	4.57
1866	Аргентопирит/Argentopyrite	AgFe ₂ S ₃	3.5–4	4.25
1827	Штернбергит/Sternbergite	AgFe ₂ S ₃	1.5–2	4.10–4.21
1970	Аргентопентландит /Argentopentlandite	Ag(Fe,Ni) ₈ S ₈	3.5	4.46
1858	Джалпаит/Jalpaite	Ag ₃ CuS ₂	2–2.5	6.82
1966	Маккинстрит/Mckinstryite	Ag _{5-x} Cu _{3+x} S ₄	1.5–2.5	6.61
1832	Штрмейрит/Stromeyerite	AgCuS	2.5–3	6.2–6.3
1983	Имитерит/Imiterite	Ag ₂ HgS ₂	2.5–3	—
1971	Балканит/Balkanite	Cu ₉ Ag ₅ HgS ₈	3.5	6.318
1866	Аргиродит/Argyrodite	Ag ₈ GeS ₆	2.5–3	6.29
2002	Путцит/Putzite	(Cu _{4.7} Ag _{3.3})GeS ₆	3–3.5	5.788
2014	Колдвеллит/Coldwellite	Pd ₃ Ag ₂ S	—	9.90
1995	Лафоретит/Laforêtite	AgInS ₂	3	4.93
2014	Агмантинит/Agmantinite	Ag ₂ MnSnS ₄	2–2.5	4.574
<i>Селениды</i>				
1828	Науманнит/Naumannite	Ag ₂ Se	2.5	7–8
1971	Фишессерит/Fischesserite	Ag ₃ AuSe ₂	2	9.05
1818	Эвкайрит/Eucairite	AgCuSe	2.5	7.6–7.8
2004	Селеноялпаит/Selenojalpaite	Ag ₃ CuSe ₂	4–4.5	7.64
1996	Христанлейит/Chrisstanleyite	Ag ₂ Pd ₃ Se ₄	5	8.30
<i>Теллуриды</i>				
1868	Калаверит/Calaverite	AuTe ₂	2.5–3	9.1–9.4
1845	Петцит/Petzite	Ag ₃ AuTe ₂	2.5–3	8.74
1911	Мутманнит/Muthmannite	AuAgTe ₂	2.5	11.04
1832	Сильванит /Sylvanite	(Au,Ag) ₂ Te ₄	1.5–2	8.16
1877	Креннерит/Krennerite	Au ₃ AgTe ₈	2–3	8.62
1914	Эмпрессит/Empressite	AgTe	3–3.5	7.61
1843	Гессит/Hessite	Ag ₂ Te	2–3	8.24–8.45
1878	Штюцит/Stützite	Ag _{5-x} Te ₃ , x = 0.24–0.36	3.5	7.74
1980	Сопчеит/Sopcheite	Ag ₄ Pd ₃ Te ₄	3.5	—
1965	Костовит/Kostovite	CuAuTe ₄	2–2.5	7.94
1979	Безсмертновит/Bezsmertnovite	(Au,Ag) ₄ Cu(Te,Pb)	4.5	16.3
1977	Билибинскит/Bilibinskite	PbCu ₂ Au ₃ Te ₂	4.5	12.7
1978	Богдановит/Bogdanovite	(Au,Te,Pb) ₃ (Cu,Fe)	4.5	14.4
2015	Хонеаит/Honeaite	Au ₃ TlTe ₂	—	11.18
<i>Арсениды, антимониды, висмутиды</i>				
1959	Новакит/Novákite	Cu ₂₀ AgAs ₁₀	3–3.5	6.7

Таблица 2. Окончание

Год рег.	Название минерала рус./англ.	Формула	Твердость	Плотность г/см ³
1969	Кутинаит/Kutinaite	Ag ₆ Cu ₁₄ As ₇	4.5	8.38
1952	Ауростибит/Aurostibite	AuSb ₂	3	9.98
1832	Дискразит/Dyscrasite	Ag ₃ Sb	3.5–4	9.71
1949	Алларгентум/Allargentum	(Ag _{1-x} Sb _x)	3.5	10
1869	Мальдонит/Maldonite	Au ₂ Bi	1.2–2	15.70
<i>Сложные халькогениды</i>				
2018	Пампалоит/Pampaloite	AuSbTe	4–5	9.33
1986	Кервеллеит/Cervelleite	Ag ₄ TeS	2	8.53
2019	Малетойваямит/Maletoyvayamite	Au ₃ Se ₄ Te ₆	—	7.84
2009	Курилит/Kurilite	Ag ₈ Te ₃ Se	3	7.80
2012	Альбурнит/Alburnite	Ag ₈ GeTe ₂ S ₄	4	7.83
2005	Ченгудаит/Chengudaite	Ag ₉ Fe ³⁺ Te ₂ S ₄	2–3	6.85
1965	Волинскит/Volynskite	AgBiTe ₂	2.5–3	8.01
1987	Криддлеит/Criddleite	TlAg ₂ Au ₃ Sb ₁₀ S ₁₀	3–3.3	6.86
1988	Бакхорнит/Buckhornite	AuPb ₂ BiTe ₂ S ₃	2.5	8.25
2003	Музеумит/Museumite	[Pb ₂ (Pb,Sb) ₂ S ₈][(Te,Au) ₂]	1–1.5	11
1845	Нагиагит/Nagyágite	[Pb ₃ (Pb,Sb) ₃ S ₆](Au,Te) ₃	1–1.5	7.35–7.49
1982	Пенжинит/Penzhinite	(Ag,Cu) ₄ Au(S,Se) ₄	—	8.13

Ni (1) — F (1). В отличие от золота, минералов серебра с серой (141) больше, чем с теллурием (26). Минералов серебра с селеном — 15, что существенно больше, чем минералов золота с селеном (3). Природные соединения серебра с халькогенами (S, Te, Se) — наиболее распространенные минералы этого элемента. Потенциальных элементов-фиксаторов минералов серебра значительно больше, чем у золота.

Ежегодно открываются новые минералы золота и серебра. Согласно базе данных ММА, за последние 5 лет их зарегистрировано 26: с 2015 по 2018 гг. — по 5, в 2019 — 6. Судя по тенденции, в последующие годы следует также ожидать открытия новых минералов. Известны соединения золота с галогенидами — фториды (AuF₃, AuF₅), хлориды (AuCl, [AuCl₃]₂, Au₄Cl₈), бромиды (AuBr, [AuBr₃]₂), йодид (AuI), оксид (Au₂O₃) и другие. Однако в природе эти соединения пока не обнаружены.

В последние три десятилетия стали появляться публикации по минералогии Au(Ag)-сульфидных руд, в которых многие минералы золота и серебра стали называть распространенными и промышленно значимыми. В базе данных mindat к наиболее распространенным рудным минералам, помимо самородных золота и серебра, отнесены акантит, калаверит, петцит и пираргирит. Д.Д. Харрис (Harris, 1990) отмечал, что на месторождении Хем-

ло (Онтарио, Канада) основным минералом золота является ртутьсодержащее золото. Другими наиболее распространенными и важными минералами золота этот автор считает также ауростибит и теллуриды золота и серебра — калаверит, креннерит и петцит.

Дж.П. Вугхан (Vaughan, 2004) к основным минералам золота золотосодержащих руд относит не только Au-Ag теллуриды и ауростибит, но и мальдонит, и аурикуприд. Дж. Жоу с соавторами (Zhou et al., 2004) в список промышленно значимых минералов золота, в дополнение к выше перечисленным минералам, включает также тетраурикуприд, фишессерит, ютенбогаардит, петровскит, пенжинит, вейшанит, юаньцзянит, гунчунит, анюит, костовит, нагиагит, бакхорнит, безсмерновит, богдановит, билибинскит и криддлеит.

В работе В.А. Бочарова и Д.В. Абрютин (2011) к главным рудным минералам золота и серебра, наряду с самородными золотом и серебром, отнесены акантит, креннерит, калаверит, сильванит, петцит, науманнит, дискразит, матильдит и гессит. Дж. Жоу и Ю. Гу (Zhou, Gu, 2016) к промышленно значимым минералам золота причисляют теллуриды и сульфиды золота (табл. 2). В обзоре (Chrysosoulis, McMullen, 2016) приводится 26 минералов золота, включая палладистое золото и аурантимонат AuSbO₃ (не утвержден ММА).

Таблица 3. Минералы золота и серебра класса “Сульфосоли” (сульфоарсенинты, сульфоантимониты, сульфовисмутиты и др.)

Год рег.	Название минерала рус./англ.	Формула	Твердость	Плотность г/см ³
1985	Аргентотеннантит/Argentotennantite	(Zn)Ag ₆ (Cu ₄ Zn ₂)As ₄ S ₁₃	3.5	5.20
2016	Аргентотетраэдрит/Argentotetrahedrite	(Fe)Ag ₆ (Cu ₄ Fe ₂)Sb ₄ S ₁₃	—	—
1853	Фрайбергит/Freibergite	Ag ₆ (Cu ₄ Fe ₂)Sb ₄ S ₁₂	3.5–4	5.41
2017	Рождественскаит/Rozhdestvenskayaite	Ag ₆ (Ag ₄ Zn ₂)Sb ₄ S ₁₃	3	—
1832	Прустит/Proustite	Ag ₃ AsS ₃	2–2.5	5.57
1840	Ксантоконит/Xanthoconite	Ag ₃ AsS ₃	2–3	5.54
1941	Дервиллит/Dervillite	Ag ₂ AsS ₂	1–1.5	5.62
1967	Биллингслеит/Billingsleyite	Ag ₇ AsS ₆	2.5	5.92
1982	Селеностефанит/Selenostephanite	Ag ₅ Sb(Se,S) ₄	3–3.5	7.44
1905	Трехманнит/Trechmannite	AgAsS ₂	1.5–2	4.78
1831	Пираргирит/Pyargyrite	Ag ₃ SbS ₃	2.5	5.82
1868	Пиростильпнит/Pyrostilpnite	Ag ₃ SbS ₃	2	5.94
1829	Миаргирит/Miargyrite	AgSbS ₂	2.5	5.25
1997	Кубоаргирит/Cuboargyrite	AgSbS ₂	3	4.82
1845	Стефанит/Stephanite	Ag ₅ SbS ₄	2–2.5	6.26
1883	Матильдит/Matildite	AgBiS ₂	2.5	6.9
2004	Джонассонит/Jonassonite	AuBi ₅ S ₄	2.5–3	8.64
1954	Павонит/Pavonite	AgBi ₃ S ₅	2	6.8
1871	Диафорит/Diaphorite	Ag ₃ Pb ₂ Sb ₃ S ₈	2.5–3	6.04
1893	Андорит IV/ Andorite	AgPbSb ₃ S ₆	—	—
1892	Андорит VI/ Andorite	AgPbSb ₃ S ₆	—	—
1920	Овихиит/Owyheeite	Ag ₃ Pb ₁₀ Sb ₁₁ S ₂₈	2.5	6.03
1845	Фрейеслебениит/Freieslebenite	AgPbSbS ₃	2.5	6.20–6.23
1853	Шапбахит/Schapbachite	Ag _{0.4} Pb _{0.2} Bi _{0.4} S	3–4	7.02
1976	Эскимоит/Eskimoite	Ag ₇ Pb ₁₀ Bi ₁₅ S ₃₆	4	7.12
1991	Бородаевит/Borodaevite	Ag ₅ (Bi,Pb,Fe) ₈ (Sb,Bi) ₂ S ₁₇	3.5	6.32
1896	Пирсеит/Pearceite	[Ag ₉ CuS ₄][(Ag,Cu) ₆ (As,Sb)S ₇]	2.5–3	6.15
1829	Полибазит/Polybasite	[Ag ₉ CuS ₄][(Ag,Cu) ₆ (Sb,As) ₂ S ₇]	2.5–3	6.1
2006	Селенополибазит/Selenopolybasite	[(Ag,Cu) ₆ (Sb,As) ₂ (S,Se) ₇] [Ag ₉ Cu(S,Se) ₂ Se ₂]	3–3.5	6.55
1889	Лиллианит/Lillianite	Pb _{3–2x} Ag _x Bi _{2+x} S ₆	2–3	7–7.2
1946	Монтбрейит/Montbrayite	(Au,Ag,Sb,Bi,Pb) ₂₃ (Te,Sb,Bi,Pb) ₃₈	2.5	9.94
1894	Канфильдит/Canfieldite	Ag ₈ SnS ₆	2.5	6.2–6.3

Примечание. Редкие минералы серебра – Анжелаит/Ángelaite Cu₂AgPbBiS₄, Арамайойт/Aramayoite Ag₃Sb₂(Bi,Sb)S₆, Аркубит/Arcubisite Ag₆CuBiS₄, Аргентобаумхуэрит/Argent baumhauerite Ag_{1.5}Pb₂₂As_{33.5}S₇₂, Баумстаркит/Baumstarkite Ag₃Sb₃S₆, Бенжаминит/Benjaminite Ag₃Bi₇S₁₂, бенлеонардит/ Benleonardite [Ag₆(Sb,As)₂S₆Te] [Ag₉Cu(S,Te)₂Te₂], Берриит/Berryite Cu₃Ag₂Pb₃Bi₇S₁₆, Кардуччиит/Carducciite (Ag₂Sb₂)Pb₁₂(As,Sb)₁₆S₄₀, Купробисмутит/Cuprobismutite Cu₈AgBi₁₃S₂₄, Купромакопавонит/Cupromakoravonite Ag₃Cu₈Pb₄Bi₁₉S₃₈, Купромаковицкиит/Cupromakovickyite Cu₄AgPb₂Bi₉S₁₈, Купропавонит/Cupropavonite Cu_{0.9}Ag_{0.5}Pb_{0.6}Bi_{2.5}S₅, Купропирсеит/Cupropearceite [Cu₆As₂S₇][Ag₉CuS₄], Купрополибазит/Cupropolybasite [Cu₆Sb₂S₇][Ag₉CuS₄], Дантопайт/Dantopaite Ag₅Bi₁₃S₂₂, Феттелит/Fettelite [Ag₆As₂S₇][Ag₁₀HgAs₂S₈], Физелиит/Fizélyite Ag₅Pb₁₄Sb₂₁S₄₈, Фрейеслебениит/Freieslebenite AgPbSbS₃, Габриэлит/Gabrielite Ti₆Ag₃Cu₆(As, Sb)₉S₂₁, Густавит/Gustavite AgPbBi₃S₆, Хатчит/Hatchite AgTiPbAs₂S₅, Окартит/Hocartite Ag₂(Fe²⁺,Zn)SnS₄, Лаффиттит/Laffittite AgHgAsS₃, Ленгенбахит/Lengenbachite Ag₄Cu₂Pb₁₈As₁₂S₃₉, Литохлеббит/Litochlebite Ag₂PbBi₄Se₈, Маковицкиит/Makovickyite Cu_{1.12}Ag_{0.81}Pb_{0.27}Bi_{5.35}S₉, Манганоквадратит/Manganocubate AgMnAsS₃, Маррит/Marrite AgPbAsS₃, Маццеттиит/Mazzettiite Ag₃HgPbSbTe₅, Муммеит/Mummeite Cu_{0.58}Ag_{3.11}Pb_{1.10}Bi_{6.65}S₁₃, Нейит/Neyite Ag₂Cu₆Pb₂₅Bi₂₆S₆₈, Урейит/Ourayite Ag₃Pb₄Bi₅S₁₃, Парастерриит/Parasterryite Ag₄Pb₂₀Sb₁₄As₁₀S₅₈, Пиркитасит/Pirquitasite Ag₂ZnSnS₄, Квадратит/Quadratite Ag(Cd,Pb)AsS₃, Рамдорит/Ramdohrite Pb_{5.9}Fe_{0.1}Mn_{0.1}In_{0.1}Cd_{0.2}Ag_{2.8}Sb_{10.8}S₂₄, Ратит/Rathite Ag₂Pb_{12–x}Tl_{x/2}As_{18+x/2}S₄₀, Рэйит/Rayite Pb₈(Ag,Tl)₂Sb₈S₂₁, Рошинит/Roshchinite Ag₁₉Pb₁₀Sb₅₁S₉₆, Самсонит/Samsonite Ag₄MnSb₂S₆, Стерриит/Sterryite Cu(Ag,Cu)₃Pb₁₉(Sb,As)₂₂(As–As)₅₆, Зихерит/Sicherite TiAg₂(As,Sb)₃S₆,

Тойохаит/Toyohaite Ag¹⁺(Fe_{0.5}Sn_{1.5}⁴⁺)S₄, Трежерит/Treasurite Ag₇Pb₆Bi₁₅S₃₂, Цнигриит/Tsnigriite Ag₉SbTe₃S₃, Тубулит/Tubulite Ag₂Pb₂₂Sb₂₀S₅₃, Учукчакуайт/Uchucchacuaite AgMnPb₃Sb₅S₁₂, Викингит/Vikingite Ag₅Pb₈Bi₁₃S₃₀, Зоубекит/Zoubekite AgPb₄Sb₄S₁₀.

Таблица 4. Минералы золота и серебра классов “Галоиды”, “Гидроксихлориды”, “Сульфаты” и других

Год рег.	Название минерала (рус./англ.)	Формула	Твердость	Плотность г/см ³
1875	Хлораргирит/Chlorargyrite	AgCl	1.5–2.5	5.556
1841	Бромаргирит/Bromargyrite	AgBr	2.5	6.474
1854	Иодаргирит/Iodargyrite	AgI	1.5–2	5.69
1969	Бидоит/Bideauxite	AgPb ₂ F ₂ Cl ₃	3	6.274
1991	Капгароннит/Capgaronnite	AgHgClS	—	6.19
1997	Илтисит/Iltisite	HgAgSCl	—	6.59
2018	Ханауэрит/Hanauerite	AgHgSI	—	—
1986	Перрудит/Perroudite	Hg ₅ Ag ₄ S ₅ (I,Br) ₂ Cl ₂	2	6.6
1923	Аргентоярозит/Argentojarosite	AgFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	3.5–4.5	3.66
1891	Болеит/Boleite	KAg ₉ Pb ₂₆ Cu ₂₄ Cl ₆₂ (OH) ₄₈	3–3.5	5.054
1973	Кецалькоатлит/Quetzalcoatlite	Cu ₃ Zn ₆ Te ₂ O ₁₂ (OH) ₆ (Ag,Pb)Cl	3	6.05
1867	Штетефельдит/Stetefeldtite	Ag ₂ Sb ₂ (O,OH) ₇	3.5–4.5	4.12–4.24
2017	Рудабаняит/Rudabányaite	(Ag ₂ Hg ₂)(AsO ₄)Cl	—	—

В работе Викентьева (2015) показано многообразие минералов золота и серебра в колчеданных рудах на примере Уральских месторождений. Выявлено, что наличие As в пирите, так же как и других элементов-примесей (Te, Co, Mn, Cu, Hg, Ag и др.), способствует вхождению Au в сульфид железа, но в большей степени не в изоморфной, а в связанной с дефектами форме. Видимое золото и серебро (>1 мкм) представлено включениями сульфосолей серебра (пираргирит, фрайбергит, стефанит, полибазит, пиростильпнит, аргентотетраэдрит, пирсеит, прустит), самородных золота и серебра, Au–Ag теллуридов (гессит, эмпрессит, калаверит), реже Au–Ag сульфидов (петровскаит, ютенбогаардит).

В сульфидных рудах месторождений Норильского района значительная часть золота и серебра присутствует в виде Au–Ag твердых растворов, однако известны находки сульфидов серебра и золота (Спиридонов, 2010₂; Sluzhenikin, Mokhov, 2015).

Самородное золото, теллуриды, сульфиды и селениды золота и серебра встречаются в виде макро- и микровключений в сульфидах благородных металлов, особенно в пирите (фиг. 1, 2), марказите, халькопирите, сфалерите и арсенопирите, сульфосолях (минералы группы тетраэдритов), силикатах (кварц, халцедон, серицит), карбонатах (кальцит, доломит, анкерит), сульфатах (барит, гипс) и углеродистом веществе (Spry et al., 2004). На выбор процесса, используемого при металлургическом извлечении, влияет как состав минерала-матрицы, так и состав собственных минералов благородных металлов. Некоторые минералы серебра до сих пор называют редкими, второстепенными и поэтому не имеющими

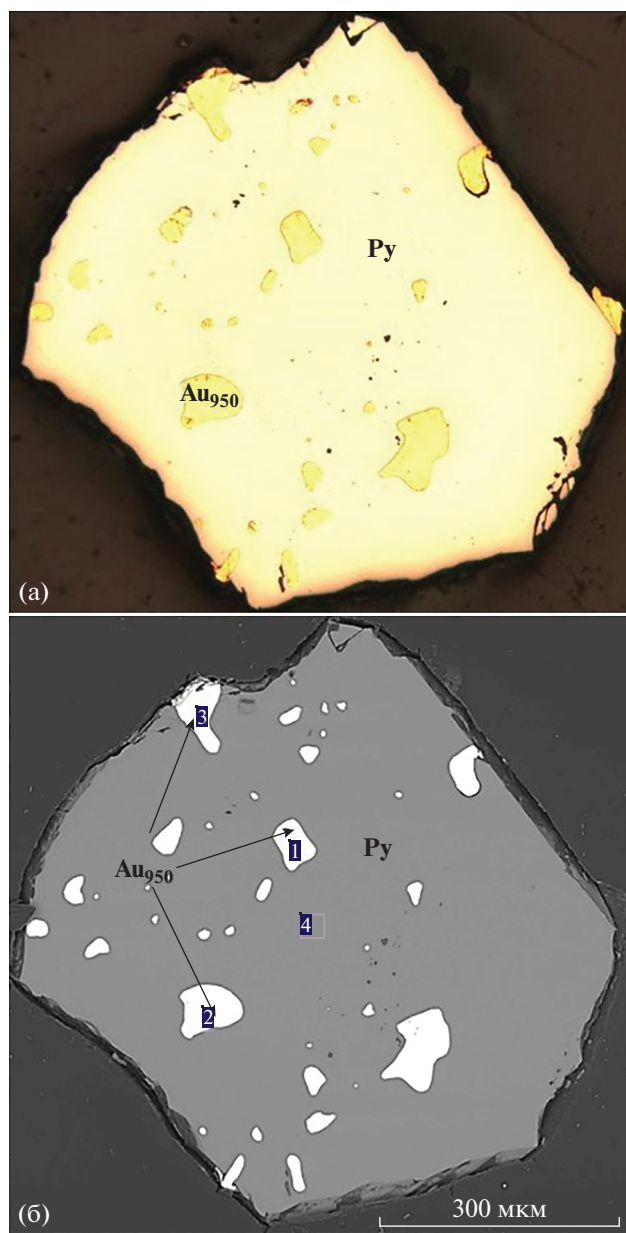
промышленного значения (табл. 3, примечание). Однако со временем и развитием новых технологий их статус может измениться.

В следующих разделах приведена информация о промышленно значимых минералах золота и серебра. Таблицы 1–4 составлены на основе базы данных MMA (<http://rruff.info/ima>). В них включены формульный состав, год открытия, а также такие характеристики этих минералов, как плотность и твердость, которые важны технологам и минералогам. В примечании к табл. 3 приведены названия и формульный состав редких минералов золота и серебра. Перевод (с английского на русский) названий большинства минералов, известных до 2008, взят из минералогического словаря (Кривовичев, 2008).

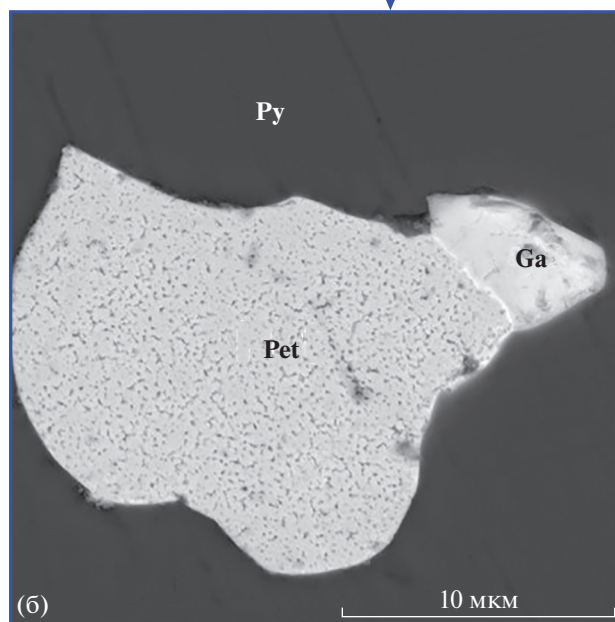
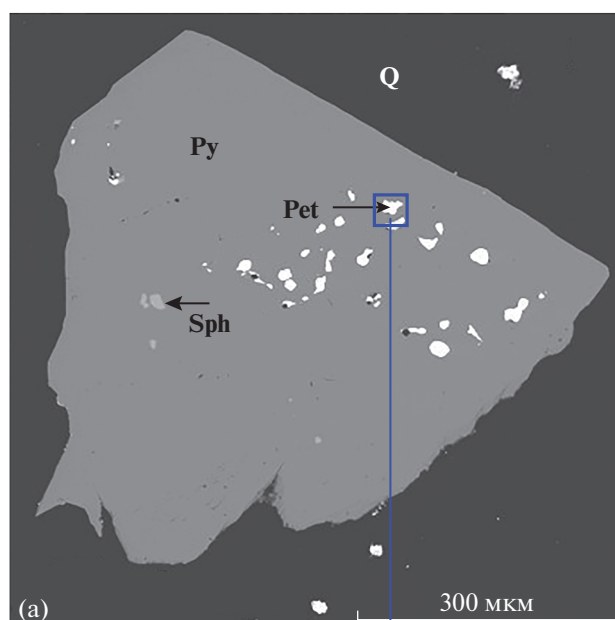
САМОРОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ, ИНТЕРМЕТАЛЛИДЫ

В табл. 1 приведены минералы золота и серебра, относящиеся к классу “Самородные металлы, интерметаллиды” – природные твердые растворы и интерметаллические соединения благородных металлов с медью, ртутью, свинцом и оловом.

Самородное золото, обнаруженное в различных типах месторождений, является наиболее распространенным и наиболее важным минералом золота. Чистое самородное золото без примесей встречается редко. Главный элемент-примесь в самородном золоте – это серебро, которое образует с золотом непрерывный твердый раствор. Данные по пробности самородных золота и серебра, а также составам минеральных ассоциаций на эндогенных месторождениях разных генетических типов обобщены в ряде работ (Shikazono, Shimizu, 1987; Morrison et al., 1991; Palyanova,



Фиг. 1. Пирит с включениями высокопробного золота. Золото-кварцевое месторождение Советское (Енисейский край, Россия). а – оптическое (в отраженном свете) фото, б – СЭМ-фото.

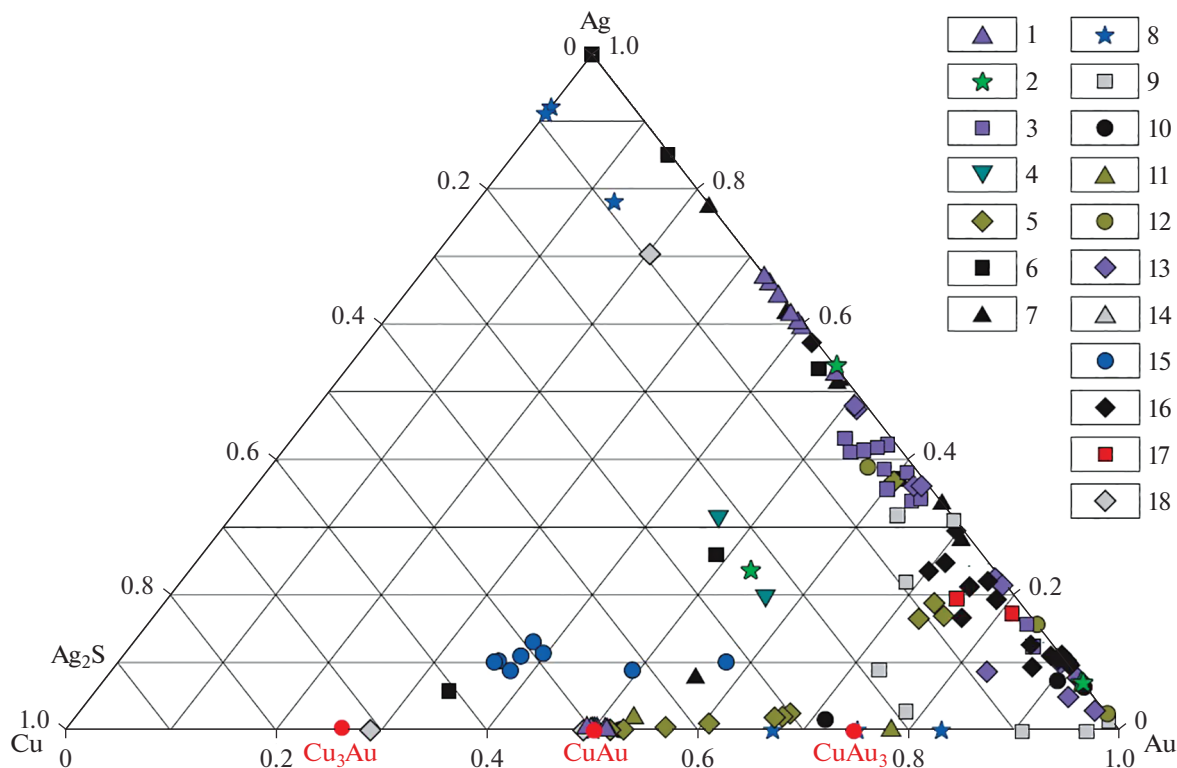


Фиг. 2. Включения петровскита (Pet), галенита (Ga) и сфалерита (Sph) в пирите (Py). Месторождение Джульетта, участок Тихий (Магаданская область, Россия). СЭМ-фото.

2008; Liang, Hoshino, 2015; Пальянова и др., 2019). На одних месторождениях пробность самородного золота варьирует в узком интервале и имеет высокие значения, на других – характеризуется низкой пробностью и охватывает широкий интервал значений.

В качестве изоморфных примесей наиболее часто в самородном золоте присутствуют Cu, Hg и Pd (Мурзин, Сазонов, 1999; Гасков и др., 2017; Cabral et al., 2008; 2009; Спиридонов, 2010_{1,2}; и другие). Для этих элементов известны и интерметал-

лиды с золотом (Мурзин, Суставов, 1989; Cabral et al., 2008; 2009). Ряд других примесных элементов (Bi, Rh, Ru, Pb, S, Se, Te, Sb и другие) могут входить изоморфно в состав золота, однако их количества ограничены их растворимостью в золоте и поэтому незначительны (Диаграммы ..., 1996). В самородном золоте установлен широкий спектр элементов-примесей, включающий не только Ag, Cu, Hg, Pt, Pd, Rh, Ir, Fe, As, Sb, S, Se, Te, Bi, Ti, Cr, Ni, Co, Mn, W, Sn, U, Th, He, но и редкозе-



Фиг. 3. Тройная диаграмма Ag—Au—Cu с составами (ат. доли) самородных золота и серебра, содержащих медь, разных объектов (Чудненко, Пальянова, 2014 и цитируемая литература). 1 — гипербазиты Агардагского массива (Южная Тува, Россия); 2 — базит-гипербазиты Хурай-Жалгинского массива (Восточные Саяны); 3 — месторождение Зеленое (Восточные Саяны); 4 — гипербазиты Оспинско-Китойского массива (Восточные Саяны); 5 — россыпь Уитон Крик и рудопроявления “15 Миль” (Канада); 6, 7 — Талнахское и Октябрьское месторождения; 8 — рудопроявления Сихотэ-Алиня; 9 — рудопроявление Березовое (Приморский край); 10, 11 — Хаак-Саирское и Сарыг-Дашское рудопроявления (Западная Тува); 12 — россыпь Кондерского щелочно-ультраосновного массива; 13 — Au—Cu-порфировое месторождение Бату Хиджау (Индонезия); 14 — месторождение Керр-Эдиссон (Канада); 15 — месторождение Бени-Буазера (Марокко); 16 — Березовское месторождение (Урал); 17 — Челопеч (Болгария); 18 — Южно-Янгиканское месторождение (Узбекистан).

мельные, щелочные, щелочноземельные и другие элементы (Николаева и др., 2003; 2013; Gauert et al., 2016).

Обзоры по составам минералов золота и серебра в системах Au—Ag—Cu, Au—Ag—Hg и примеры месторождений, где они установлены, были выполнены в работах с участием автора (Chudnenko, Pal'yanova, 2013_{1,2}; 2016; Чудненко, Пальянова, 2014; Chudnenko et al., 2015; Murzin et al., 2018; Пальянова и др., 2018). На фиг. 3 показаны составы природных твердых растворов в системе Au—Ag—Cu. В Au—Cu природных твердых растворах содержание серебра в основном не превышает 4 мас. %, но может достигать 40 мас.%, а в Ag—Cu твердых растворах количество меди меньше 5 мас. %. Возможно существование метастабильных твердых Ag—Au—Cu-растворов при более высоких содержаниях Ag и Cu (Чудненко, Пальянова, 2014 и цитируемые ссылки). Среди интерметаллидов золота и меди известны: Cu_3Au — аурикуприд (тетрагональный и кубический),

CuAu — купроаурид (кубический), тетраурикуприд (тетрагональный), рожковит (ромбический), CuAu_3 — кубическая фаза (название не утверждено ММА) (Спиридонов, Плетнев, 2002; Спиридонов, 2010₁). Минеральные виды системы Au—Ag—Cu установлены в рудах Au—кварцевых, Au—Ag-эпитермальных, Au—Cu-порфировых, Au—Cu-скарновых месторождений и других объектов с повышенными содержаниями золота, серебра и меди. Ag—Au—Cu твердые растворы широко развиты в разнообразных базит-гипербазитовых комплексах, а также в серпентинизированных породах (Чудненко, Пальянова, 2014). Аурикуприд и тетраурикуприд обнаружены в золото-медно-порфировых рудах месторождения Кемесс (БС, Канада) (Chrysoulis, McMullen, 2016). Аурикуприд установлен в магматических Cu—Ni-ЭПГ-рудах (например, Норильск и Талнах, Россия) (Спиридонов, 2010₂; Sluzhenikin, Mokhov, 2015).

В системе Au—Ag—Hg наиболее часто присутствуют кубические α -амальгамы: “ртутистое” зо-

лото (Au, Ag, Hg) содержит до 18 мас. % Hg и “ртутистое” серебро (Ag, Hg, Au) – до 25 мас. % Hg (Васильев, 1991; Спиридонов, 2010). Более редки интерметаллиды: $(\text{Au, Ag})_3\text{Hg}_2^*$, Au_2Hg_3^* , ауригидраргирумит (Au_6Hg_5) (табл. 1). “Ртутистое” золото характерно для Au–Hg-месторождений, а также широко развито на некоторых Au–Ag-эпитермальных, Au-скарновых, золотосодержащих колчеданно-полиметаллических и других типах золоторудных месторождений (Борисенко и др., 2006). В России успешно эксплуатируются на золото с попутной добычей ртути такие месторождения, как Воронцовское (Урал) (Викентьев и др., 2016; Murzin et al., 2017; Ковальчук и др., 2019), Олимпиадинское (Красноярский край), Тас-Юрях (Хабаровский край) (Степанов, Моисеенко, 2008). Существует ряд перспективных золотортутных месторождений – это Извилистое и Тарейское (Таймыр), Звездочка и Гал-Хая (Якутия), Гиткуюлинское (Камчатка). Золото-ртутные оруденения Алтае-Саянской складчатой области (АССО) относят к разным формационным типам: золото-мышьяково-ртутному (Au–As–Hg), золото-сурьмяно-ртутному (Au–Sb–Hg), золото-теллуридно-ртутному (Au–Te–Hg) и золото-медно-ртутному (Au–Cu–Hg) (Наумов, 2007; Наумов и др., 2002). Содержание ртути в самородном золоте и соотношение в нем Au : Ag : Hg являются типоморфными признаками для руд разных типов золото-ртутных месторождений.

Концентрации Pd для Ag–Au–Pd-природных твердых растворов в самородном золоте достигают 20 мас. %, но чаще составляют 0.п–п мас. % (Chapman et al., 2009; Varajão et al., 2000; Olivo et al., 2000; Некрасов, 1991). Максимальные количества до 50 мас. % Pd установлены Н.М. Чернышовым и О.Г. Резниковой (2010) в порпечите железистых кварцитов Лебединского и Стойленского месторождений (Курская магнитная аномалия). Предсказывается существование интерметаллидов состава Au_3Pd , AuPd_3 , Au_2Pd (Cabrál et al., 2008), AuPd (Okamoto, Massalski, 1985), AgPd (Zhang et al., 1992). Пока они не утверждены как новые минералы. “Палладистое” золото нередко содержит примеси Си и(или) Hg (Кузнецов и др., 2007; 2013; 2014).

На фиг. 4 представлены данные по составам палладистого золота четырех десятков месторождений и рудопроявлений. На более чем десяти из них палладистое золото имеет экзогенное происхождение и обнаружено в россыпях и корях выветривания. На большинстве месторождений палладистое золото характеризуется эндогенным генезисом. В России известно более десятка рудопроявлений с палладистым золотом. Золото-палладиевая минерализация установлена в вольфрамит-кварцевых жилах Сихотэ-Алиня (Молчанов и др., 2000). Палладистое золото в ассоциации с минералами Pt установлено в

россыпях бассейна р. Маят и р. Большая Куонамка (Анабарский массив, северо-восток Сибирской платформы) (Округин и др., 2009; Герасимов и др., 2014). В черных сланцах заонежской свиты (Карелия) обнаружено палладистое золото с мелкими ориентированными включениями самородного Pd (<http://www.natires.com/ru/mpg-v-chernyh-slancah-zaonezhskoy-svity-kareliya>). Несколько объектов находится на Среднем, Приполярном и Полярном Урале – это Баронское золото-палладиевое рудопроявление (Средний Урал) (Аникина, Алексеев, 2010), Чудное, Нестеровское (Приполярный Урал) (Борисов, 2005, Никулова, Филиппов, 2009), Озёрное (Полярный Урал) (Кузнецов и др., 2014).

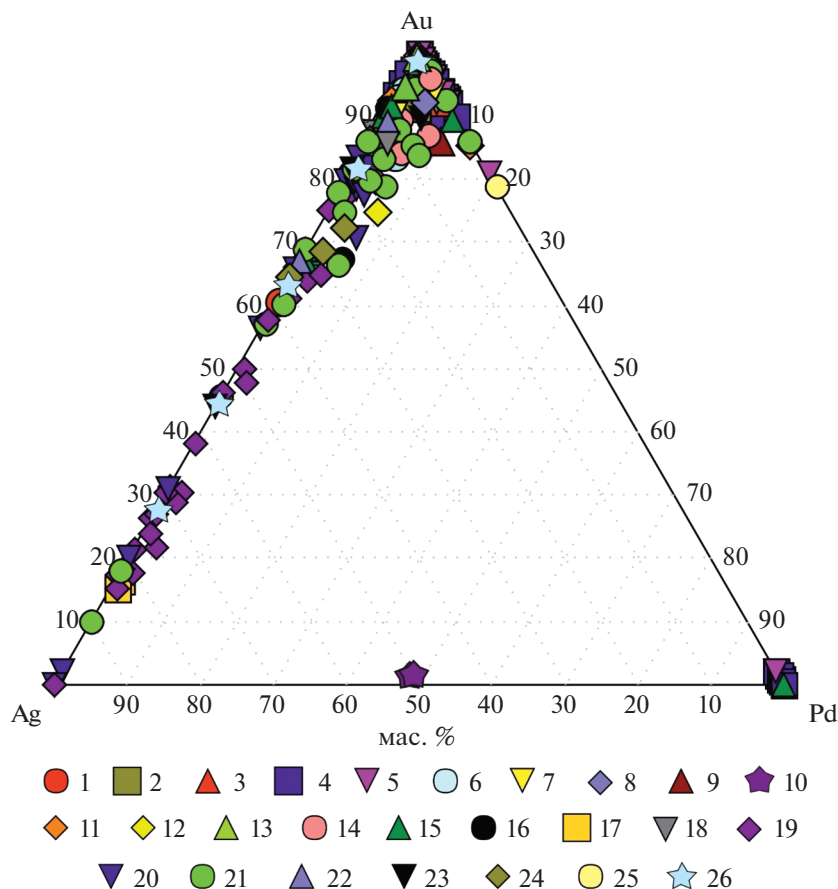
Тесные генетические связи палладистого золота с магматическими и постмагматическими флюидами проявлены в платформенных расслоенных базит-гипербазитовых интрузиях, несущих медно-никелевое оруденение. В них палладистое золото присутствует как в магматических сульфидных рудах, так и в малосульфидных постмагматических метасоматитах. Крупные проявления такого типа – малосульфидного, существенно золото-палладиевого оруденения в различных типах габбро-гипербазитовых комплексов – известны в Норильском районе (Талнахское, Норильск-1 и 2, Черногорское, Вологодчанское), в массиве Скаергаард, в Джон-Мэлвил рифе массива Стиллаутер и ряде других (Sluzhenikin, Mokhov, 2015).

Интерметаллиды золота со свинцом и оловом – анюйит, хуньчуньит, юаньцзянит обнаружены в россыпях (Спиридинов, 2010 и цитируемые ссылки). Новоднеприт AuPb_3 и анюйит AuPb_2 установлены вместе с аурикупридом, самородными золотом и свинцом в зоне окисления на Новоднепровском золоторудном месторождении (Сев. Казахстан) (Дюсембаева и др., 2006). В 2019 г. зарегистрирован новый минерал румойит AuSn_2 (табл. 1).

СУЛЬФИДЫ, СЕЛЕНИДЫ, ТЕЛЛУРИДЫ, АНТИМОНИДЫ, ВИСМУТИДЫ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА

В табл. 2 включены наиболее распространенные в сульфидных рудах минералы золота и серебра класса “Сульфиды” (вместе с селенидами, теллуридами, арсенидами, антимонидами, висмутидами и другими сложными халькогенидами), а также некоторые их характеристики.

Au–Ag-сульфиды и селениды (ютенбогаардит, петровскит, фишессерит) называли редкими минералами (Barton et al., 1978; Нестеренко и др., 1984; Некрасов и др., 1990), но с каждым годом увеличивается количество месторождений, на которых они обнаружены (Савва, Пальянова, 2007; Анисимова и др., 2008; Пальянова, Савва, 2009; Majzlan, 2009; Савва и др., 2010; Проскурнин

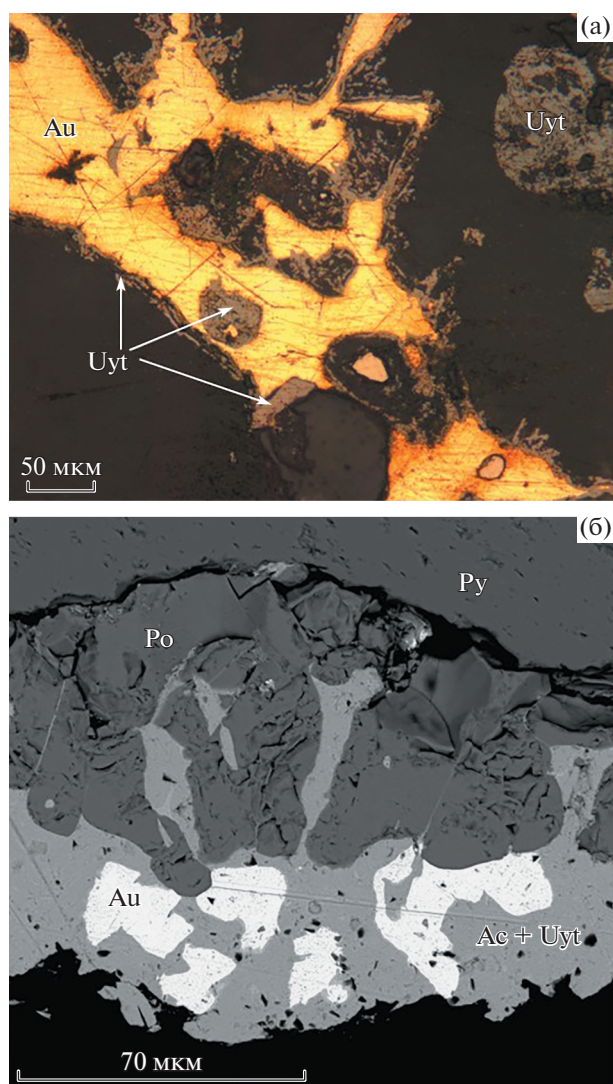


Фиг. 4. Химический состав эндогенного Pd-золота. Месторождения/рудопроявления: 1 – Маратон, Канада (Ames et al., 2017); 2 – Лак дес Айлес, Канада (Varajao et al., 2000); 3 – Стиллуотер, США (Varajao et al., 2000); 4 – Сьерра Палада, Бразилия (Varajao et al., 2000; Cabral et al., 2002; Berni et al., 2016); 5 – Кай, Бразилия (Olivo et al., 1994; Olivo, Gauthier, 1995; Olivo et al., 1995); 6 – Гонго Соко, Бразилия (Cabral et al., 2002; Cabral et al., 2003); 7 – Маквин, Бразилия (Varajao, 1994; Varajao et al., 2000); 8 – Морро да Мина, Бразилия (Varajao et al., 2000); 9 – Аррайис, Бразилия (Varajao et al., 2000); 10 – Баия, Бразилия (Zang et al., 1992); 11 – Хопс Носе, Англия (Clark, Criddle, 1982; Paar, 1998); 12 – Зехштейн, Польша (Kucha, 1981); 13 – Блейда Фа Вест, Марокко (El Ghorfi et al., 2006); 14 – Баронское, Россия (Аникина, Алексеев, 2010); 15 – Чудное, Россия (Борисов, 2005); 16 – Нестеровское, Россия (Борисов, 2005, Никулова, Филиппов, 2009); 17 – Озерное, Россия (Кузнецов и др., 2014); 18 – месторождения Федорово-Панского интрузивного комплекса, Россия (Субботин и др., 2017); 19 – Талнахское, Россия (Sluzhenikin, Mokhov, 2015); 20 – Октябрьское, Россия (Sluzhenikin, Mokhov, 2015); 21 – Норильск-1, Россия (Sluzhenikin, Mokhov, 2015); 22 – Норильск-2, Россия (Sluzhenikin, Mokhov, 2015); 23 – Черногорское, Россия (Sluzhenikin, Mokhov, 2015); 24 – Вологодчанское, Россия (Sluzhenikin, Mokhov, 2015); 25 – Эбеко, Россия (Шевко и др., 2018); 26 – месторождения железистых кварцитов Курской магнитной аномалии (Чернышов, Резникова 2010; Чернышов, 2017).

и др., 2011; 2019). Судя по участвовавшим находкам ютенбогаардит и петровскит на разных месторождениях (<https://www.mindat.org/min-4127.html>; <https://www.mindat.org/min-3177.html>; Palyanova et al., 2014; Liang, Hoshino, 2015; Wang et al., 2019), их уже более 60. Еще больше месторождений, на которых встречается акантит (<https://www.mindat.org/min-10.html>). Примерами месторождений в России, где в значительных количествах, помимо самородного золота и серебра, встречаются Au–Ag-сульфиды следует отнести Юное (Пальянова, Савва, 2009), Дорожное (Savva et al., 2014), Джульетта (Пальянова и др., 2016), Валунистое (Журавкова и др., 2019). Среди зарубежных месторождений – это золото-полиметаллическое место-

рождение Кангденонгше (провинция Цинхай, Китай), для которого установлено, что количество ютенбогаардита больше самородного золота (Wang, 2019).

Сульфиды золота и серебра, особенно ютенбогаардит и петровскит, – это постоянные спутники самородного золота, и их преимущественно обнаруживают в сростании с ним, а также с пиритом, сфалеритом и другими сульфидами неблагородных металлов (фиг. 2, 5а). Их присутствие прогнозируется в Au, Ag-содержащем пирите и пирротине малосульфидного золото-кварцевого месторождения Советское (Енисейский край, Россия), заключенного в углеродистых (“черносланцевых”) толщах (Пальянова и др., 2019).



Фиг. 5. а — самородное золото (Au) с каймами ютенбогаардита (Uyt); эпITHERМАЛЬНОЕ золото-серебряное месторождение Юное (Магаданская область, Россия); б — фазы, образованные на контакте пирита и сплава исходного состава $\text{Au}_{0.56}\text{Ag}_{0.44}$ (700‰), при отжиге 450°C (7 дней) и после охлаждения до комнатной температуры: пирротин Fe_7S_8 (Po), акантит (Ac), ютенбогаардит (Uyt), Au—Ag-сплав после эксперимента, состава $\text{Au}_{0.61}\text{Ag}_{0.39}$ (740‰) (Au). а — оптическое, б — СЭМ-фото.

На месторождениях Улахан и Крутое ютенбогаардит и петровскит найдены в зоне окисления, где они встречаются с акантитом, высокопробным золотом и такими гипергенными минералами, как гидроксиды железа, ярозит, мелантерит, малахит, азурит, хризоколл, ковеллин, скородит, пиролюзит, манганит (Савва, Пальянова, 2007; Савва и др., 2010). На месторождения Юное и Джульетта золотосеребряные сульфиды обнаружены в минеральных гипогенных парагенезисах (Пальянова, Савва, 2009; Пальянова и др., 2016). Установлены специфические минеральные ассоциации ютен-

богаардита с фишессеритом, Sb-биллингслеитом, золотосодержащим полибазитом, самородной серой и самородным золотом в ярозитовых брекчиях на Куполе (Савва и др., 2010).

Широкий спектр Au—Ag—Se—S-минерализации установлен для месторождений Роговик (Журавкова и др., 2016), Невское, Печальное, Тигрец (Савва, 2018). Твердые растворы ряда науманнит-акантит в значительных количествах присутствуют в поздних жилах месторождения Кубака (Савва, 2018). Науманнит широко развит на месторождениях Озерновском, Прасоловском (Камчатка) (Kovalenker, Plotinskaya, 2005).

Сульфиды Au—Ag были обнаружены в эпITHERМАЛЬНЫХ Au—Ag, Au-скарновых, Au—Cu (золотосодержащих медно) колчеданных, Au-кварц-сульфидных и сульфидных платино-медно-никелевых месторождениях (Савва, Пальянова, 2007; Palyanova, Savva, 2008; Анисимова и др., 2008; Пальянова, Савва, 2009; Majzlan, 2009; Савва и др., 2010; 2012; Proskurnin et al., 2011; Cocker et al., 2013; Savva et al., 2014; Palyanova et al., 2016; Sluzhenikin, Mokhov, 2015). Соотношение самородного золота и других минералов золота и серебра в рудах этих месторождений требует проведения детальных исследований.

Среди теллуридов Au и Ag известно более одного десятка минералов (табл. 2). Калаверит и сильванит являются наиболее распространенными теллуридами, и на них приходится значительная доля золота в рудах Au—Te-месторождений (Chrysoulis, McMullen, 2016). Золото-теллуридные руды имеют промышленное значение в разных регионах мира: Голден Санлайт, Монтана (Spry et al., 2004), Криппл Крик (США), Эмпериор, Ватукоула, (Фиджи), Кирклэнд Лейк, Онтарио, Калгурли (Австралия), Кумтор (Киргизстан) (Zhou et al., 2004), Флоренсия (Куба) (Бортников и др., 1988), Кочбулак, Кайрагач (Узбекистан) (Коваленкер и др., 2003; Plotinskaya et al., 2006). Золото в некоторых из этих месторождений присутствует преимущественно в виде микровключений теллуридов золота и серебра, а не самородного золота (Cook, Chrysoulis, 1990; Spry, Thieben, 2000; Voudouris et al., 2006). На месторождении Сентябрьское (Чукотка) золото в рудах находится в самородной форме, а также в виде петцита и гессита (Николаев и др., 2013). Калаверит, кренерит, сильванит, гессит, штюцит, петцит — более распространенные минералы, чем самородное золото, на Березняковском месторождении (Южный Урал) (Плотинская и др., 2009). Курилит установлен на месторождении Прасоловское (Курильские о-ва) (Kovalenker et al., 2010). Крупнейшее в мире недавно открытое Au—Te-месторождение Сандованзи (северо-восток Китая) содержит >95% золота в виде теллуридов (Liu et al., 2013).

Канфильдит, аргиродит, путцит встречаются в гидротермальных низкотемпературных полиметаллических месторождениях с сульфосолями Ag

и высокотемпературных Sn—Ag-месторождениях (The Ore ..., 2008).

Плюмботеллуриды и стибноплюмботеллуриды Au (билибинскит, богдановит, безсмертновит) развиты в коре выветривания Au—Te-месторождений (Спиридонов, 2010). Эти минералы часто замещают костовит, креннерит, сильванит, нагиагит и алтаит. В зоне окисления плюмботеллуриды золота неустойчивы и замещаются самородным золотом и теллуритами Cu, Pb, Fe (Спиридонов, 2011).

Сложные халькогениды золота — нагиагит, музеумит, бакхорнит, криддлеит, джонассонит — типичные минералы гидротермальных месторождений золота. Нагиагит — основной минерал золота в рудах месторождения Сэкэрымб (Румыния) (Спиридонов, 2010; и цитируемые ссылки).

Ауростибит обнаружен в рудах многих Au—Sb-месторождений: например, Хемло, Онтарио и Гигант Йеллоу, Северо-Западные территории (Канада); Костефилд (Виктория, Австралия), Хиллгров (Новый Южный Уэльс, Австралия), Конс Мурч (Гравелотте, провинция Лимпопо, Южная Африка), Ашанти (Гана); Красна Гора (Чешская Республика); Удерей (Дистанов и др., 1975), Сарылах и Сентачан (Якутия, Россия) (Бортников и др., 2010; Ashley et al., 1990; Zhou et al., 2004; Zachariáš, Němec, 2017). На некоторых месторождениях на него может приходиться до 40–50% от общего содержания золота в рудах (Zachariáš, Němec, 2017).

Субмикроскопические мальдонит и самородное золото присутствуют в пирите и висмутине в рудах месторождений Малдон (Австралия), Тонгтуан (Китай), Пого (Канада). Мальдонит и матильдит определены на золото-скарновом месторождении Кумбай (КНДР) (Молчанов и др., 1999).

СУЛЬФОСОЛИ (СУЛЬФОАРСЕНИТЫ, СУЛЬФОАНТИМОНИТЫ, СУЛЬФОВИСМУТИТЫ) СЕРЕБРА

В табл. 3 включены наиболее распространенные в сульфидных рудах минералы серебра класса “Сульфосоли” (сульфоарсениты, сульфоантимониты, сульфовисмутиты и др.). Сульфоарсенит и сульфоантимониты серебра — аргентотеннантит (месторождение Кварцитовые Горки, Казахстан); аргентотетраэдрит (Кено Хилл, Юкон, Канада), фрайбергит (Фрайберг, Саксония, Германия) и рождественскит (рудник Моктезума, Сонора, Мексика) отнесены к группе тетраэдритов, в соответствии с новой номенклатурой минералов, опубликованной в этом году (Biagioni et al., 2020). Сульфоантимониты серебра и свинца представлены диафоритом, овихиитом, андоритом и фрейеслебенитом. Сульфовисмутиты серебра представлены павонитом и матильдитом (табл. 3).

Наиболее распространенными сульфосолями серебра являются аргентотетраэдрит, аргентотеннантит, фрайбергит, пираргирит, прустит, персеит, полибазит и стефанит. Сульфосоли серебра —

характерные минералы многих золото-серебряных и полиметаллических сульфидных рудных месторождений (Константинов и др., 2000; Аникина и др., 2016; Савва, 2018). В серебро-полиметаллических месторождениях Прогноз и Купольное (Якутия) установлены фрайбергит, пираргирит, миаргирит, стефанит, канфильдит (Гамянин и др., 1998; 2001). Основными минералами серебра месторождения Мангазейское являются блеклые руды (Ag-содержащий тетраэдрит, фрайбергит), серебро-сурьмяные сульфосоли (пираргирит, миаргирит, стефанит), сульфоантимониты серебра и свинца (диафорит, овихиит, фрейеслебенит) (Аникина и др., 2016).

По преобладающим сульфосолям серебра среди эпитептермальных золото-серебряных месторождений северо-востока России выделяют подтипы: канфильдитовый (Карамкен), полибазитовый (Колхида), пирсеит-полибазитовый (Сентябрьское), прустит-пираргиритовый (Сергеевское) (Савва, 2018) и другие. Примерами зарубежных месторождений этого типа могут быть Раунд, Маунтин, Мидас, Слипс, Рочестер, Канделария и Томбстоун (США), Ла-Койпа (Чили), Поргера (Папуа-Новая Гвинея), Паджинго (Квинслэнд, Австралия), Хишикари (Япония) и другие (Волков и др., 2017; Савва, 2018; Zhou et al., 2004). Золото-серебряные руды имеют сложную рудную минерализацию, включающую сульфосоли, селениды и сульфиды, на некоторых месторождениях важны также теллуриды золота и серебра (Cook et al., 2009).

ГАЛОИДЫ, СУЛЬФАТЫ И ДРУГИЕ МИНЕРАЛЫ СЕРЕБРА

Минералы серебра во многих зонах гипергенеза золото-сульфидных руд разных месторождений представлены галоидами (хлоридами, бромидами, йодидами и др.) (Яхонтова, Грудев, 1978), сульфатами, гидроксидхлоридами и другими сложными соединениями. Среди них наиболее распространены хлораргирит (кераргирит), бромаргирит, йодаргирит и аргентоярозит (табл. 4). Известны сложные соединения серебра, одни зарегистрированы как минералы (табл. 4), другие — нет. Например: $(\text{Ag}, \text{Pb}) \cdot \text{SO}_3$; $\text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{SO}_3$; $2\text{Ag}_2\text{O} \cdot 3\text{SO}_3$; $4(\text{Ag}, \text{Cu})_2\text{O} \cdot 5\text{SO}_3$; $2\text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{PbO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$; $2\text{Ag}_2\text{O} \cdot 7\text{PbO} \cdot 5\text{SO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и другие (Бортников и др., 2012).

Минералогия руд верхних уровней многих месторождений отличается от состава руд на глубинах десятки-сотни метров (Kalinin et al., 2019). Многочисленные исследования минерального и вещественного состава золото-сульфидных руд разных месторождений показывают, что они неоднородны по степени окисления сульфидов и следует различать окисленные, смешанные и первичные руды (Стрижко, 2001). Окисленные руды обычно распространены до глубины 30–40 м, ниже идут смешанные руды, а более глубокие горизонты представлены первичными рудами. Само-

родное золото в окисленных рудах встречается в виде микро- и нановключений в кварце и продуктах изменения сульфидных минералов — лимоните, гетите, скородите (Zhou et al., 2004). Окисленные руды характеризуются относительно более крупным свободным золотом, чем первичные руды на глубинах десятки-сотни метров. В зависимости от состава первичных руд и наличия в них, помимо самородных золота и серебра, других минералов этих благородных металлов, в окисленных рудах могут присутствовать сложные по составу вторичные минералы, среди которых преобладают оксиды и гидроксиды, сульфаты Fe, Cu, Pb, Zn и другие соединения, устойчивые в окислительных условиях (Яхонтова, Грудев, 1978). Минералы благородных металлов, особенно золота, в окисленных рудах пока еще плохо изучены.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МИНЕРАЛОВ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА

Технологически золото-сульфидные руды подразделяют на две основные категории: легкоизвлекаемые, или легкообогащаемые, или легкоцианируемые и упорные (Зеленов, 1989; Плаксин, 1958; Лодейщиков, 1999; Zhou et al., 2004). Обычно руды легкоизвлекаемые определяют как руды, в которых более 90% золота может быть извлечено обычным цианидным выщелачиванием. Упорные руды — это те, которые дают низкое извлечение золота или приводят к приемлемому извлечению золота только при значительно более высоком расходе реагента или более сложных процессах предварительной обработки (Asamoah et al., 2019). Легкоцианируемые руды делят на три основные технологические разновидности: кварцевые, сульфидные и окисленные, в зависимости от преобладания в них соответствующих минералов-носителей рудного золота — кварца (силикатных пород), сульфидов (пирит, арсенопирит) и оксидов железа (лимонит и др.) (Лодейщиков, 1999). Среди упорных руд различают: руды с тонковкрапленным золотом и серебром (физическая депрессия золота в цианистом процессе); руды, цианирование которых сопровождается химической депрессией золота; руды, характеризующиеся повышенной сорбционной активностью по отношению к растворенным в цианиде благородным металлам (Лодейщиков, 1999). Зарубежные исследователи (Asamoah et al., 2014) классифицируют золотосодержащие руды по степени упорности на 4 группы: легкоизвлекаемые (более 95%), слабоупорные (80–95%), умеренно упорные (50–80%), очень упорные (менее 50%).

В.И. Зеленовым (1989) предложена классификация золотосодержащих руд на основе определения в них попутных ценных компонентов: 1) золотые, 2) золото-серебряные, 3) золото-медные, 4) золото-медно-пиритные, 5) золото-сурьмяные, 6) золото-урановые, 7) золото-уран-пиритные, 8) золото-пиритные, 9) золото-теллур-пи-

ритные, 10) золото-мышьяковые, 11) золото-поликомпонентные. Существует и менее дробная классификация золотосодержащих руд в зависимости от наличия в них других ценных компонентов, представляющих практический интерес: А) собственно золотые руды; Б) комплексные золотые руды; В) золотосодержащие руды цветных металлов (Лодейщиков, 1999). В основном сульфидные руды — комплексные, поскольку кроме промышленных концентраций золота содержат повышенные концентрации Ag, Cu, Pb, Zn, Bi, Sb, W, Mo, Sn и других элементов (Некрасов, 1991).

Чжоу с соавторами (Zhou et al., 2004; Zhou, Gu, 2016) делят золотые руды, исходя из минералогических характеристик и методов переработки, на 12 типов: 1) россыпи, 2) кварцево-жильные руды, 3) окисленные руды; 4) богатые серебром руды; 5) медносульфидные руды; 6) железооксидные медно-золотые руды, 7) железосульфидные руды, 8) мышьяковосульфидные руды, 9) сурьмяносульфидные руды, 10) углеродистые сульфидные руды, 11) висмут-сульфидные руды, 12) теллуридные руды. Первые три типа золотых руд являются более легкообогащаемыми, другие — более упорными, и по мере увеличения номера группы их упорность увеличивается.

Б.А. Захаров и М.А. Меретуков (2013) предлагают различать среди упорных золотосодержащих руд 11 групп, которые частично совпадают с классификацией зарубежных авторов (Zhou et al., 2004; Zhou, Gu, 2016): дополнительно присутствуют свинец- и цинксодержащие руды, селенистые руды, золотоурановые и золотоуранопиритные руды и отсутствуют окисленные руды, железооксидные медно-золотые руды, висмут-сульфидные руды и золотортутные руды.

Углеродистые сульфидные руды есть во всех классификациях, и они считаются наиболее трудными для обработки из-за присутствия углеродистого вещества и субмикроскопического золота. Этот тип руды называют рудами двойной упорности (Zhou et al., 2004). При наличии в них микровключений собственных минералов золота с сурьмой, мышьяком, селеном и теллуром такие руды относят к рудам двойной и даже тройной упорности (Шумилова, 2018).

Далее представлена информация по технологическим свойствам некоторых промышленно значимых минералов золота и серебра. Минералы золота и серебра имеют плотность от 19.5 до 4.6 г/см³ (табл. 1–4). Состав самородного золота в зависимости от количества и состава примесей характеризуется плотностью от 15 до 19.5 г/см³ (табл. 1). Некоторые минералы золота и серебра имеют высокую плотность, как и самородное золото, другие — низкую. Интерметаллиды золота характеризуются относительно высокой плотностью: минимальная для аурикуприда — 11.5, максимальная для вейшанита — 18.7 г/см³. Плотность некоторых минералов золота выше 10 г/см³ — это безсмертновит (16.3), мальдонит (15.7), богдановит

(14.4), билибинскит (12.7), хонеаит (11.18), мутманнит (11.04), музеймит (11), для других ниже и варьирует от 9.98 (ауростибит) до 4.6 (аргентопентландит). В гравитационных процессах многие минералы золота и серебра, например, такие как ютенбогаардит, петровскаит, акантит, фишессерит, пенжинит, калаверит, петцит, сільванит, креннерит, костовит ($7.2-9 \text{ г/см}^3$) и другие не попадут в тяжелую фракцию вместе с самородным золотом, если они не в сростании с ним.

Твердость некоторых минералов золота и серебра (например, мальдонита, штернбергита, акантита, ютенбогаардит, сільванита, нагиагита, музеймита, дервиллита, кервеллеита, пиростильпнит, перрудита) невысокая (<2.5) и ниже твердости самородного золота ($2.5-3$), других (например, билибинскита, безсмертновита, богдановита, селеноялпайта, фрайбергита, аргентопирита, ленаита) — выше твердости самородного золота и охватывает интервал от 3 (криддлит, путцит) до 5 (пампалоит). Многие минералы (калаверит, петцит, джонассонит, штрмейрит, аргиродит, диафорит, полибазит, имитерит) имеют ту же твердость, что и самородное золото.

Некоторые минералы золота и серебра, имеющие хрупкую природу (например, калаверит, ютенбогаардит, петровскаит, фишессерит и другие) очень легко измельчаются. Это приводит к намного более мелкому среднему размеру частиц, чем других рудных минералов и нежелательному побочному эффекту в последующих технологических процессах, и, следовательно, к некоторой потере золота и серебра (Deschênes et al., 2006). Отличительной особенностью мелкого и ультратонкого золота является его плавучесть. В связи с этим данные о гранулометрическом составе самородного золота, извлеченного с помощью гравитационных методов, занижены, поскольку значительная часть золота указанных классов смывается при промывке (Осташенко и др., 2005).

Не все минералы золота и серебра легко идентифицируются. Например, ютенбогаардит и петровскаит — трудно диагностируемы. Петровскаит имеет цвет свинцово-серый до черного, ютенбогаардит — серо-белый до серого с коричневатым оттенком, для них характерна повышенная пористость, плохая полируемость, выкрашиваемость в процессе пробоподготовки, часто микронные и субмикронные размеры зерен, сходство по оптическим свойствам с другими рудными минералами (сфалерит, блеклые руды). При размерах микровключений этих минералов $1-5 \text{ микрон}$ в сульфиде железа определение в их составе серы методом микрорентгеноспектрального анализа затруднено, поскольку мешает состав фоновой матрицы, содержащей серу. Акантит и ютенбогаардит (с повышенным содержанием Ag по сравнению со стехиометрическим составом) неустойчивы и разрушаются под действием электронного пучка (Palyanova et al., 2014).

В продуктах металлургической обработки Au, Ag-содержащих сульфидных концентратов помимо Au—Ag-сплавов следует ожидать присутствие акантита и ютенбогаардит, о чем свидетельствуют результаты экспериментов совместного отжига пирита с Au—Ag-сплавами разной пробы (0, 300, 500 и 700‰) (фиг. 5б) при 450 и 500°C (Pal'yanova et al., 2016; 2017). При 600°C в системе Fe—Au—S получен сульфид золота (Au_2S) по реакции $\text{FeS}_2 + 2\text{Au} = \text{Au}_2\text{S} + \text{FeS}$ в вакуумированных запаянных кварцевых ампулах (Burg, 1935). В системе Fe—Ag—S установлены сульфиды серебра и железа — штернбергит, аргентопирит и другие (Taylor, 1970). В металлургических процессах при температурах выше температур плавления благородных металлов и при наличии самородной серы или сульфидов железа, золото и серебро перераспределяются в сульфидный и металлический расплавы, что снижает выход чистых металлов и приводит также к появлению в продуктах отжига Au—Ag-сульфидов (Palyanova et al., 2016).

При обжиге Au—Ag-сплав в контакте с сульфидными неблагородных металлов подвергается коррозии. Образуются сульфиды серебра, а в определенных условиях соединения, близкие по составу к природным сульфосолям серебра. Процесс сопровождается диффузией серебра к поверхности частиц, причем внутренняя часть зерна природного Au—Ag-сплава соответственно обогащается золотом. Интенсивность коррозии зависит от общего вещественного состава обжигаемого концентрата и содержания серебра в сплаве. В отдельных случаях возможно образование на поверхности металлических частиц пленок или корочек, которые могут оказать определенное влияние на извлечение серебра (а также и золота) при последующем цианировании. Данный факт должен учитываться при пирогидрометаллургической переработке упорных руд и концентратов, содержащих серебро, медь, железо и другие металлические примеси. <http://industrial-wood.ru/tehnologiya-izvlecheniya/11250-povedenie-metallichesкого-zolota-i-serebra-v-processe-obzhiga-sulfidnyh-rud-koncentratov.html>.

Нерастворимые или плохорастворимые минералы золота могут быть одной из наиболее распространенных причин низкой вскрываемости (упорности) сульфидных руд (Goodall, Scales, 2007). Для количественных исследований депортации золота важно помнить про различные минеральные формы этого металла и их вклад в суммарное количество золота. Из минералов золота и серебра легко цианируется аурикуприд, самородное серебро, хлораргирит, иодаргирит. Сільванит, калаверит и мальдонит не поддаются прямому цианированию при нормальных условиях выщелачивания (Spry et al., 2004). Д.Д. Харрисон (Harris, 1990) провел эксперименты с сульфидными рудами, содержащими ауростибит, калаверит, креннерит, петцит, и выявил, что ауростибит не вскрывается цианированием, а теллуриды медленно рас-

творяются в растворах цианидов и требуют очень тонкого измельчения, интенсивной аэрации и длительного реагирования.

Теллуриды золота растворяются медленнее в растворах цианидов по сравнению с чистым золотом, что приводит к менее эффективной экстракции золота (Climo et al., 2000; Henley et al., 2001). Низкая скорость растворения в растворе щелочного цианида объясняется образованием пассивирующей пленки H_2TeO_3 , которая защищает поверхность минерала от дальнейшего окисления. Установлено, что использование высокой концентрации извести в сочетании с нитратом свинца во время цианирования калаверита значительно улучшает извлечение золота (Deschênes et al., 2006).

Ауростибит является упорным минералом, который обычно успешно вскрывается обжигом (Rohner, Millard, 1990). Однако обжиг упорных концентратов становится все более неэкономичным из-за экологических соображений, особенно в связи с тем, что мышьяк часто в большей или меньшей степени ассоциирует с сурьмяно-сульфидными рудами. При окислении ауростибит покрывается тонкими пленками $Au-Sb-O$ - или $Sb-O$ -фаз. В щелочных растворах этот минерал превращается в $AuSbO_3$ (Chrysosoulis, McMullen, 2016).

Для условий, обычно преобладающих при выщелачивании золота, скорость растворения серебра может быть медленнее, чем золота, что связано с присутствием акантита (иногда ошибочно называемого аргентитом), прустита, пираргирита, агвиларита (Ag_4SeS) (правильно называть Se -акантит) (Bindi, Pingitore, 2013), андорита, аргентотеннантита и аргентотетраэдрита (Celep et al., 2019), которые плохо растворимы. Акантит имеет тенденцию растворяться медленно, требуя избытка цианида, однако сульфосоли еще более упорны (Celep et al., 2019).

Китайские исследователи (Wang et al., 2019) провели эксперименты по выщелачиванию золота из золото-полиметаллических руд месторождения Кангденонши (провинции Цинхай, Китай), содержащих преимущественно ютенбогаардит и в меньшей степени самородное золото. Они обосновали образование пассивирующей пленки серы на поверхности ютенбогаардита, которая препятствует попаданию выщелачивающего реагента. Для предотвращения ее образования были повышены концентрации кислорода и цианида (1%), что привело к более высоким скоростям выщелачивания ютенбогаардита.

Основной причиной упорности сульфида, селенида и сульфосолей серебра является то, что механизм реакции выщелачивания этих минералов серебра отличается от механизмов выщелачивания металлической и окисленной фаз. Халькогены должны быть окислены, чтобы освободить ион серебра. Низкая растворимость Ag_2S , Ag_2Se , Ag_3SbS_3 , Ag_3AsS_3 затрудняет извлечение серебра

(Luna-Sánchez and Lapidus, 2000, 2005; Meléndez et al., 2010).

Результаты исследования Au-сульфидных руд месторождения Советское (Енисейский край) и анализ данных по пробности самородного золота и низким Au/Ag-соотношениям в пирите и результаты термодинамических расчетов позволяют предположить присутствие петровскаита и ютенбогаардита или других минералов серебра в сульфидных рудах (Пальянова и др., 2019). Для одних золото-сульфидных месторождений величина Au/Ag-соотношений в рудах и сульфидах железа достигает 20–100, для других 1–10 и меньше (Palyanova, 2008; Liang, Hoshino, 2015; Steadman, Large, 2016). Наличие в природных Au(Ag)-содержащих пиритах микропримесей Se, Te, As, Sb свидетельствует о возможном присутствии микровключений других минералов золота и серебра с этими элементами.

В составе геологических объектов распространенность микроминералов золота и серебра пока слабо изучена. Вполне возможно, что их количество сопоставимо с самородным золотом. Мы прогнозируем их присутствие в Au–Ag-сульфидсодержащих рудах с повышенным содержанием элементов-фиксаторов. Выявление минеральных форм нахождения золота и серебра в пирите и других сульфидах неблагородных металлов (Pb, Cu, Zn) имеет важное значение для разработки рациональных схем обогащения сульфидных руд. Каждый случай упорности представляет существенную технологическую проблему при вскрытии рудного материала. Экстрактивные технологии в значительной степени определяются минералогическими факторами. Конкретная схема реагента и технологическая схема требуются для каждой руды. Присутствие примесей в самородном золоте и наличие разных минералов золота и серебра в сульфидных рудах требует корректировки существующих технологий.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Минералогия золота и серебра очень разнообразна. Помимо самородной формы (Au–Ag-твердых растворов), золото образует природные соединения с разными элементами, среди которых установлены минералы Te, Pb, S, Си, Sb, Bi, Se, Tl, Sn, Hg и Fe. Все эти элементы следует отнести к индикаторам-фиксаторам минералов золота в сульфидных рудах. Для серебра список элементов более широкий (вышеперечисленные + As, Cl, Pd, O, Mn, Zn, I, H, In, Ge, Br, Cd, V, Ni и F). Причиной упорности Au- и Ag-содержащих сульфидных руд месторождений разных типов могут быть микро- и наноминералы благородных металлов, количество которых может иметь промышленное значение.

Актуальными являются минералого-геохимические исследования золото(серебро)носных сульфидных руд, выявляющие присутствие минералов

золота и серебра, а также концентрации их элементов-индикаторов. Разработка рациональных схем обогащения сульфидных руд невозможна без знания минералогии золота и серебра. Информация, полученная при минералогических исследованиях, может и должна быть использована в качестве основы для проектирования или оптимизации процессов обогащения и извлечения благородных металлов.

При разработке технологий следует учитывать, в какой из собственных минеральных форм присутствует золото и серебро и какой размерности (макро-, микро-, нано-). При этом важно знать примесный состав самородных золота и серебра, наличие других собственных минералов золота и серебра, а также минералов, содержащих золото и серебро в качестве изоморфной примеси, и минералы-матрицы, содержащие микро- и нановключения минералов золота и серебра.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает благодарность за полезные замечания при подготовке этой статьи академику Н.С. Бортникову. Автор также благодарен за техническую помощь Т.В. Журавковой и В.Ю. Зининой.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-15-50036, частично № 20-05-00393, № 19-05-00316а и в рамках государственного задания ИГМ СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Амузинский В.А., Анисимова Г.С., Жданов Ю.Я. Самородное золото Якутии. Новосибирск: Наука, 1992.
- Аникина Е.В., Алексеев А.В. Минералого-геохимическая характеристика золото-палладиевого оруденения в Волковском габбро-диоритовом массиве (Платиноносный пояс Урала) // Литосфера. 2010. № 5. С. 75–100.
- Аникина Е.Ю., Бортников Н.С., Клубник Г.К., Гамянин Г.Н., Прокофьев В.Ю. Мангазейское Ag–Pb–Zn жильное месторождение в осадочных породах (Саха-Якутия, Россия): минеральные ассоциации, флюидные включения, стабильные изотопы (С, О, S) и особенности образования // Геология руд. месторождений. 2016. Т. 58. № 3. С. 206–238.
- Анисимова Г.С., Кондратьева Л.А., Лескова Н.В. Сульфидные соединения золота и серебра в золоторудных месторождениях Восточной Якутии // Отечественная геология. 2008. № 5. С. 24–32.
- Беневольский Б.И., Мызенкова Л.Ф., Августинчик И.А. Минерально-сырьевая база благородных металлов – ретроспектива и прогноз // Руды и металлы. 2007. № 3. С. 25–91.
- Борисенко А.С., Наумов Е.А., Оболенский А.А. Типы золото-ртутных месторождений и условия их образования // Геология и геофизика. 2006. Т. 47. № 3. С. 342–354.
- Борисов А.В. Геолого-генетические особенности Au–Pd–REE рудопроявлений хр. Малдыныр. Автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук. М.: МГУ, 2005.
- Бортников Н.С., Гамянин Г.Н., Алпатов В.А. Наумов В.Б., Носик Л.П., Миронова О.Ф. Минералого-геохимические особенности и условия образования Нежданнинского месторождения золота (Саха-Якутия, Россия) // Геология руд. месторождений. 1998. Т. 40. № 2. С. 137–156.
- 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 эпитеpmальных антимонитовых руд // Геология руд. месторождений. 2010. Т. 52. № 5. С. 381–417.
- Бортников Н.С., Дистлер В.В., Викентьев И.В., Гамянин Г.Н., Григорьева А.В., Гроховская Т.Л., Служеникин С.Ф., Тагиров Б.Р. Формы нахождения благородных металлов в рудах комплексных месторождений: методология изучения, количественные характеристики, технологическое значение // Проблемы минералогии России. М.: ГЦ РАН, 2012. С. 365–384. URL: http://onznews.wdcb.ru/ebooks/minerageny/chap_2.1.1.pdf
- Бортников Н.С., Кабри Л., Викентьев И.В., Мэйхон Г.М., Богданов Ю.А. Невидимое золото в сульфидах из современных подводных гидротермальных построек // ДАН. 2000. Т. 372. № 6. С. 804–807.
- Бортников Н.С., Кабри Л., Викентьев И.В., Тагиров Б.Р., Мак Мэйхон Г., Богданов Ю.А., Ставрова О.О. Невидимое золото в сульфидах субмаринных колчеданных построек // Геология руд. месторождений. 2003. Т. 45. № 3. С. 228–240.
- Бортников Н.С., Крамер Х., Генкин А.Д., Крапива Л.Ю., Круз М.С. Парагенезисы теллуридов золота и серебра в золоторудном месторождении Флоренсия (республика Куба) // Геология руд. месторождений. 1988. № 2. С. 49–61.
- Бортников Н.С., Мочалов А.Г., Черкашев Г.А. Самородные минералы и интерметаллиды благородных и цветных металлов в осадках впадины Маркова, Срединно-Атлантический хребет // ДАН. 2006. Т. 409. № 4. С. 522–527.
- Бочаров В.А., Абрютин Д.В. Технология золотосодержащих руд. Москва: Издательский Дом МИСиС, 2011.
- Бурак В.А., Бакулин Ю.И. Металлогения золота. Владивосток: Дальнаука, 1998.
- Васильев В.И. Некоторые итоги изучения ртутистого золота // Геология и геофизика. 1991. № 2. С. 66–73.
- Викентьев И.В. Невидимое и микроскопическое золото в пирите: методы исследования и новые данные для колчеданных руд Урала // Геология руд. месторождений. 2015. Т. 57. № 4. С. 267–298.
- Волков А.В., Сидоров А.А. Невидимое золото // Вестник РАН. 2017. Т. 87. № 1. С. 40–49.
- Гавшин В.М. Причины возникновения самородных элементов на поверхности литосферы // Докл. АН СССР. 1968. Т. 180. № 2. С. 442–445.
- Гамянин Г.Н., Алпатов В.В., Аникина Е.Ю., Бортников Н.С., Носик Л.П., Борисенко А.С. Серебро-полиметаллическое месторождение Прогноз, Якутия: минералого-геохимические особенности и генезис // Геология руд. месторождений. 1998. № 5. С. 440–458.
- Гаськов И.В. Главные элементы-примеси самородного золота и связь их с условиями его образования на примере месторождений складчатых поясов Азии // Геология и геофизика. 2017. Т. 58. № 9. С. 1359–1376.
- Герасимов Б.Б., Никифорова З.С., Павлов В.И. Минералого-геохимические особенности золота россыпи р. Большая Куонамка // Наука и образование. 2014. № 3 (75). С. 74–78.

- Дамдинов Б.Б., Миронов А.Г., Боровиков А.А., Гунтынов Б.Б., Карманов Н.С., Борисенко А.С., Гармаев Б.Л. Состав и условия формирования оруденения золото-теллуридного типа в Тисса-Сархойской золотоносной провинции (Восточный Саян) // Геология и геофизика. 2007. Т. 48. № 8. С. 833–847.
- Диаграммы состояния двойных металлических систем / Под ред. Лякишева Н.П. М.: Машиностроение, 1996. Т. 1. 992 с.
- Дистанов Э.Г., Стеблева А.Т., Оболенский А.А., Кочеткова К.В., Борисенко А.С. Генезис Удережского золото-сурьмяного месторождения в Енисейском крае // Геология и геофизика. 1975. № 8. С. 19–27.
- Дюсембаева К.Ш., Левин В.Л., Котельников П.Е., Бекенова Б.К. Новоднеприт AuPb_3 – новый минерал с Новоднепровского месторождения (Северный Казахстан) // Докл. НАН РК. 2006. № 5. С. 46–50.
- Журавкова Т.В., Пальянова Г.А., Калинин Ю.А., Горячев Н.А., Зинина В.Ю. Физико-химические условия образования минеральных парагенезисов золота и серебра на месторождении Валунистое (Чукотка) // Геология и геофизика. 2019. Т. 60. № 11. С. 1565–1576.
- Журавкова Т.В., Пальянова Г.А., Кравцова Р.Г. Физико-химические условия образования сульфоселенидов серебра на месторождении Роговик (Северо-Восток России) // Геология руд. месторождений. 2015. Т. 57. № 4. С. 351–369.
- Захаров Б.А., Меретуков М.А. Золото: упорные руды. Москва: ИД “Руда и Металлы”, 2013.
- Зеленов В.И. Методика исследования золото- и серебросодержащих руд. Москва: Недра, 1989.
- Коваленкер В.А., Плотинская О.Ю., Прокофьев В.Ю., Гертман Ю.Л., Конеев Р.И., Поморцев В.В. Минералогия, геохимия и генезис золото-сульфидно-селенидно-теллуридных руд месторождения Кайрагач (Республика Узбекистан) // Геология руд. месторождений. 2003. Т. 45. № 3. С. 195–227.
- Коваленкер В.А., Сафонов Ю.Г., Наумов В.Б., Русинов В.Л. Эпитермальное золото-теллуридное месторождение Кочбулак (Узбекистан) // Геология руд. месторождений. 1997. Т. 39. № 2. С. 127–152.
- 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. 61. № 5. С. 62–83.
- Конеев Р.И. Наноминералогия золота эпитермальных месторождений Чаткало-Курамского региона (Узбекистан). Санкт-Петербург: Дельта, 2006.
- Конеев Р.И., Халматов Р.А., Кривошеева А.Н. Формы нахождения и микро-наноансамбли золота – индикаторы условий образования, размещения и типизации орогенных месторождений Узбекистана (Южный Тянь-Шань) // Записки РМО. 2019. Т. 148. № 4. С. 30–45.
- Константинов М.М., Некрасов Е.М., Сидоров А.А., Стружков С.Ф. Золоторудные гиганты России и мира. М.: Научный мир, 2000.
- Котляр Ю.А., Меретуков М.А., Стрижко А.С. Металлургия благородных металлов. М.: МИСИС, 2005.
- Кривовичев В.Г. Минералогический словарь. СПб.: Изд-во С.-Петерб. ун-та, 2008.
- Кузнецов С.К., Майорова Т.П., Шайбеков Р.И., Сокерина Н.В., Филиппов В.Н. Минеральный состав и условия формирования золотоплатинопалладиевых проявлений севера Урала и Пай-хоя // Благородные, редкие и радиоактивные элементы в рудообразующих системах: Всерос. науч. конф. с междунар. участ. г. Новосибирск, 28–30 октября 2014. С. 342–347.
- Кузнецов С.К., Онищенко С.А., Котельников В.Г., Филиппов В.Н. Медно-золото-палладиевая минерализация в ультрабазитах Полярного Урала // ДАН. 2007. Т. 414. № 1. С. 71–81.
- Кузнецов С.К., Шевчук С.С., Вокуев М.В., Ковалевич Р.С. Эпигенетическая палладиевая минерализация в гипербазитах Войкаросынинского массива на Полярном Урале // ДАН. 2013. Т. 451. № 5. С. 553–555.
- Летников Ф.А., Вилор Н.В. Золото в гидротермальном процессе. М.: Недра, 1981.
- Лодейщиков В.В. Технология извлечения золота и серебра из упорных руд. Иркутск: ОАО Иргиредмет, 1999.
- Миронов А.Г., Гелетий В.Ф. Экспериментальное исследование распределения золота в сульфидах // ДАН. 1979. Т. 247. № 1. С. 218–221.
- Михайлов Б.К., Иванов А.И., Вартанян С.С., Беневольский Б.И. Проблемы минерально-сырьевой базы золота России // Руды и металлы. 2015. № 1. С. 93–99.
- Моисеенко В.Г. От атомов золота через кластеры, нано- и микроскопические частицы до самородков благородного металла. Благовещенск: Ин-т геологии и природопользования РАН, 2007.
- Молчанов В.П., Моисеенко В.Г., Зимин С.С., Игнатьев А.В. Особенности происхождения золоторудного месторождения Кумбай (КНДР) // ДАН. 1999. Т. 364. № 5. С. 668–670.
- Молчанов В.П., Моисеенко В.Г., Хомич В.Г., Горячев И.А. Палладий-золото-редкоземельная минерализация Оёмкинского рудного узла (Сихотэ-Алинь) // ДАН. 2000. Т. 375. № 4. С. 518–521.
- Мурзин В.В., Сазонов В.Н. Происхождение оруденения с медистым золотом в альпинотипных гипербазитах // ДАН. 1999. Т. 366. № 6. С. 797–798.
- Мурзин В.В., Суставов С.Г. Твердофазное превращение в природном медистом золоте // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1989. № 11. С. 94–104.
- Наумов Е.А. Типы золото-ртутной минерализации Алтае-Саянской складчатой области и физико-химические условия их формирования. Автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук. Новосибирск, 2007.
- Наумов Е.А., Боровиков А.А., Борисенко А.С., Задорожный М.В., Мурзин В.В. Физико-химические условия формирования эпитермальных золото-ртутных месторождений // Геология и геофизика. 2002. Т. 43. № 12. С. 1055–1064.
- Нестеренко Г.В., Кузнецова А.П., Пальчик Н.А., Лаврентьев Ю.Г. Петровскит $\text{AuAg}(\text{S}, \text{Se})$ – новый селеносодержащий сульфид золота и серебра // Зап. ВМО. 1984. № 5. С. 602–607.
- Некрасов И.Я. Геохимия, минералогия и генезис золоторудных месторождений. М.: Наука, 1991.
- Николаев Ю.Н., Прокофьев В.Ю., Аплеталин А.В., Власов Е.А., Бакшеев И.А., Калько И.А., Комарова Я.С. Золото-теллуридная минерализация Западной Чукотки: минералогия, геохимия и условия образования // Геология руд. месторождений. 2013. Т. 55. № 2. С. 114–144.
- Николаева Л.А., Гаврилов А.М., Некрасова А.Н., Яблокова С.В., Шатилова Л.В. Атлас самородного золота рудных и россыпных месторождений России. М.: ЦНИГРИ, 2003.
- Николаева Л.А., Некрасова А.Н., Милев С.А., Яблокова С.В., Гаврилов А.М. Геохимические особенности са-

- морозного золота месторождений различных рудно-формационных типов // Геология руд. месторождений. 2013. Т. 55. № 3. С. 203–213.
- Никулова Н.Ю., Филиппов В.Н. Самородный палладий в золоте из конгломератов тельпосской (O1tp) свиты (хр. Малдынырд, Приполярный Урал) // Записки РМО. 2009. Т. 138. № 1. С. 69–72.
- Новгородова М.И. Самородные металлы в гидротермальных рудах. М.: Наука, 1983.
- Ожогин Д.О. Наноминералогические особенности золото-сульфидных руд месторождения Маломыр. Автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук. Москва, 2009.
- Округин А.В., Мазур А.Б., Земнухов А.Л., Попков П.А., Слепцов С.В. Ассоциация палладиного золота с минералами платиновой группы в россыпях бассейна р. Анабар на северо-востоке Сибирской платформы // Отечественная геология. 2009. № 5. С. 3–10.
- Осташенко Б.А., Шумилов И.Х., Майорова Т.П. Микро-золото: проблемы минералогии и технологии обогащения // Наноминералогия. Ультра- и микродисперсное состояние минерального вещества. СПб.: Наука, 2005. С. 247–252.
- Пальянова Г.А., Савва Н.Е. Некоторые сульфиды золота и серебра: состав, минеральные ассоциации, условия образования // Хим. технология. 2007. Т. 8. № 9. С. 411–421.
- 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.
- Пальянова Г.А., Михлин Ю.Л., Карманов Н.С., Кох К.А., Серёткин Ю.В. Видимые и “невидимые” формы нахождения золота и серебра в продуктах кристаллизации расплавов в системе Fe–S–Ag–Au (экспериментальные данные) // ДАН. 2017. Т. 474. № 4. С. 471–476.
- Пальянова Г.А., Мурзин В.В., Журавкова Т.В., Варламов Д.А. Au–Cu–Ag-минерализация родингитов и нефритовидов Агардагского гипербазитового массива (Ю. Тува, Россия) // Геология и геофизика. 2018. Т. 59. № 3. С. 310–321.
- Пальянова Г.А., Сазонов А.М., Журавкова Т.В., Сильянов С.А. Составы пирротитов как индикаторы условий минералообразования на золоторудном месторождении Советское (Енисейский Кряж, Россия) // Геология и геофизика. 2019. Т. 60. № 7. С. 934–954.
- Пальянова Г.А., Толстых Н.Д., Зинина В.Ю., Кох К.А., Серёткин Ю.В., Бортников Н.С. Синтетические халькогениды золота в системе Au–Te–Se–S и их природные аналоги // ДАН. 2019. Т. 487. № 4. С. 84–89.
- Петровская Н.В. Золотые самородки. М.: Наука, 1993.
- Петровская Н.В. Самородное золото. М.: Наука, 1973.
- Плаксин И.Н. Металлургия благородных металлов. М.: Metallurgizdat, 1958.
- Плотинская О.Ю., Грознова Е.О., Коваленкер В.А., Новоселов К.А., Зелтманн Р. Минералогия и условия образования руд Березняковского рудного поля (Южный Урал, Россия) // Геология руд. месторождений. 2009. Т. 51. № 5. С. 414–443.
- Проскурнин В.Ф., Пальянова Г.А., Гавриш А.В., Петрушков Б.С., Базаева А.А., Бортников Н.С. Геология, минеральные ассоциации и состав самородного золота минеральных месторождений Таймыро-Североземельского орогена // ДАН. 2019. Т. 484. № 1. С. 71–76.
- Проскурнин В.Ф., Пальянова Г.А., Карманов Н.С., Базаева А.А., Гавриш А.В., Петрушков Б.С. Первая находка ютенбогаардитита на Таймыре (рудопоявление Кочечное) // ДАН. 2011. Т. 441. № 4. С. 527–531.
- Разин Л.В., Сидоренко Г.А. Анюит AuPb_2 – новый интерметаллид золота и свинца // Минерал. журнал. 1989. Т. 11. № 4. С. 88–92.
- Рундквист Д.В. Фактор времени при формировании гидротермальных месторождений: периоды, эпохи, этапы и стадии рудообразования // Геология руд. месторождений. 1997. № 1. С. 8–19.
- Савва Н.Е. Принцип эволюционной систематики минералов серебра (теоретические и эмпирические аспекты). Магадан: СВКНИИ, 1995.
- Савва Н.Е. Минералогия серебра северо-востока России. Тр. СВКНИИ ДВО РАН, вып. 78. М.: Триумф, 2018.
- Савва Н.Е., Пальянова Г.А. Генезис сульфидов золота и серебра на месторождении Улахан (северо-восток России) // Геология и геофизика. 2007. Т. 48. № 10. С. 1028–1042.
- Савва Н.Е., Преис В.К. Атлас самородного золота СБ СССР. М.: Наука, 1990.
- Сендек С.В., Совмен Х.М. Состояние и перспективы золотодобычи в России // Зап. Горного института. 1999. Т. 144. № 1. С. 71–88.
- 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.
- Савва Н.Е., Пальянова Г.А., Колова Е.Е. Минералы золота и серебра в зоне вторичного сульфидного обогащения (рудопоявление Крутое, северо-восток России) // Вестник СВНЦ ДВО РАН. 2010. № 1. С. 33–45.
- Спиридонов Э.М. Билибинскит $(\text{Au}_{5-6}\text{Cu}_{3-2})_8(\text{Te}, \text{Pb}, \text{Sb})_5$ зоны цементации золото-теллуридных месторождений Агинское (Камчатка) и Пионерское (Саяны) // Новые данные о минералах. 2011. № 46. С. 162–164.
- Спиридонов Э.М. Обзор минералогии золота в ведущих типах Au-минерализации // Золото Кольского полуострова и сопредельных регионов. Апатиты: Изд-во К & М, 2010.
- Спиридонов Э.М. Рудно-магматические системы Норильского рудного поля // Геология и геофизика. 2010. Т. 51. № 9. С. 1356–1378.
- Спиридонов Э.М., Плетнев П.А. Месторождение медистого золота Золотая Гора (о “золото-родингитовой” формации). М.: Научный мир, 2002.
- Степанов В.А., Моисеенко В.Г. Золото-ртутные месторождения Востока России // ДАН. 2008. Т. 421. № 2. С. 230–233.
- Стрижко Л.С. Металлургия золота и серебра. М.: МИСИС, 2001.
- Субботин В.В., Габов Д.А., Корчагин А.У., Савченко Е.Э. Золото и серебро в составе платинометаллических руд Федорово-Панского интрузивного расслоенного комплекса // Вестник Кольского научного центра РАН. 2017. 1(9). С. 53–65. <http://www.kolasc.net.ru/russian/news/vestnik1.html>
- Тагиров Б.Р., Диков Ю.П., Булев М.И., Ковальчук Е.В., Чареев Д.А., Кох М.А., Борисовский С.Е., Абрамова В.Д., Баранова Н.Н., Гарасько М.И., Коваленкер В.А., Бортников Н.С. “Невидимое” золото в ковеллине (CuS):

- синтез и изучение методами РСМА, ЛА-ИСП-МС, РФЭС // ДАН. 2014. Т. 459. № 1. С. 90–95.
- Тausон В.Л., Кравцова Р.Г. Оценка структурной составляющей примеси золота в пиритах эпitherмальных золото-серебряных месторождений (Северо-Восток России) // Записки РМО. 2002. Ч. 131. № 4. С. 1–11.
- Тausон В.Л., Бессарабова О.И., Кравцова Р.Г., Пастушкова Т.М., Смагунов П.В. О разделении форм нахождения золота в пиритах путем исследования статистических выборок аналитических данных // Геология и геофизика. 2002. Т. 43. № 1. С. 57–67.
- Тausон В.Л., Салихов А., Матиуллах Й., Смагунов Н.В., Бессарабова О.И., Меньшиков В.И., Пархоменко И.Ю. О возможности аналитического определения структурной составляющей примеси золота в сульфидных минералах // Геохимия. 2001. № 9. С. 951–960.
- Тесленко В. Обзор конференции “Золото и технологии 2018” // Золото и технологии. 2018. № 2. С. 28–37.
- Ферсман А.Е. Занимательная минералогия. Свердловское книжное издательство, 1954.
- Чернышов Н.М. Благородные металлы в недрах центральной России: геолого-генетические типы месторождений и проявлений, формы нахождения, перспективы освоения. Статья 1. Золото-платиносодержащие кварциты и их техногенные продукты месторождений-гигантов КМА // Вестник Воронежского Государственного университета. Серия: Геология. 2017. № 2. С. 94–106.
- Чернышов Н.М., Резникова О.Г. Формы нахождения благородных металлов в разнотипных железистых кварцитах и их метасоматитах Лебединского и Стойленского месторождений (КМА) // Вестник Воронежского Государственного университета. Серия: Геология. 2010. № 1. С. 135–144.
- Чудненко К.В., Пальянова Г.А. Термодинамические свойства твердых растворов в системе Au–Ag–Cu // Геология и геофизика. 2014. Т. 55. № 3. С. 449–463.
- Шер Л.С. Золото. Золотые самородки России. М.: Земля, 1999.
- Шумилова Л.В. Классификация золотосодержащих руд с дисперсным золотом по технологической упорности // Современные технологии. Системный анализ. Моделирование. 2018. С. 62–69.
- Юшкин Н.П. Наноминералогия. Ультра- и микродисперсное состояние минерального вещества и проблемы наноминералогии // Ультра- и микродисперсное состояние минерального вещества. СПб.: Наука, 2005. С. 10–60.
- Юшко-Захарова О.Е., Иванов В.В., Соболева Л.Н., Дубакина Л.С., Щербачев Д.К., Куличихина Р.Д., Тимофеева О.С. Минералы благородных металлов (справочник). М.: Недра, 1986.
- Яхонтова Л.К., Грудев А.П. Зона гипергенеза рудных месторождений. М.: МГУ, 1978.
- Asamoah R.K., Amankwah R.K., Addai-Mensah J. Cyanidation of refractory gold ores: a review // 3rd UMaT Biennial International Mining and Mineral Conference. 2014. P. 204–212.
- Asamoah R.K., Zanin M., Gascooke J., Skinner W., Addai-Mensah J. Refractory gold ores and concentrates, part 1: mineralogical and physico-chemical characteristics // Mineral Processing and Extractive Metallurgy. 2019. 1–13. <https://doi.org/10.1080/25726641.2019.1626659>
- Ashley P.M., Cook N.D.J., Hill R.L. Occurrence and significance of aurostibite in Sb–Au ore from Hillgrove, New South Wales, Australia // Neues Jahrb Mineral Monatsh. 1990. H12. P. 537–551.
- Barton M.D., Kieft C., Burke E.A.J., Oen I.S. Uytendboogaardite, a new silver-gold sulfide // Canad. Miner. 1978. V. 16. P. 651–657.
- Berni G.V., Heinrich C.A., Lobato L.M., Wall V. Ore mineralogy of the Serra Pelada Au–Pd–Pt deposit, Carajás, Brazil and implications for ore-forming processes // Miner. Deposita. 2016. V. 51. P. 781–795.
- Biagioni, C., George L.L., Cook N.J., Makovicky E., Moelo Y., Pasero M., Sejkora J., Stanley C.J., Mark W.D.H., Bosi F. The tetrahedrite group: Nomenclature and classification // Am. Mineral. 2020. V. 105. No. 1. P. 109–122.
- Bindi L., Pingitore N.E. On the symmetry and crystal structure of agularite, Ag₄SeS // Mineral. Mag. 2013. V. 77. P. 21–31.
- Boyle R.W. The geochemistry of gold and its deposits // Geol. Surv. Canada, Bull. 1979. V. 280. 584 p.
- Boyle R.W. The geochemistry of silver and its deposits // Geol. Surv. Canada, Bull. 1968. V. 160. 264p.
- Bürg G.H. Natur des in den Pyriten nicht sichtbar enthaltenen Goldes // Z. prakt. Geol. 1935. V. 43. P. 17–32.
- Cabral A.R., Lehmann B., Kwitko R., Cravo Costa C.H. The Serra Pelada Au–Pd–Pt deposit, Carajas mineral province, northern Brazil: reconnaissance mineralogy and chemistry of very-high-grade palladian gold mineralization // Econ. Geol. 2002. V. 97. P. 1127–1138.
- Cabral A.R., Lehmann B., Kwitko-Ribeiro R., Jones R.D., Rocha Filho O.G. On the association of Pd-bearing gold, hematite and gypsum in an Ouro Preto nugget // Canad. Mineral. 2003. V. 41. P. 473–478.
- Cabral A.R., Tupinamba M., Lehmann B., Kwitko-Ribeiro R., Vymazalova A. Arborescent palladiferous gold and empirical Au₂Pd and Au₃Pd in alluvium from southern Serra do Espinhaço, Brazil // Neues Jahrbuch für Mineralogie – Abhandlungen. 2008. V. 184. № 3. P. 329–336.
- Cabral A.R., Vymazalova A., Lehman B., Tupinamba M., Haloda J., Laufek F., Vlcek V., Kwitko-Ribeiro R. Poorly crystalline Pd–Hg–Au intermetallic compounds from C’orrego Bom Sucesso, southern Serra do Espinhaço, Brazil // Eur. J. Mineral. 2009. V. 21. № 4. P. 811–816.
- Cabri L.J., Newville M., Gordon R.A., Daryl Crozier E., Sutton S.R., McMahon G., Jiang D.T. Chemical speciation of gold in arsenopyrite // Canad. Miner. 2000. V. 38. P. 1265–1281.
- Celep O., Yazici E.Y., Altinkaya P., Deveci H. Characterization of a refractory arsenical silver ore by mineral liberation analysis (MLA) and diagnostic leaching // Hydrometallurgy. 2019. V. 189. P. 105–106.
- Chapman R.J., Leake R.C., Bond D.P.G., Stedra V., Fairgrieve B. Chemical and mineralogical signatures of gold formed in oxidizing chloride hydrothermal systems and their significance within populations of placer gold grains collected during reconnaissance // Econ. Geol. 2009. V. 104. P. 563–585.
- Chrysosoulis S.L., Cabri L.J. Significance of gold mineralogical balances in mineral processing // Trans. Instn. Min. Metall. (Sect. C: Mineral Process. Extr. Metall.). 1990. № 99. P. 1–10.
- Chrysosoulis S.L., McMullen J. Mineralogical investigation of gold ores // Project Development Developments in Mineral Processing. 2016. P. 57–93.
- Chudnenko K., Pal’yanova G. Thermodynamic properties of Ag–Au–Hg solid solutions // Thermochim. Acta. 2013. V. 572. P. 65–70.

- Chudnenko K., Pal'yanova G. Thermodynamic properties of Au–Hg binary solid solution // *Thermochim. Acta*. 2013. V. 566. P. 175–180.
- Chudnenko K.V., Pal'yanova G.A. Thermodynamic modeling of native formation Cu–Ag–Au–Hg solid solutions // *Applied Geochemistry*. 2016. V. 66. P. 88–100.
- Chudnenko K.V., Pal'yanova G.A., Anisimova G.S., Moskvitin S.G. Ag–Au–Hg solid solutions and physicochemical models of their formation in nature (Kyuchyus deposit as an example) // *Applied Geochemistry*. 2015. V. 55. P. 138–151.
- Ciobanu C.L., Cook N.J., Utsunomiya S., Kogagwa M., Green L., Gilbert S., Wade B. Gold–telluride nanoparticles revealed in arsenic-free pyrite // *Am. Mineral*. 2012. V. 97. P. 1515–1518.
- Clark A.M., Criddle A.J. Palladium minerals from Hope's Nose, Torquay, Devon // *Mineral. Mag.* 1982. V. 46. P. 371–377.
- Climo M., Watling H.R., Van Bronswijk W. Biooxidation as pre-treatment for a telluride-rich refractory gold concentrate // *Miner. Eng.* 2000. V. 13. P. 1219–1229.
- 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 // *Miner. Deposita*. 2013. V. 48. P. 249–266.
- Cook N.J., Chrysosoulis S.L. Concentrations of invisible gold in the common sulphides // *Can. Mineral*. 1990. № 28. P. 1–16.
- Cook N.J., Ciobanu C.L., Spry P.G., Voudouris P. Understanding gold–(silver)–telluride–(selenide) mineral deposits // *Episodes*. 2009. V. 32. P. 249–263.
- Deschênes G., Pratt A., Fulton M., Guo H. Kinetics and mechanisms of leaching synthetic calaverite in cyanide solutions // *Miner. Metall. Process. J.* 2006. V. 3. № 23. P. 133–138.
- El Ghorfi M., Oberthür T., Melcher F., Lüders V., El Boukharri A., Maacha L., Ziadi R., Baoutoul H. Gold–palladium mineralization at Bleida Far West, Bou Azzer–El Graara Inlier, Anti-Atlas, Morocco // *Miner. Deposita*. 2006. V. 41. P. 549–564.
- Ellis S. Treatment of gold–telluride ores // *Dev. Miner. Process.* 2005. V. 15. P. 973–984.
- Gammons C.H., Williams-Jones A.E. Hydrothermal geochemistry of electrum: Thermodynamic constraints // *Econ. Geol.* 1995. V. 90. P. 420–432.
- Genkin A.D., Bortnikov N.S., Cabri L.J., Wagner F.E., Stanley C.J., Safonov O.G., McMahon G., Friedl J., Kerzin A.L., Gamyannin 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.
- Gold Ore Processing. Project Development and Operations. 2nd Edition. 2016 <https://www.sciencedirect.com/book/9780444636584/gold-ore-processing>
- Goodall W.R., Scales P.J. An overview of the advantages and disadvantages of the determination of gold mineralogy by automated mineralogy // *Miner. Eng.* 2007. № 20. P. 506–517.
- Harris D.C. The Mineralogy of Gold and Its Relevance to Gold Recoveries // *Miner. Deposita*. 1990. № 25. P. S3–S7.
- Henley K.J., Clarke N.C., Sauter P. Evaluation of a diagnostic leaching technique for gold in native gold and gold ± silver tellurides // *Miner. Eng.* 2001. № 14. P. 1–12.
- Jones R.S., Fleischer M. Gold in minerals and the composition of native gold. № 612. Washington: Geological Survey Circular, 1969.
- Kalinin Y.A., Palyanova G.A., Naumov E.A., Kovalev K.R., Pirajno F. Supergene remobilization of Au in Au-bearing regolith related to orogenic deposits: a case study from Kazakhstan // *Ore Geol. Rev.* 2019. V. 209. P. 358–369.
- Kovalenker V.A., Plotinskaya O.Y., Stanley C.J., Roberts A.C., McDonald A.M., Cooper M.A. Kurilite – Ag₈Te₃Se – a new mineral from the Prasolovskoe deposit, Kuril islands, Russian Federation // *Miner. Magazine*. 2010. № 74. P. 463–468.
- Kucha H. Precious metal alloys and organic matter in the Zechstein copper deposits, Poland // *Tschermaks Mineral. Petrogr. Mitt.* 1981. V. 28. P. 1–16.
- Liang Y., Hoshino K. Thermodynamic calculations of Au_xAg_{1-x} – fluid equilibria and their applications for ore-forming conditions // *Appl. Geochem.* 2015. V. 52. P. 109–117.
- Liu J.L., Zhao S.J., Cook N.J., Bai X.D., Zhang Z.C., Zhao Z.D., Zhao H.B., Lu J. Bonanza-grade accumulations of gold tellurides in the Early Cretaceous Sandaowanzi deposit, northeast China // *Ore Geol. Rev.* 2013. V. 54. P. 110–126.
- Luna-Sánchez R.M., Lapidus G.T. Mathematical model of the aguilarite (Ag₄SeS) leaching process in the presence of other refractory silver phases // *Proceedings of the International Symposium on Computational Analysis in Hydrometallurgy* (Eds. Dixon, D.G., Dry, M.J.). Montreal: Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, 2005. P. 417–427.
- Luna-Sánchez R.M., Lapidus G.T. Cyanidation kinetics of silver sulfide // *Hydrometallurgy*. 2000. V. 56. P. 171–188.
- Majzlan J. Ore mineralization at the Rabenstein occurrence near Banská Hodruša, Slovakia // *Mineralia Slovaca*. 2009. V. 41. P. 45–54.
- Marsden J.O., House I.C. The Chemistry of Gold Extraction, Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc. (SME), Englewood, Colorado, 2006.
- Maslennikov V.V., Ayupova N.R., Safina N.P., Tseluyko A.S., Melekestseva I.Y., Large R.R., Tessalina S.G. Mineralogical features of ore diagenites in the Urals massive sulfide deposits, Russia // *Minerals*. 2019. V. 9. № 3. P. 150.
- Meléndez A.M., Arroyo R., González I. On the reactivity of sulfosalts in cyanide aqueous media: structural, bonding and electronic aspects // *ChemPhysChem*. 2010. V. 11. 2879.
- Morrison G.W., Rose W.J., Jareith S. Geological and geochemical controls on the silver content (finesness) of gold in gold–silver deposits // *Ore Geol. Rev.* 1991. V. 6. P. 333–364.
- Murzin V.V., Chudnenko K.V., Palyanova G.A., Varlamov D.A., Naumov E.A., Pirajno F. Physicochemical model for the genesis of Cu–Ag–Au–Hg solid solutions and intermetallics in the rodingites of the Zolotaya Gora gold deposit (Urals, Russia) // *Ore Geol. Rev.* 2018. V. 93. P. 81–97.
- Murzin, V.V., Naumov E.A., Azovskova O.B., Varlamov D.A., Rovnushkin M.Yu., Pirajno F. The Vorontsovskoe Au–Hg–As ore deposit (Northern Urals, Russia): Geological setting, ore mineralogy, geochemistry, geochronology and genetic model // *Ore Geol. Rev.* 2017. V. 85. P. 271–298.
- Okamoto H., Massalski T.B. The Au–Pd (gold–palladium) system // *Bull Alloy Phase Diagrams*. 1985. V. 6. № 3. P. 229–235.
- Olivo G.R., Gauthier M., Bardoux M., Leao de Sa E., Fonseca J.T.F., Santana F.C. Palladium-bearing gold deposit hosted by Proterozoic Lake Superior-type iron-formation at the Cauê iron mine, Itabira district, southern São Francisco craton, Brazil: geologic and structural controls // *Econ. Geol.* 1995. V. 90. P. 118–134.
- Olivo R., Gauthier M., Bardoux M. Palladian gold from the Caue iron mine, Itabira District, Minas Gerais, Brazil // *Mineral. Mag.* 1994. V. 58. P. 579–587.

- Olivo R., Gauthier M. Palladium minerals from the Cauê iron mine, Itabira district, Minas Gerais, Brazil // *Mineral. Mag.* 1995. V. 59. P. 455–463.
- Paar W.H., Roberts A.C., Criddle A.J., Topa D. A new mineral, chrisstanleyite, $\text{Ag}_2\text{Pd}_3\text{Se}_4$, from Hope's Nose, Torquay, Devon, England // *Mineral. Mag.* 1998. V. 62. P. 257–264.
- 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 // *Chem. Geol.* 2008. V. 255. P. 399–413.
- Pal'yanova G., Mikhlin Y., Kokh K., Karmanov N., Seryotkin Y. Experimental constraints on gold and silver solubility in iron sulfides // *Journal of Alloys and Compounds.* 2015. V. 649. P. 67–75.
- Palyanova G., Karmanov N., Savva N. Sulfidation of native gold // *Am. Mineral.* 2014. V. 99. P. 1095–1103.
- Palyanova G., Kokh K., Seryotkin Y. Sulphidation of Au–Ag alloys in the presence of pyrite (experimental data) // *Corros. Sci.* 2017. V. 121. P. 126–132.
- Palyanova G., Kokh K., Seryotkin Yu. Transformation of pyrite to pyrrhotite in the presence of Au–Ag alloys at 500°C // *Am. Mineral.* 2016. V. 101. № 12. P. 2731–2737.
- Paterson C.J. Ore deposits of gold and silver, mineral processing and extractive metallurgy // *Review: An International Journal.* 1990. V. 6. I. 1–4. P. 43–66.
- Rohner P., Millard M. Treatment of antimonial gold ores // *gold ore processing.* Mike D. Adams (Editor), Chapter 52. P. 927–933.
- Saunders J.A., Burke M., Brueseke M.E. Scanning-electron-microscope imaging of gold (electrum) nanoparticles in middle Miocene bonanza epithermal ores from northern Nevada, USA // *Miner. Deposita.* 2020. V. 55. P. 389–398.
- Savva N.E., Palyanova G.A., Kolova E.E. Gold and silver minerals and conditions of their formation at the Dorozhnoye deposit (Magadan region, Russia) // *Nat. Resources.* 2014. № 5. P. 478–495.
- Shevko E.P., Bortnikova S.B., Abrosimova N.A., Kamenetsky V.S., Bortnikova S.P., Panin G.L., Zelenski M. Trace elements and minerals in fumarolic sulfur: the case of Ebeko volcano, Kuriles // *Geofluids.* 2018(5). P. 1–16.
- Shikazono N., Shimizu M. The Ag/Au ratio of native gold and electrum and the geochemical environment of gold deposits in Japan // *Mineral. Deposita.* 1987. V. 22. P. 309–314.
- Spry P., Thieben S. The distribution and recovery of gold in the Golden Sunlight gold–silver telluride deposit, Montana, USA // *Mineral. Mag.* 2000. V. 64. P. 31–42.
- Spry P., Chrysosoulis S.L., Ryan C.G. Mineralogical and metallurgical aspects of the recovery of gold in gold telluride-bearing ores // *JOM.* 2004. P. 60–62.
- 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 // *Econ. Geol.* 2016. V. 111. P. 1731–1752.
- Tagirov B.R., Trigub A.L., Kvashnina K.O., Shiryayev A.A., Chareev D.A., Nickolsky M.S., Abramova V.D., Kovalchuk E.V. Covellite CuS as a matrix for “invisible” gold: X-ray spectroscopic study of the chemical state of Cu and Au in synthetic minerals // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2016. V. 191. P. 58–69.
- Tauson V.L., Lipko S.V., Smagunov N.V., Kravtsova R.G. Trace element partitioning dualism under mineral–fluid interaction: origin and geochemical significance // *Minerals.* 2018. 8(7). 282.
- Taylor L.A. The system Ag–Fe–S: Phase equilibria and mineral assemblages // *Miner. Deposita.* 1970. V. 5. P. 41–58.
- The ore minerals under the microscope. An Optical Guide / (Ed: B. Pracejus). Elsevier, Amsterdam, 2008.
- Tolstykh N., Vymazalova A., Tuhy M., Shapovalova M. Conditions of formation of Au–Se–Te mineralization in the Gaching ore occurrence (Maletoyvayam ore field), Kamchatka, Russia // *Mineral. Mag.* 2018. № 82. P. 649–674.
- Tolstykh N.D., Palyanova G.A., Bobrova O.V., Sidorov E.G. Mustard Gold of the Gaching Ore Deposit (Maletoyvayam Ore Field, Kamchatka, Russia) // *Minerals.* 2019. № 9. 489.
- Varajao C.A.C., Colin F., Vieillard P., Melfi A.J., Nahon D. Early weathering of palladium gold under lateritic conditions, Maquiné mine, Minas Gerais, Brazil // *Appl. Geochem.* 2000. V. 15. P. 245–263.
- Vaughan J.P. The process mineralogy of gold: The classification of ore types // *JOM.* 2004. № 5. P. 46–48.
- Vikentyev I.V., Tyukova E.E., Vikent'eva O.V., Chugaev A.V., Dubinina E.O., Prokofiev V.Yu., Murzin V.V. Vorontsovka Carlin-style gold deposit in the North Urals: Mineralogy, fluid inclusion and isotope data for genetic model // *Chem. Geol.* 2019. V. 508. P. 144–166.
- Voudouris P., Tarkian M., Arikas K. Mineralogy of telluride-bearing epithermal ores in the Kassiteres-Sappes area, western Thrace, Greece // *Mineral. and Petrol.* 2006. V. 87. P. 31–52.
- Wang L., Wang H., Ma B.Z., Wang C.Y., Xing P., Ma R.X. Research on gold extraction from uytenbogaardite via in situ microzone analysis // *Hydrometallurgy.* 2019. V. 186. P. 170–175.
- Wu S., Yang Y., Song Q. A new gold mineral – hunchunite (Au_2Pb) // *Acta Mineral. Sinica.* 1992. № 12. P. 319–322.
- Zachariáš J., Němec M. Gold to aurostibite transformation and formation of Au–Ag–Sb phases: the Krásná Hora deposit, Czech Republic // *Mineral. Mag.* 2017. V. 81. № 4. P. 987–999.
- Zang W., Fyfe W.S., Barnett R.L. A silver–palladium alloy from the Bahia lateritic gold deposit, Carajas, Brazil // *Miner. Magazine.* 1992. V. 56. P. 47–51.
- Zhou J., Gu Y. Geometallurgical characterization and automated mineralogy of gold ores // *Gold Ore Processing.* Mike D. Adams (Editor), 2016. Chapter 6. P. 95–111. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63658-4.00006-2>
- Zhou J., Jago B., Martin C. Establishing the process mineralogy of gold ores // *SGS Minerals Technical Bull.* 2004. V. 3. P. 1–16.
- <http://industrial-wood.ru/tehnologiya-izvlecheniya/11250-povedenie-metallicheskogo-zolota-i-serebra-v-processe-obzhiga-sulfidnyh-rud-koncentratov.html>
- <http://metal-archive.ru/metallurgiya-zolota-i-serebra/2576-zolotosoderzhaschie-rudy-i-mineraly.html>
- http://www.gold.lprime.ru/aurum79/nature/tbl_au.html
- <http://www.rruff.info/ima>
- <http://www.webmineral.com/chem/Chem-Ag.shtml>
- <http://www.webmineral.com/chem/Chem-Au.shtml>
- https://archivegold.lprime.ru/Aurum79/nature/tbl_au.html
- <https://rruff.info/gold>
- <https://rruff.info/silver>
- <https://www.mindat.org/element/Gold>
- <https://www.mindat.org/element/Silver>