

УДК 553.2

## СУЛЬФИДЫ И СЕЛЕНИДЫ СЕРЕБРА В РУДАХ Au–Ag ЭПИТЕРМАЛЬНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ОХОТСКО-ЧУКОТСКОГО ВУЛКАНОГЕННОГО ПОЯСА

© 2023 г. Т. В. Беляева<sup>а</sup>, \*, Г. А. Пальянова<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН,  
просп. Академика Коптюга, 3, Новосибирск, 630090 Россия

\*e-mail: zhur0502@igm.nsc.ru

Поступила в редакцию 04.07.2022 г.

После доработки 06.09.2022 г.

Принята к публикации 06.09.2022 г.

Исследованы минеральные ассоциации и состав сульфоселенидов и других халькогенидов серебра эпитеpмальных месторождений Охотско-Чукотского вулканогенного пояса (Северо-Восток России) – Роговик, Лунное, Джульетта, Валунистое, Коррида и Пепенвеем. Установлены разные типы взаимоотношений между науманнитом и акантитом в рудах исследуемых месторождений. Показано, что общей закономерностью в последовательности образования халькогенидов серебра является замещение S-науманнита и Se-содержащих минералов (Se-галенита, Se-стефанита) ранних парагенезисов Se-акантитом или акантитом на поздних стадиях. На основе результатов термодинамических расчетов и данных по составу основных продуктивных минеральных ассоциаций реконструированы физико-химические параметры ( $T$ ,  $fS_2$ ,  $fSe_2$ ,  $fO_2$ , pH) рудоотложения на этих месторождениях.

**Ключевые слова:** халькогениды серебра, акантит, науманнит, эпитеpмальные Au–Ag месторождения, оценка условий рудообразования

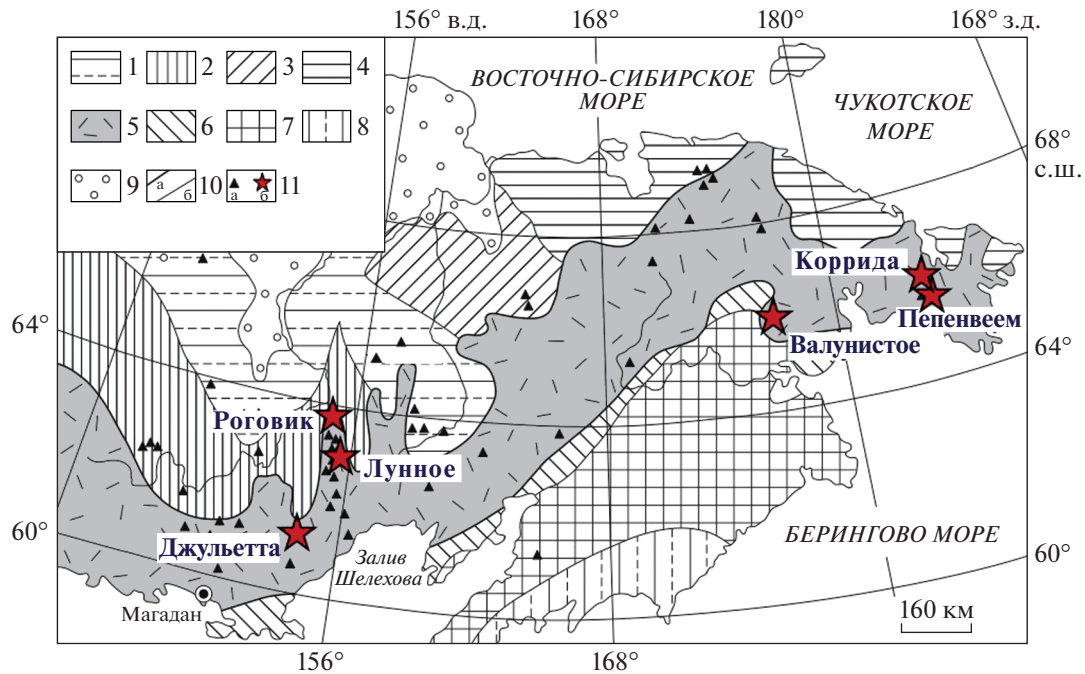
**DOI:** 10.31857/S0016777023010057, **EDN:** LAVBSY

### ВВЕДЕНИЕ

Акантит ( $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>S) и науманнит ( $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>Se) являются важными рудными минералами на многих гидротермальных месторождениях. Согласно данным mindat.org, известны находки науманнита в 156 месторождениях (<https://www.mindat.org/min-2866.html>), акантита – в 1083 (<https://www.mindat.org/min-10.html>). Эти минералы встречаются в телетермальных месторождениях Au-селенидной и Au-U-селенидной формации (Эль Чир, Аргентина (Paar et al., 2004), Тилкерод, Германия (Tischendorf, 1969), Хоупс Ноз, Англия (Stanley et al., 1990), Пшибрам и Молдава, Чехия (Sejkora, Škácha, 2015; Škácha et al., 2017)), мезотермальных месторождениях (Янгбогари, Корея (So et al., 2002)), месторождениях медистых песчаников (Воронов Бор, Россия (Лавров, Кулешевич, 2009)) и других (Simon et al., 1997; Belogub et al., 2003, 2008; Pal'yanova, 2008; Pažout et al., 2019). Наиболее обширной группой месторождений, где представлены халькогениды серебра, являются месторождения эпитеpмальной формации (Milesi et al., 1999; Прокофьев, 2000; Rosana, Matsueda, 2002; Takahashi et al., 2002, 2007; Волков и др., 2012; Mango et al., 2014; Бортников и др.,

2022; Savva et al., 2022). Повышенные концентрации этих минералов установлены в рудах месторождений Тихоокеанского рудного пояса, из них селениды и сульфоселениды серебра наиболее распространены на месторождениях адуляр-серицитового (low sulphidation, LS, низкосульфидизированного (White, Hedenquist, 1995; Hedenquist et al., 2000) или восстановительно-щелочного (Кигай, Тагиров, 2010; Кигай, 2020)) типа (Дукат, Ольча, Асачинское (Россия), Хишикари, Такамада, Кушикино (Япония), Понгкор, Кибалунг (Индонезия), Брокен Хилз (Новая Зеландия), Гуанахуато (Мексика), Силвер Сити (США)), теллуриды и сульфотеллуриды – переходного (intermediate sulphidation, IS, среднесульфидизированного) и кислотно-сульфатного (high sulphidation, HS, высокосульфидизированного) типа (Находка, Прасоловское (Россия), Сузаки, Окуяма, Кавадзу (Япония)) (Petruk et al., 1974; Shikazono et al., 1990; Шило и др., 1992; So et al., 1995; Angeles et al., 2002; Warmada et al., 2003; Kovalenker, Plotinskaya, 2005; Takahashi et al., 2007; Савва, Шахтыров, 2011; Cocker et al., 2013; Николаев и др., 2016).

Данные по химическому составу халькогенидов серебра свидетельствуют о широких вариаци-



**Фиг. 1.** Расположение исследуемых эпитермальных месторождений в пределах ОЧВП (Савва и др., 2016): 1–4 – Верхояно-Чукотская складчатая зона, системы: 1 – Колымо-Омолонская, 2 – Яно-Колымская, 3 – Олойская, 4 – Чукотская; 5 – Охотско-Чукотский вулканогенный пояс (ОЧВП); 6–8 – Корякско-Камчатская металлогеническая провинция; системы: 6 – Охотская, 7 – Анадырско-Корякская, 8 – Олюторская; 9 – районы с неясной металлогенической специализацией, перекрытые современными рыхлыми отложениями; 10 – границы: а – ОЧВП, б – металлогенических систем; 11 – эпитермальные Au–Ag месторождения (а), исследуемые в данной работе месторождения – Роговик, Лунное, Джульетта, Валунистое, Коррида, Пепенвеем (б).

ях соотношения серы и селена, а также теллура (Синдеева, 1959; Petruk et al., 1974; Shikazono, 1978; Сахарова и др., 1993; Некрасов, 1997; Belogub et al., 2020). Сульфоселениды серебра – S-науманнит и Se-акантит – характеризуются переменным составом и наличием фазовых переходов и представляют интерес как минералы-геотермометры и индикаторы физико-химических условий рудообразования (Roy et al., 1959; Simon, Essene, 1996).

Многие эпитермальные Au–Ag месторождения адуляр-серицитового (LS) типа по результатам минералогических исследований относят к Se-подтипу (Плотинская, Коваленкер, 2008; Бортников и др., 2022). Ранее нами были детально изучены минеральные ассоциации и состав акантита, науманнита и других халькогенидов серебра шести эпитермальных месторождений Охотско-Чукотского вулканогенного пояса: Роговик (Журавкова и др., 2015; Пальянова и др., 2015; Zhuravkova et al., 2017), Лунное (Беляева, 2022), Джульетта (Пальянова и др., 2016), Валунистое (Журавкова и др., 2019), Коррида (Kolova et al., 2021) и Пепенвеем (Беляева и др., 2022) (фиг. 1). Цель настоящей работы – сделать обзор по этим месторождениям Se-подтипа с привлечением данных по другим объектам, проанализировать и обоб-

щить особенности изменения состава халькогенидов серебра на разных продуктивных стадиях, выявить области устойчивости минеральных ассоциаций и реконструировать условия образования ( $T$ ,  $P$ ,  $fS_2$ ,  $fSe_2$ ,  $fO_2$ ,  $pH$  и др.) Ag-(Au)-S-Se(-Te) минерализации.

Для решения поставленных задач представляют интерес диаграммы системы Ag–S–Se–H<sub>2</sub>O, содержащей одновременно и серу, и селен. Диаграммы Eh–pH,  $lgfO_2$ –pH для простых систем Ag–S–H<sub>2</sub>O и Ag–Se–H<sub>2</sub>O при температуре 25°C и общем давлении 1 бар ( $\approx 1$  атм) приведены в ряде работ (Warren et al., 1984; El-Raghy, El-Demerdash, 1989; Акинфиев, Тагиров, 2006; Кривовичев и др., 2010, 2017; Вишневецкий и др., 2017 и др.). Саймон с соавторами (Simon, Essene, 1996; Simon et al., 1997) на основе физико-химического моделирования оценили фугитивности селена, серы, теллура, кислорода в зависимости от температуры и рассчитали области устойчивости бинарных селенидов (Ag, Au, Cu, Fe, Pb, Zn, Hg, Ni), а также сульфидов, теллуридов и оксидов при температурах до 400°C.

В настоящем исследовании учтено образование сульфоселенидов серебра акантитового и науманнитового твердых растворов (Palyanova et al., 2014), рассчитаны диаграммы  $lgfS_2$ – $T$ ,  $lgfSe_2$ – $T$ ,

$\lg fO_2$ – $T$ ,  $\lg fO_2$ – $pH$ ,  $\lg fS_2$ – $\lg fSe_2$  и  $\lg fS_2$ – $\lg fO_2$  и оценены условия стабильности сульфидов, селенидов, оксидов Ag, Au, Fe, Pb, Zn, Cu, а также самородных элементов в интервале температур 100–350°C и давлений 1–300 бар. Полученные результаты использованы для объяснения наблюдаемых ассоциаций в рудных месторождениях. Изучение фазовых взаимоотношений этих минералов имеет важное значение для понимания процессов образования золоторудной минерализации (Afifi et al., 1988; Simon, Essene, 1996; Simon et al., 1997; Xu et al., 2014).

Результаты данной работы позволят выявить особенности генезиса эпитермальных Au–Ag месторождений адуляр-серицитового типа с Se-минерализацией и внести вклад в разработку их генетических моделей. Кроме того, данные об особенностях химического состава минералов золота и серебра в рудах являются важной информацией для разработки эффективных технологий переработки руд и извлечения из них благородных металлов.

#### КРАТКАЯ ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Охотско-Чукотский вулканогенный пояс (ОЧВП) представляет собой структуру, сформированную в условиях типичных окраинно-континентальных подвижных поясов и зон Тихоокеанского сегмента. В пределах ОЧВП выделены 2 зоны: внутренняя и внешняя, в которой локализованы многочисленные Au–Ag месторождения. Для Au–Ag эпитермальной минерализации ОЧВП характерны следующие особенности: высокая селенитость руд, высокие значения отношений Ag/Au (от 10 до 1250), разнообразие минералов серебра (Горячев и др., 2010; Бортников и др., 2022). Все изученные месторождения находятся в пределах ОЧВП (фиг. 1, табл. 1). Согласно Стружкову и Константинову (2005), выделяющих в пределах внешней зоны ОЧВП 7 металлогенических областей, исследуемые объекты относятся к трем из них: Янско-Примагаданской (месторождение Джульетта), Омсукчанской (месторождения Роговик, Лунное) и Пегтымельско-Провиденской (месторождения Валунистое, Коррида, Пепенвем). Повышенная селенитость эпитермальных Au–Ag месторождений объясняется унаследованностью от обогащенных Se черносланцевых флишевых толщ основания вулканоструктур (Волков и др., 2006; Савва, 2005).

##### *Месторождение Роговик*

В структурном отношении месторождение Роговик находится в периферической зоне центральной части ОЧВП в северном замыкании Балыгычано-Сугойского прогиба, в месте пересечения его

субширотным Усть-Сугойским разломом. Площадь месторождения сложена породами вулканогенно-осадочной толщи нижней подсвиты омсукчанской серии, представленными вулканомиктовыми песчаниками, пепловыми и витрокластическими туфами риолитового состава и туфогенными брекчиями. Вмещающие породы подвержены процессам аргиллизации, вплоть до полного исчезновения первичных структур (Кузнецов, Ливач, 2005; Кравцова и др., 2012, 2015).

Рудные тела представлены, в основном, зонами прожилково-вкрапленной и прожилковой минерализации. Основными жильными минералами являются кварц, адуляр, реже карбонаты. Согласно исследованиям Кравцовой с соавторами (2015), месторождение сформировано в ходе двух разновозрастных этапов минералообразования: раннего (вулканогенного) и позднего (вулканоплутонического). С ранним этапом связано формирование эпитермальных золото-серебряных руд с пиритом, акантитом, пруститом, пираргиритом и кюстелитом. В более поздний этап, под влиянием гранитоидного магматизма, сформированы серебро-полиметаллические руды, в составе которых преобладают пирит, галенит, сфалерит, самородное Ag, сульфоселениды и сульфосоли серебра. На глубине участки разновозрастной золото-серебряной и серебро-полиметаллической минерализации и сформированные по ним “полиформационные” золото-серебро-полиметаллические руды совмещены.

Наиболее полные сведения о геологическом строении, структурно-тектонической позиции, минеральном составе пород и руд Роговика представлены в работах (Кузнецов и др., 1992; Кузнецов, Ливач, 2005; Кравцова и др., 2012, 2015; Пальянова и др., 2015; Кравцова, Макшаков, 2016; Макшаков и др., 2017; Zhuravkova et al., 2017).

##### *Месторождение Лунное*

Месторождение Лунное локализовано в Арылахском рудном узле, который расположен во внешней зоне центральной части ОЧВП и приурочен к вулкано-тектонической Арылахской депрессии. Рудное поле месторождения Лунное локализуется в месте сочленения Сарманской кальдеры и Арылахской интрузивно-купольной структуры. Рудовмещающими породами являются гранодиориты Арылахского интрузивного массива, песчаники и алевролиты омсукчанской свиты, андезиты каховской свиты и их туфы (Рыжов и др., 2000). Вмещающие породы подвержены различным процессам контактовых и гидротермально-метасоматических изменений: пропилитизации, березитизации, аргиллизации, вблизи рудных тел проявлены кварц-карбонат-гидрослюдистые и кварц-карбонат-серицитовые березиты и кварц-

Таблица 1. Сравнительная характеристика исследуемых эпитермальных месторождений ОЧВП

Признаки	Роговик	Лунное	Джультта (уч. Тихий)	Валунистое (уч. Горный)	Коррида	Пепенвеем
Геологическая характеристика	Расположение	Периферическая зона центральной части ОЧВП	Джугалжакская кольцевая ВТС, Ивановская ВТД	Амгуэмо-Канчаланское вулканическое поле	Эргувемская ВТД	Эргувемская ВТД
	Вмещающие породы	Северное замыкание Балыгычано-Сугойского прогиба	Арылахская ВТД, центральная часть Балыгычано-Сугойского прогиба	Туфы андезитов, андезибазальтов, туфопесчаники, андезитов, трахирюлитов, туфопесчаники и алевролиты	Игнимбрилиты и туфы риолитов, риодацитов, дацитов, трахирюлитов, трахидацитов	Андезиты, витрокластические туфы и игнимбрилиты риодацитов
Минералогическая характеристика	Метасоматические преобразования	Вулканомиктовые песчаники, пелловые и витрокластические туфы риолитов, туфогенные брекчии	Вулканомиктовые песчаники, андезиты и их туфы, песчаники и алевролиты	Пропилиты, арпиллизиты	Гидролюлиты, арпиллизиты, арпиллизиты, гематитизация	Пропилиты, Qz-Ad-метасоматиты, арпиллизиты
	Халькогениды Ag	Аргиллизиты, Qz-Ad-метасоматиты	Пропилиты, березиты, арпиллизиты, Qz-Rds-метасоматиты	Пропилиты, арпиллизиты	Аса, Нау, Uyt, Pvk, Fts, Aca, Nau	Аса, Нау
Условия формирования	Температура, °С	300...90	230...105	284...174	340...163	236...137
	мас. % NaCl-экв.	0.5–10.5	1.0–8.4	0.2–0.7	0.2–3.6	0.2–1.6
	Состав газов	CO <sub>2</sub> ≥ CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub> ≥ CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub> ≥ CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub> ≥ N <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>
	pH	6–8 → 2–7.5	6–9.5	5–7.5 → 2–7.5	2–5	4–8.5 → 2–4
Литература	Кравцова и др., 2015; Zhuravkova et al., 2017	Рыжов и др., 2000; Беляева, 2022; настоящая работа	Волков и др., 2016; Пальянова и др., 2016	Журавкова и др., 2019; Волков и др., 2020	Kolova et al., 2021	Беляева и др., 2022

Примечание (здесь, в табл. 6, на фиг. 2–3). Qz – кварц, Kfs – калиевый полевой шпат, Ad – адуляр, Ms – мусковит, Chl – хлорит, Bt – биотит, Ep – эпидот, Rds – родохрозит, Rdn – родонит, Cal – кальцит, Dol – доломит, Lim – лимонит, Py – пирит, Sp – халькопирит, Jrs – ярозит, Py – пирит, Sp – халькопирит, Gn – галенит, Cth – клаусталит, Aca – акантит, Nau – науманнит, Cvl – кервеллит, Hes – гессит, Alt – алтаит, Pvk – петровскит; Uyt – ютенбогардлит; Fis – фишесерит, Ptz – пегтит, Au – самородное золото, Ag – самородное серебро, AgHg – Hg-содержащее серебро, Pyg – пирит, Prs – прусит, Pea – пирсенг, Fb – фрейбергит; Tnt – теннантит, Ttr – тетраэдрит, Plb – полибазит, Agu – аргиродит, Mau – миаргирит, Mck – маккинстриит, Imi – имитерит, Ptn – платтнерит, Ang – англезит, Cv – ковеллин, Cs – халькозин, Sag – хлораргирит (Wang, 2021). – – не определено. Подчеркнуты метасоматические преобразования, в которых преимущественно локализуется рудная минерализация. ВТД – вулканотектоническая депрессия, ВТС – вулканотектоническая структура.

калишпатовые метасоматиты (Стружков, Константинов, 2005).

Рудные зоны обычно представлены одной или несколькими жилами и ореолами прожилково-вкрапленной минерализации. Для жил характерно крутое падение ( $60^\circ$ – $90^\circ$ ), извилистая конфигурация и наличие многочисленных ответвлений. Текстуры руд брекчиевые, крустификационные, каркасно-пластинчатые, кокардовые, пятнистые, грубо- и тонкополосчатые (Стружков, Константинов, 2005). Жильные минералы представлены кварцем, гидрослюдой, адуляром, Fe-содержащим доломитом, Mn-содержащим кальцитом, родонитом. Количество рудных минералов составляет в среднем 1% (редко 10–15%). Основными рудными минералами являются пирит, сфалерит, халькопирит, галенит, кюстелит, акантит, второстепенными – арсенопирит, сульфоселениды и сульфосоли серебра, блеклые руды, самородное серебро (Рыжов и др., 2000).

Согласно исследованиям Рыжова с соавторами (2000), месторождение сформировано в ходе двух этапов минералообразования: раннего (поствулканического) и позднего (постинтрузивного), разделенных внедрением гранитоидных интрузий. На раннем этапе происходило формирование золото-кварц-селенидного и раннего кварц-серебро-сульфидного парагенезисов. В начале постинтрузивного этапа проявлены активные метасоматические преобразования вмещающих пород, с которыми связано образование кварц-родонит-карбонат-сульфосольного и позднего кварц-серебро-полиметаллического парагенезисов. В минеральных образованиях поздней кварц-серебро-полиметаллической стадии встречаются преимущественно переотложенные рудные минералы в результате наложения карбонатных жил на руды первого этапа.

Наиболее полные сведения о геологическом строении, структурно-тектонической позиции, минеральном составе пород и руд Лунного представлены в работах (Григорьев, Стружков, 1992; Рыжов и др., 2000; Стружков, 2003; Стружков, Константинов, 2005).

#### *Месторождение Джульетта (участок Тихий)*

Эпитермальное Au-Ag месторождение Джульетта входит в состав Энгтеринского рудного поля, площадь которого определяется границами Джугаджакской кольцевой вулканотектонической структуры (Волков и др., 2016). Месторождение приурочено к Иваньинской вулканотектонической депрессии (структура второго порядка). Участок Тихий расположен в 2 км к северо-западу от месторождения Джульетта (Пальянова и др., 2016). Вмещающими породами являются крупнопорфировые андезиты иваньинской толщи, пере-

крытые покровами андезидацитов и андезитов энгтеринской свиты, прорванными дайками микродиоритов, андезидацитов и андезибазальтов. Рудовмещающие породы подвержены пропилюитизации и аргиллизации (Волков и др., 2016).

Рудное тело представляет собой жильную зону с многочисленными опережающими прожилками и апофизами и сопровождается широкой полосой аргиллизитов. Текстуры руд участка Тихий – колломорфно-полосчатые, каркасно-пластинчатые, а также брекчиевые и массивные. Основными жильными минералами руд являются кварц, карбонаты, гидрослюды. Среди рудных минералов, количество которых составляет в среднем 1–3% (редко 5–10%), преобладает пирит, далее по распространенности следуют сфалерит, галенит, акантит, электрум, реже встречаются халькопирит, Au–Ag сульфиды, науманнит, Se-содержащие сульфосоли, блеклые руды, канфильдит, станнин и ленаит (Пальянова и др., 2016).

Предполагается, что руды формировались в три этапа: вулканогенный, метаморфогенный и гипергенный (Пальянова и др., 2016). В ходе первого (вулканогенного) этапа выделено 2 стадии, на которых происходило образование кварц-каолинит-адуляр-гидрослюдистого парагенезиса с пиритом и кварц-карбонат-гидрослюдистого парагенезиса сульфидными Fe, Pb, Zn, электрумом и сульфоселенидами Au–Ag. Второй (метаморфогенный) этап связан с контактовым метаморфизмом при внедрении пострудных интрузивных тел, происходит отложение кварц-карбонат-фрейбергит-акантитового парагенезиса с самородным серебром. Для гипергенного этапа характерно образование лимонит-англезит-ярозитового парагенезиса с гипергенными акантитом, платтнеритом, гётитом, пиролузитом.

Более подробно геологическое строение, структурно-тектоническая позиция, а также минералого-геохимический состав и особенности формирования руд месторождения Джульетта рассмотрены в работах (Прокофьев и др., 2015; Волков и др., 2016; Пальянова и др., 2016; Савва, 2018).

#### *Месторождение Валунистое (участок Горный)*

В структурном отношении месторождение Валунистое находится в западном замыкании Восточно-Чукотской фланговой зоны ОЧВП (Сидоров и др., 2009). Валунистое рудное поле приурочено к двум сближенным вулкано-купольным структурам центральной части Канчаланской зоны разломов – Валунистой и Шалой (Волков и др., 2020). Рудное поле включает в себя ряд Au–Ag эпитермальных месторождений (Валунистое, Жильное) и рудопроявлений (Огненное, Шах и др.) (Бортников и др., 2022). В основании разреза

рудного поля залегают породы амгеньской толщи, представленные покровными игнимбритами и туфами риолитов, риодацитов, дацитов, трахириолитов, трахидацитов и субвулканическими дацитами. Выше по разрезу они сменяются породами экитыкинской и леурваамской свит (игнимбритами, лавами и туфами от кислого до основного состава, субвулканическими телами и дайками андезитов, базальтов, дацитов) (Русанов и др., 2019). Вмещающие породы подвержены дорудной пропилитизации и синрудной серицитизации и аргиллизации, слабо проявлены поверхностные гипергенные изменения (Журавкова и др., 2019).

Рудные тела представлены жильными зонами, сложенными кварцевыми и кварц-адуляровыми жилами мощностью до 10–15 м со слабopлосчатой и брекчиевой текстурами эруптивного типа с обломками андезитов и дацитов. Основными нерудными минералами являются кварц, адуляр, кальцит и флюорит. Среди рудных минералов преобладает пирит, присутствуют также сфалерит, халькопирит, галенит, самородное золото и халькогениды и сульфосоли Ag (Журавкова и др., 2019).

Волковым с соавторами (2020) выделено два разновозрастных этапа рудообразования, существенно отличающихся по характеру жильной минерализации и метасоматических изменений пород в околожильном пространстве, а также по минеральному и геохимическому составу руд. Для раннего этапа установлены две продуктивные минеральные ассоциации руд: ранняя золото-полиметаллическая – с самородным золотом и сульфидами Pb, Zn, Cu и поздняя золото-сульфидно-сульфосольная – с самородным золотом и сульфосолями и халькогенидами серебра. Поздний этап характеризуется флюорит-кальцитовыми жилами с самородным золотом и сульфосолями серебра.

Наиболее полные сведения о геологическом строении, структурно-тектонической позиции, минеральном составе месторождения Валунистое представлены в работах (Брызгалов, Кривицкая, 1998; Новоселов и др., 2009; Константинов, 2010; Корочкин, 2011; Журавкова и др., 2019; Волков и др., 2006, 2019, 2020; Бортников и др., 2022).

#### *Месторождение Коррида*

Месторождение Коррида расположено в центральной части Восточно-Чукотского сектора ОЧВП и входит в состав Эргувеевского рудного района, приуроченного к одноименной вулканотектонической структуре кольцевого типа (Стружков, Константинов, 2005). Месторождение локализовано в кислых эффузивах амгеньской свиты, представленных туфами риолитов и риодацитов с

линзами туфоконгломератов с большим количеством грубообломочного пирокластического материала, а также игнимбритами риолитов с редкими прослоями пепловых туфов и дацитов. Вулканисты прорваны экструзиями, субвулканическими телами и дайками андезитов, базальтов, массивных и флюидальных риолитов. Гидротермально-метасоматические изменения вмещающих пород представлены гидрослюдисто-кварцевыми метасоматитами, развивающимися вблизи рудных жил, и зонами интенсивной аргиллизации и гематитизации (Kolova et al., 2021).

Рудные тела представляют собой совокупность прожилковых образований линзовидной морфологии и ореолов гидрослюдисто-кварцевых изменений. Жильные минералы: кварц, адуляр, карбонат. Рудная вкрапленность распространена неравномерно – от тонкой, равномерной, до спорадической, гнездовой. Предполагается, что формирование руд месторождения Коррида происходило в 2 этапа: плутоногенно-вулканогенный и гипергенный, в ходе которых образовались основные продуктивные минеральные ассоциации: пирит-арсенопирит-сфалерит-халькопиритовая с самородным золотом; галенитовая с самородным золотом, серебром и Au–Ag сульфоселенидами; лимонит-англезитовая с акантитом, хлоридами и бромиды серебра (Kolova et al., 2021).

Более подробно геологическое строение, структурно-тектоническая позиция, а также минералого-геохимический состав и особенности формирования руд месторождения Коррида рассмотрены в работах (Стружков, Константинов, 2005; Волков и др., 2019; Kolova et al., 2021; Бортников и др., 2022).

#### *Месторождение Пеневеем*

Месторождение Пеневеем входит в состав Эргувеевского рудного узла, территориально совпадающего с одноименной вулканотектонической депрессией (ВД) и расположенного в Восточно-Чукотской фланговой зоне ОЧВП. Месторождение приурочено к сочленению Эргувеевской и Ватамкайваамской крупных зон разломов (Волков и др., 2006). Вмещающими породами являются андезиты нырвакинской толщи, витрокластические туфы и игнимбриты риодацитов амгеньской толщи (Беляева и др., 2022). Гидротермально-метасоматические изменения проявлены вдоль разломов северо-восточного простирания и представлены сульфидизированными пропилитами, кварц-адуляр-серицитовыми метасоматитами и аргиллизитами (Берман, Найборodin, 1967; Василенко, 2003). В осевых частях кварц-адуляр-серицитовых метасоматитов расположены рудоносные адуляр-кварцевые жилы.

Рудные тела представлены совокупностью жил и прожилков, зонами дробления и вкрапленной минерализации. Текстуры руд преимущественно брекчиевые, прожилковые, прожилково-вкрапленные и массивные с фрагментами крустификационных.

Рудоотложение происходило в три стадии: сначала отлагался пирит-арсенопиритовый парагенезис, затем — полисульфидный; на поздней стадии — ассоциация сульфосолей и сульфоселенидов серебра с самородным золотом (Беляева и др., 2022).

Наиболее полные сведения о геологическом строении, структурно-тектонической позиции, минеральном составе пород и руд месторождения Пепенвеем представлены в работах (Берман, 1965; Берман, Казаринова, 1968; Берман, Найборин, 1967; Бабкин и др., 1969; Василенко, 2003; Беляева и др., 2022; Бортников и др., 2022).

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В ходе работы авторами детально исследованы коллекции из 30 аншлифов типичных образцов руд эпитермальных месторождений Роговик, Лунное, Джулетта (участок Тихий), Валунистое (участок Горный), Коррида и Пепенвеем, а также тяжелые фракции технологических проб с участка Горный (Валунистое), предоставленные нам Р.Г. Кравцовой, Н.Е. Саввой и Ю.А. Калининим. Для их изучения использованы методы оптической и сканирующей электронной микроскопии. Химический состав халькогенидов золота и серебра и других минералов изучен с использованием MIRA 3 LMU SEM (TESCAN Ltd.) в комплексе с системой микроанализа INCA Energy 450+ на базе высокочувствительного кремниевого дрейфового детектора XMax-80 и WDS INCA Wave 500 (Oxford Instruments Ltd.) (ЦКП Многоэлементных и изотопных исследований СО РАН, аналитики к.г.-м.н. Н.С. Карманов, М.В. Хлестов). Анализы состава минералов выполнялись при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе пучка электронов (probe current) 1.5 нА. Время набора спектров составляло 15–20 секунд. Набор спектра осуществлялся в режиме малого раstra с размером площади сканирования от  $0.5 \times 0.5$  мкм<sup>2</sup> на мелких фазах и до  $2 \times 2$  мкм<sup>2</sup> на более крупных фазах при дефокусированном пучке электронов, что позволило снизить влияние микрорельефа образца на качество анализа на том месте, где производился набор спектра, и уменьшить деструктивное воздействие электронного пучка на халькогениды серебра, в связи с их крайней неустойчивостью.

В качестве эталонов использованы: на Ag и Au — чистые металлы; на S, Cu, Fe — CuFeS<sub>2</sub>; Se, Pb — PbSe; Zn — ZnS. Во избежание регистрации

фоновых количеств элементов, содержащихся в окружающих фазах, были проанализированы зерна размером больше 5 микрон, при этом пределы обнаружения элементов в анализе достигают десятых долей процента. Погрешность определения основных компонентов (>10–15 мас. %) обычно не превышает 1 отн. %, компонентов с концентрациями 1–10 мас. % — в диапазоне 2–6 отн. %. При концентрациях вблизи предела обнаружения погрешность может достигать 20 отн. %.

Характеризуя состав самородного золота (Au — Au<sub>0.5</sub>Ag<sub>0.5</sub>) и серебра (Ag — Ag<sub>0.5</sub>Au<sub>0.5</sub>), авторы придерживались терминологии, используемой в ранее опубликованных работах: “высокопробное золото” — пробность 1000–700‰; “электрум” — 700–250‰, “кюстелит” — 250–100‰, “самородное серебро” — 0–100‰ (Boyle, 1979). Формулы сульфоселенидов серебра приведены с расчетом на (S + Se) = 1, формулы петровскаита, ютенбогаардтита и кервеллеита рассчитаны на общее количество атомов (3 — для петровскаита, 6 — для ютенбогаардтита и кервеллеита).

По методу Р.М. Гаррелса и Ч.Л. Крайста (1968) рассчитаны минеральные равновесия и построены диаграммы в координатах  $\lg fS_2-T$ ,  $\lg fSe-T$ ,  $\lg fO_2-T$ ,  $\lg fO_2-pH$ ,  $\lg fS_2-\lg fSe_2$  и  $\lg fS_2-\lg fO_2$  (для интервала температур 100–350°C и давлений 1–300 бар). Свободные энергии Гиббса ( $G_T$ ), использованные при расчетах уравнений реакций, были взяты из различных баз данных: для сульфидов железа — Thermodem (<https://thermodem.brgm.fr>), для сложных сульфидов и оксидов свинца, меди и железа — sprons07.DB (Helgeson et al., 1978), для сульфатов свинца и серебра — s\_Yokokawa.DB (Yokokawa, 1988). Термодинамические расчеты выполнены с учетом образования Au–Ag твердого раствора (Пальянова, 2008), фаз акантитового и науманнитового твердых растворов (Paluyanova et al., 2014), Au–Ag сложных сульфидов (Ечмаева, Осадчий, 2009). Стандартные термодинамические характеристики для газов и частиц в растворе системы Ag–S–Se–H<sub>2</sub>O были использованы из (Наумов и др., 1971). В таблицах 2 и 3 представлены основные химические реакции, константы равновесий и формулы для расчета фугитивностей серы, селена, кислорода, которые были использованы при построении диаграмм. Подробное описание методики оценки параметров рудообразования опубликовано нами в работах (Журавкова и др., 2015, 2019; Пальянова и др., 2016; Kolova et al., 2021; Беляева и др., 2022; Беляева, 2022).

Таблица 2. Уравнения реакций, рассчитанные значения их констант при 100, 200, 350°C, а также уравнения для расчета фугитивностей серы, селена и кислорода

№	Сокращение реакции	Уравнения реакций	Lg K-T			Lg S <sub>2</sub> /Lg fSe <sub>2</sub>
			100°C	200°C	350°C	
1	S <sup>0</sup> <sub>(s,liq)</sub> /S <sub>2(g)</sub>	2S <sup>0</sup> <sub>(s,liq)</sub> = S <sub>2(g)</sub>	-9.40	-5.78	-2.41	lg K
2	Se <sup>0</sup> <sub>(s,liq)</sub> /Se <sub>2(g)</sub>	2Se <sup>0</sup> <sub>(s,liq)</sub> = Se <sub>2(g)</sub>	-11.73	-7.45	-3.92	lg K
3	Ag <sup>0</sup> <sub>(s)</sub> /Ag <sub>2</sub> S	4Ag <sup>0</sup> <sub>(s)</sub> + S <sub>2(g)</sub> = 2Ag <sub>2</sub> S	21.00	15.42	10.49	-lg K
4	Ag <sup>0</sup> <sub>(s)</sub> /Ag <sub>2</sub> Se	4Ag <sup>0</sup> <sub>(s)</sub> + Se <sub>2(g)</sub> = 2Ag <sub>2</sub> Se	26.53	19.70	13.65	/lg fSe <sub>2</sub> = -lg K
5	Ag <sub>0,75</sub> Au <sub>0,25</sub> /Ag <sub>3</sub> AuS <sub>2</sub>	4Ag <sub>0,75</sub> Au <sub>0,25</sub> + S <sub>2(g)</sub> = Ag <sub>3</sub> AuS <sub>2</sub>	16.33	10.58*	—	-lg K
6	Ag <sub>0,5</sub> Au <sub>0,5</sub> /AgAuS	2Ag <sub>0,5</sub> Au <sub>0,5</sub> + 0.5S <sub>2(g)</sub> = AgAuS	6.90	4.60	1.34*	-2 lg K
7	Ag <sub>0,75</sub> Au <sub>0,25</sub> /Ag <sub>3</sub> AuSe <sub>2</sub>	4Ag <sub>0,75</sub> Au <sub>0,25</sub> + Se <sub>2(g)</sub> = Ag <sub>3</sub> AuSe <sub>2</sub>	21.07	14.44	8.09	-lg K
8	Ag <sub>0,5</sub> Au <sub>0,5</sub> + Ag <sub>2</sub> Se/Ag <sub>3</sub> AuSe <sub>2</sub> + Au <sup>0</sup> <sub>(s)</sub>	4Ag <sub>0,5</sub> Au <sub>0,5</sub> + 0.5Ag <sub>2</sub> Se + 0.75Se <sub>2</sub> = Ag <sub>3</sub> AuSe <sub>2</sub> + Au	13.80	10.14	5.82	/lg fSe <sub>2</sub> = -1.33 lg K
9	Ag <sub>3</sub> AuS <sub>2</sub> /Ag <sub>3</sub> AuSe <sub>2</sub>	Ag <sub>3</sub> AuS <sub>2</sub> + Se <sub>2(g)</sub> = Ag <sub>3</sub> AuSe <sub>2</sub> + S <sub>2(g)</sub>	4.74	17.53	18.21	lg K + lg fSe <sub>2</sub>
10	Au <sup>0</sup> <sub>(s)</sub> /AuSe	2Au <sup>0</sup> <sub>(s)</sub> + Se <sub>2(g)</sub> = 2AuSe	13.97	8.99	3.20	/lg fSe <sub>2</sub> = -lg K
11	Fe <sub>7</sub> S <sub>8</sub> /FeS <sub>2</sub>	Fe <sub>7</sub> S <sub>8</sub> + 3S <sub>2(g)</sub> = 7FeS <sub>2</sub>	73.87	49.17	21.22	-0.33 lg K
12	Fe <sub>7</sub> S <sub>8</sub> /FeSe <sub>2</sub>	Fe <sub>7</sub> S <sub>8</sub> + 7Se <sub>2(g)</sub> = 7FeSe <sub>2</sub> + 4S <sub>2(g)</sub>	29.25	20.92	9.47	0.25 lg K + 1.75 lg fSe <sub>2</sub>
13	FeS <sub>7</sub> /FeSe <sub>2</sub>	FeS <sub>2</sub> + Se <sub>2(g)</sub> = FeSe <sub>2</sub> + S <sub>2(g)</sub>	6.37	4.03	1.68	lg K + lg fSe <sub>2</sub>
14	CuFeS <sub>7</sub> /Cu <sub>3</sub> FeS <sub>4</sub> + FeS <sub>2</sub>	5CuFeS <sub>2</sub> + S <sub>2(g)</sub> = Cu <sub>3</sub> FeS <sub>4</sub> + 4FeS <sub>2</sub>	17.44	10.89	5.05	-lg K
15	Cu <sub>2</sub> Se + Fe <sub>7</sub> S <sub>8</sub> /CuFeS <sub>2</sub>	7Cu <sub>2</sub> Se + 2Fe <sub>7</sub> S <sub>8</sub> + 6S <sub>2(g)</sub> = 14CuFeS <sub>2</sub> + 3.5Se <sub>2(g)</sub>	97.44	67.44	34.33	0.17 lg K + 0.58 lg fSe <sub>2</sub>
16	CuFeS <sub>7</sub> /Cu <sub>2</sub> Se + FeS <sub>2</sub>	2CuFeS <sub>2</sub> + 0.5Se <sub>2(g)</sub> = Cu <sub>2</sub> Se + 2FeS <sub>2</sub>	7.37	4.56	1.83	/lg fSe <sub>2</sub> = -0.5 lg K
17	Cu <sub>2</sub> Se + FeSe <sub>7</sub> /CuFeS <sub>2</sub>	Cu <sub>2</sub> Se + 2FeSe <sub>2</sub> + 2S <sub>2(g)</sub> = 2.5Se <sub>2(g)</sub> + 2CuFeS <sub>2</sub>	11.59	10.56	11.01	0.5 lg K + 1.25 lg fSe <sub>2</sub>
18	Cu <sub>3</sub> FeS <sub>4</sub> /Cu <sub>2</sub> Se + FeS <sub>2</sub>	2Cu <sub>3</sub> FeS <sub>4</sub> + 2.5Se <sub>2(g)</sub> = 5Cu <sub>2</sub> Se + 2FeS <sub>2</sub> + 2S <sub>2</sub>	1.96	1.02	-0.89	0.5 lg K + 1.25 lg fSe <sub>2</sub>
19	Cu <sub>2</sub> S/CuS	Cu <sub>2</sub> S + 0.5S <sub>2(g)</sub> = 2CuS	7.18	4.51	2.07	-2 lg K
20	Cu <sub>2</sub> Se/Cu <sub>3</sub> Se <sub>2</sub>	3Cu <sub>2</sub> Se + 0.5Se <sub>2(g)</sub> = 2Cu <sub>3</sub> Se <sub>2</sub>	7.69	—	—	/lg fSe <sub>2</sub> = -2 og K
21	Cu <sub>3</sub> Se <sub>7</sub> /CuSe	Cu <sub>3</sub> Se <sub>2</sub> + 0.5Se <sub>2(g)</sub> = 3CuSe	7.26	—	—	/lg fSe <sub>2</sub> = -2 lg K
22	Cu <sub>2</sub> S/Cu <sub>2</sub> Se	Cu <sub>2</sub> S + 0.5Se <sub>2(g)</sub> = Cu <sub>2</sub> Se + 0.5S <sub>2(g)</sub>	-0.94	-0.73	-0.55	2 lg K + lg fSe <sub>2</sub>
23	Cu <sub>2</sub> S/Cu <sub>3</sub> Se <sub>2</sub>	3Cu <sub>2</sub> S + 2Se <sub>2(g)</sub> = 2Cu <sub>3</sub> Se <sub>2</sub> + 1.5S <sub>2(g)</sub>	4.86	—	—	0.67 lg K + 1.33 lg fSe <sub>2</sub>



Таблица 2. Окончание

№	Сокращение реакции	Уравнения реакций	Lg K <sub>T</sub>			Lg fS <sub>2</sub> /Lg fSe <sub>2</sub>
			100°C	200°C	350°C	
24	Cu <sub>2</sub> S/CuSe	$Cu_2S + Se_{2(g)} = 2CuSe + 0.5S_{2(g)}$	6.46	3.88	1.52	2lgK + 2lgfSe <sub>2</sub>
25	CuS/CuSe	$2CuS + Se_{2(g)} = 2CuSe + S_{2(g)}$	-0.72	-0.63	-0.55	lgK + lgfSe <sub>2</sub>
26	FeAsS/FeS <sub>2</sub> + As <sup>0</sup> <sub>(s)</sub>	$FeAsS + 0.5S_{2(g)} = FeS_2 + As_{(s)}^0$	6.02	3.26	0.15	-2lgK
27	FeAs <sub>2</sub> /FeAsS + As <sup>0</sup> <sub>(s)</sub>	$FeAs_2 + 0.5S_{2(g)} = FeAsS + As_{(s)}^0$	16.85	12.33	7.29	-2lgK
28	Pb <sup>0</sup> <sub>(s)</sub> /PbS	$Pb_{(s)}^0 + 0.5S_{2(g)} = PbS$	18.18	13.39	9.11	-2lgK
29	PbS/PbSe	$PbS + 0.5Se_{2(g)} = PbSe + 0.5S_{2(g)}$	1.87	1.45	1.07	2lgK + lgfSe <sub>2</sub>
№		Уравнения реакций	LgK <sub>T</sub>			Lg fS <sub>2</sub> /Lg fO <sub>2</sub>
			100°C	200°C	350°C	
39	Ag <sup>0</sup> <sub>(s)</sub> /Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$2Ag_{(s)}^0 + 0.5S_{2(g)} + 2O_{2(g)} = Ag_2SO_4$	87.86	64.81	44.18	-2lgK - 4lgfO <sub>2</sub>
40	Ag <sub>2</sub> S/Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$Ag_2S + 2O_{2(g)} = Ag_2SO_4$	77.36	57.10	38.93	-0.5lgK
41	CuFeS <sub>2</sub> /Cu <sub>5</sub> FeS <sub>4</sub> + Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	$15CuFeS_2 + 8O_{2(g)} = 3Cu_5FeS_4 + 4Fe_3O_4 + 9S_{2(g)}$	229.23	183.77	143.29	0.11lgK + 0.89lgfO <sub>2</sub>
42	CuFeS <sub>2</sub> /Cu <sub>5</sub> FeS <sub>4</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$5CuFeS_2 + 3O_{2(g)} = Cu_5FeS_4 + 2Fe_2O_3 + 3S_{2(g)}$	94.75	74.75	56.90	0.33lgK + lgfO <sub>2</sub>
43	Fe <sub>7</sub> S <sub>8</sub> /Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	$3Fe_7S_8 + 14O_{2(g)} = 7Fe_3O_4 + 12S_{2(g)}$	533.15	413.47	—	0.08lgK + 1.17lgfO <sub>2</sub>
44	FeS <sub>2</sub> /Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	$3FeS_2 + 2O_{2(g)} = Fe_3O_4 + 3S_{2(g)}$	44.50	37.99	32.03	0.33lgK + 0.67lgfO <sub>2</sub>
45	FeS <sub>2</sub> /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$2FeS_2 + 1.5O_{2(g)} = Fe_2O_3 + 2S_{2(g)}$	38.84	32.08	25.92	0.5lgK + 0.75lgfO <sub>2</sub>
46	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$2Fe_3O_4 + 0.5O_{2(g)} = 3Fe_2O_3$	27.51	20.25	13.70	/lgfO <sub>2</sub> = -2lgK
47	Cu <sub>2</sub> S/Cu <sub>2</sub> O	$Cu_2S + 0.5O_{2(g)} = Cu_2O + 0.5S_{2(g)}$	2.90	2.02	1.15	2lgK + lgfO <sub>2</sub>
48	Cu <sub>2</sub> O/CuO	$Cu_2O + 0.5O_{2(g)} = 2CuO$	13.95	9.82	6.16	/lgfO <sub>2</sub> = -2lgK
49	Cu <sub>2</sub> S/CuO	$Cu_2S + O_{2(g)} = 2CuO + 0.5S_{2(g)}$	16.84	11.85	7.32	2lgK + 2lgfO <sub>2</sub>
50	CuS/CuO	$CuS + 0.5O_{2(g)} = CuO + 0.5S_{2(g)}$	4.83	3.66	2.62	2lgK + lgfO <sub>2</sub>
51	PbS/PbSO <sub>4</sub>	$PbS + 2O_{2(g)} = PbSO_4$	96.60	72.27	50.42	/lgfO <sub>2</sub> = -0.5lgK

Примечание. Данные со звездочкой – экстраполяция термодинамических данных.

**Таблица 3.** Уравнения реакций с образованием сульфоселенидов серебра состава  $Ag_2S_{0,75}Se_{0,25}$ ,  $Ag_2S_{0,5}Se_{0,5}$  и  $Ag_2Se_{0,75}S_{0,25}$  в системе  $Ag-S-Se-H_2O$  и  $lgfO_2$ , а также рассчитанные значения  $lgK_T$  при температурах 100–300°C и давлениях насыщенного пара

№	Уравнения реакций	LgK, при различных T (°C)			lgfO <sub>2</sub> =
		100	200	300	
1	$2Ag_2S_{0,75}Se_{0,25} + 2H_2O = 1.5H_2S_{(aq)} + 0.5HSe^- + 4Ag^0 + 0.5H^+ + O_2$	126.17	124.54	121.55	$lgK - 1.5lgmH_2S_{(aq)} - 0.5lgmHSe^- + 0.5pH$
2	$2Ag_2S_{0,75}Se_{0,25} + 2H_2O = 1.5HS^- + 0.5HSe^- + 4Ag^0 + 2H^+ + O_2$	142.76	146.23	151.25	$lgK - 1.5lgmHS^- - 0.5lgmHSe^- + 2pH$
3	$4Ag_2S_{0,75}Se_{0,25} + 4H_2O = 3S^{2-} + HSe^- + 8Ag^0 + 7H^+ + 2O_2$	337.96	354.04	378.15	$lgK - 1.5lgmS^{2-} - 0.5lgmHSe^- + 3.5pH$
4	$2Ag_2S_{0,75}Se_{0,25} + 1.5H_2O + 2.25O_2 = 1.5HSO_4^- + 0.5Se^0 + 4Ag^0 + 1.5H^+$	-156.11	-148.60	-140.71	$-0.44lgK + 0.67lgmHSO_4^- - 0.67pH$
5	$2Ag_2S_{0,75}Se_{0,25} + 1.5H_2O + 2.25O_2 = 1.5SO_4^{2-} + 0.5Se^0 + 4Ag^0 + 3H^+$	-148.32	-133.64	-114.52	$-0.44lgK + 0.67lgmSO_4^{2-} - 1.3pH$
6	$2Ag_2S_{0,75}Se_{0,25} + 2H_2O + 2O_2 = 1.5SO_4^{2-} + 0.5HSe^- + 4Ag^0 + 3.5H^+$	-115.20	-100.54	-81.37	$-0.5lgK + 0.75lgmSO_4^{2-} + 0.25lgmHSe^- - 1.75pH$
7	$2Ag_2S_{0,75}Se_{0,25} + 3.25O_2 + 2.5H^+ = 1.5HSO_4^- + 0.5Se^0 + 4Ag^+ + 0.5H_2O$	-197.13	-194.95	-192.88	$-0.31lgK + 0.46lgmHSO_4^- + 1.23lgmAg^+ + 0.77pH$
8	$2Ag_2S_{0,75}Se_{0,25} + 2H_2O = 1.5H_2S_{(aq)} + 0.5H_2Se_{(aq)} + 4Ag^0 + O_2$	122.82	120.33	117.06	$lgK - 1.5lgmH_2S_{(aq)} - 0.5lgmH_2Se_{(aq)}$
9	$2Ag_2S_{0,75}Se_{0,25} + 2H_2O + 2O_2 = 1.5HSO_4^- + 0.5HSe^- + 4Ag^0 + 2H^+$	-	-115.50	-107.57	$-0.5lgK + 0.75lgmHSO_4^- + 0.25lgmHSe^- + pH$
10	$2Ag_2S_{0,75}Se_{0,25} + 2H_2O + 2O_2 = 1.5HSO_4^- + 0.5H_2Se_{(aq)} + 4Ag^0 + 1.5H^+$	-	-119.71	-112.06	$-0.5lgK + 0.75lgmHSO_4^- + 0.25lgmH_2Se - 0.75pH$
11	$4Ag_2S_{0,75}Se_{0,25} + 8H^+ + 2O_2 = 3S^0 + Se^0 + 8Ag^+ + 4H_2O$	-	-45.94	-56.21	$-0.5lgK + 4lgmAg^+ + 4pH$
12	$Ag_2S_{0,5}Se_{0,5} + H_2O = 0.5H_2S_{(aq)} + 0.5HSe^- + 2Ag^0 + 0.5H^+ + 0.5O_2$	68.85	68.92	68.27	$2lgK - lgmH_2S_{(aq)} - lgmHSe^- + pH$
13	$Ag_2S_{0,5}Se_{0,5} + H_2O = 0.5HS^- + 0.5HSe^- + 2Ag^0 + H^+ + 0.5O_2$	74.38	76.15	78.17	$2lgK - lgmHS^- - lgmHSe^- + 2pH$
14	$2Ag_2S_{0,5}Se_{0,5} + 2H_2O = S^{2-} + HSe^- + 4Ag^0 + 3H^+ + O_2$	166.24	172.84	-	$lgK - lgmS^{2-} - lgmHSe^- + 3pH$
15	$2Ag_2S_{0,5}Se_{0,5} + H_2O + 1.5O_2 = HSO_4^- + Se^0 + 4Ag^0 + H^+$	-94.53	-87.37	-80.70	$-0.67lgK + 0.67lgmHSO_4^- - 0.67pH$
16	$2Ag_2S_{0,5}Se_{0,5} + H_2O + 1.5O_2 = SO_4^{2-} + Se^0 + 4Ag^0 + 2H^+$	-89.34	-78.40	-	$-0.67lgK + 0.67lgmSO_4^{2-} - 1.3pH$
17	$Ag_2S_{0,5}Se_{0,5} + H_2O + 0.5O_2 = 0.5SO_4^{2-} + 0.5HSe^- + 2Ag^0 + 1.5H^+$	-11.64	-6.10	0.63	$-2lgK + lgmSO_4^{2-} + lgmHSe^- - 3pH$

Таблица 3. Окончание

№	Уравнения реакций	LgK, при различных T (°C)			lgfO <sub>2</sub> =
		100	200	300	
18	$2Ag_2S_{0,5}Se_{0,5} + 2.5O_2 + 3H^+ = HSO_4^- + Se^0 + 4Ag^+ + H_2O$	-135.55	-134.73	-134.65	$-0.4lgK + 0.4lgmHSO_4^- + 1.6lgmAg^+ + 1.2pH$
19	$2Ag_2S_{0,5}Se_{0,5} + 3H^+ + 2O_2 = HSO_4^- + H_2Se_{(aq)} + 4Ag^+$	-	-76.95	-77.35	$-0.5lgK + 0.5lgmHSO_4^- + 0.5lgmH_2Se_{(aq)} + 2lgmAg^+ + 1.5pH$
20	$2Ag_2S_{0,5}Se_{0,5} + 4H^+ = H_2S_{(aq)} + H_2Se_{(aq)} + 4Ag^+$	-	83.08	75.40	$pH = 0.25lgK - 0.25lgmH_2S_{(aq)} - 0.25lgmH_2Se_{(aq)} - lgmAg^+$
21	$2Ag_2S_{0,5}Se_{0,5} + 2H_2O = H_2S_{(aq)} + H_2Se_{(aq)} + 4Ag^0 + O_2$	130.99	129.43	127.56	$lgK - lgmH_2S_{(aq)} - lgmH_2Se_{(aq)}$
22	$4Ag_2Se_{0,75}S_{0,25} + 4H_2O = H_2S_{(aq)} + 3HSe^- + 8Ag^0 + 3H^+ + 2O_2$	294.35	295.61	294.03	$0.5lgK - 0.5lgmH_2S_{(aq)} - 1.5lgmHSe^- + 1.5pH$
23	$4Ag_2Se_{0,75}S_{0,25} + 4H_2O = HS^- + 3HSe^- + 8Ag^0 + 4H^+ + 2O_2$	305.41	310.07	313.82	$0.5lgK - 0.5lgmHS^- - 1.5lgmHSe^- + 2pH$
24	$4Ag_2Se_{0,75}S_{0,25} + 4H_2O = SO_4^{2-} + 3HSe^- + 8Ag^0 + 5H^+$	133.38	145.55	158.75	$pH = -0.2lgK + 0.2lgmSO_4^{2-} + 0.6lgmHSe^-$
25	$4Ag_2Se_{0,75}S_{0,25} + 4H_2O + 4.5O_2 = SO_4^{2-} + 3HSeO_3^- + 8Ag^0 + 8H^+$	-137.35	-	-	$-0.22lgK + 0.22lgmSO_4^{2-} + 0.67lgmSeO_3^{2-} - 1.78pH$
26	$4Ag_2Se_{0,75}S_{0,25} + 4H_2O + 4.5O_2 = SO_4^{2-} + 3HSeO_3^- + 8Ag^0 + 5H^+$	-178.98	-158.83	-135.51	$-0.22lgK + 0.22lgmSO_4^{2-} + 0.67lgmHSeO_3^- - 1.11pH$
27	$4Ag_2Se_{0,75}S_{0,25} + 3H^+ + 6.5O_2 = SO_4^{2-} + 3HSeO_3^- + 8Ag^+$	-261.02	-251.54	-239.83	$-0.15lgK + 0.15lgmSO_4^{2-} + 0.46lgmHSeO_3^- + 1.23lgmAg^+ + 0.46pH$
28	$4Ag_2Se_{0,75}S_{0,25} + 3.5O_2 + 7H^+ = HSO_4^- + 3Se^0 + 8Ag^+ + 3H_2O$	-152.04	-155.70	-161.91	$-0.29lgK + 0.29lgmHSO_4^- + 2.29lgmAg^+ + 2pH$
29	$4Ag_2Se_{0,75}S_{0,25} + 4H^+ + 6.5O_2 = HSO_4^- + 3HSeO_3^- + 8Ag^+$	-	-261.51	-257.30	$-0.15lgK + 0.15lgmHSO_4^- + 0.46lgmHSeO_3^- + 1.23lgmAg^+ + 0.62pH$
30	$4Ag_2Se_{0,75}S_{0,25} + 8H^+ = H_2S_{(aq)} + 3H_2Se_{(aq)} + 8Ag^+$	-	177.66	162.74	$pH = 0.13lgK - 0.13lgmH_2S_{(aq)} - 0.38lgmH_2Se_{(aq)} - lgmAg^+$
31	$4Ag_2Se_{0,75}S_{0,25} + 8H^+ + 0.5O_2 = S^0 + 3H_2Se_{(aq)} + 8Ag^+ + H_2O$	-	132.29	119.84	$-2lgK + 6lgmH_2Se_{(aq)} + 16lgmAg^+ + 16pH$
32	$4Ag_2Se_{0,75}S_{0,25} + 8H^+ + 2O_2 = S^0 + 3Se^0 + 8Ag^+ + 4H_2O$	-	-41.05	-52.07	$-0.5lgK + 4lgmAg^+ + 4pH$

## МИНЕРАЛЬНЫЕ АССОЦИАЦИИ ХАЛЬКОГЕНИДОВ СЕРЕБРА

### *Месторождение Роговик*

Халькогениды серебра в изученных нами образцах золото-серебро-полиметаллических руд встречаются в кварц-полевошпатовом метасоматите с вкрапленниками пирита и в жильном кварце. В ассоциациях с ними также установлены халькопирит, галенит, сфалерит, сульфосоли серебра (стефанит, аргиродит, пираргирит), имитерит и Au–Ag амальгамы.

Для сульфоселенидов серебра на основе минеральных ассоциаций, в которых они встречаются, и химического состава выделено несколько генераций. Акантит-I и науманнит-I встречаются в ассоциации с пиритом, халькопиритом, сфалеритом и галенитом. Сульфоселениды серебра I генерации наиболее часто образуют отдельные микровключения размером 2–8 мкм (в некоторых случаях до 20 мкм) во внутренних зонах кристаллов пирита (фиг. 2а). В акантите-I отмечены примеси Se (12.6–15.3 мас. %), редко Te (до 0.6 мас. %), в науманните-I – примеси S (0.7–2.9 мас. %) и Te (до 1.4 мас. %), что соответствует формульным составам  $Ag_{1.91}S_{0.53}Se_{0.46}Te_{0.01}-Ag_{2.22}S_{0.40}Se_{0.60}$  и  $Ag_{2.11}Se_{0.93}S_{0.07}-Ag_{2.15}Se_{0.73}S_{0.27}$  соответственно. Науманнит-I (с примесями S 1.8 мас. %) в ассоциации с галенитом, халькопиритом и сфалеритом встречается по периферии кристаллов пирита и иногда заполняет трещины и пространство между раздробленными индивидами.

Науманнит-II тесно связан с серебро-сульфоселеной ассоциацией. Наиболее часто он образует сростания со стефанитом, аргиродитом и пираргиритом, иногда с Hg-содержащим кюстелитом, самородным серебром, имитеритом ( $Ag_2HgS_2$ ). Совместно с Se-содержащим стефанитом селенид серебра присутствует в аргиродите в виде удлиненных микровключений размером от 1–2 до 10 мкм. В науманните-II отмечены примеси серы до 0.33 мас. %. В составе сульфосолей серебра данной ассоциации установлены постоянные содержания селена: в стефаните – 3.9 мас. %, пираргирите – 0.4 мас. %, аргиродите – 4.8 мас. %.

Акантит-II образует каймы замещения по сульфоселенидам серебра науманнитового ряда (фиг. 2б), пириту, халькопириту и сульфосолям серебра или выполняет трещинки и прожилки в рудных минералах, находящихся в кварц-мусковит-калишпатовом агрегате. В ряде случаев акантит-II совместно с As-содержащим полибазитом образует тонкие смеси или окружен каймами последнего. В акантите-II отмечены малые содержания селена (до 1.2 мас. %).

### *Месторождение Лунное*

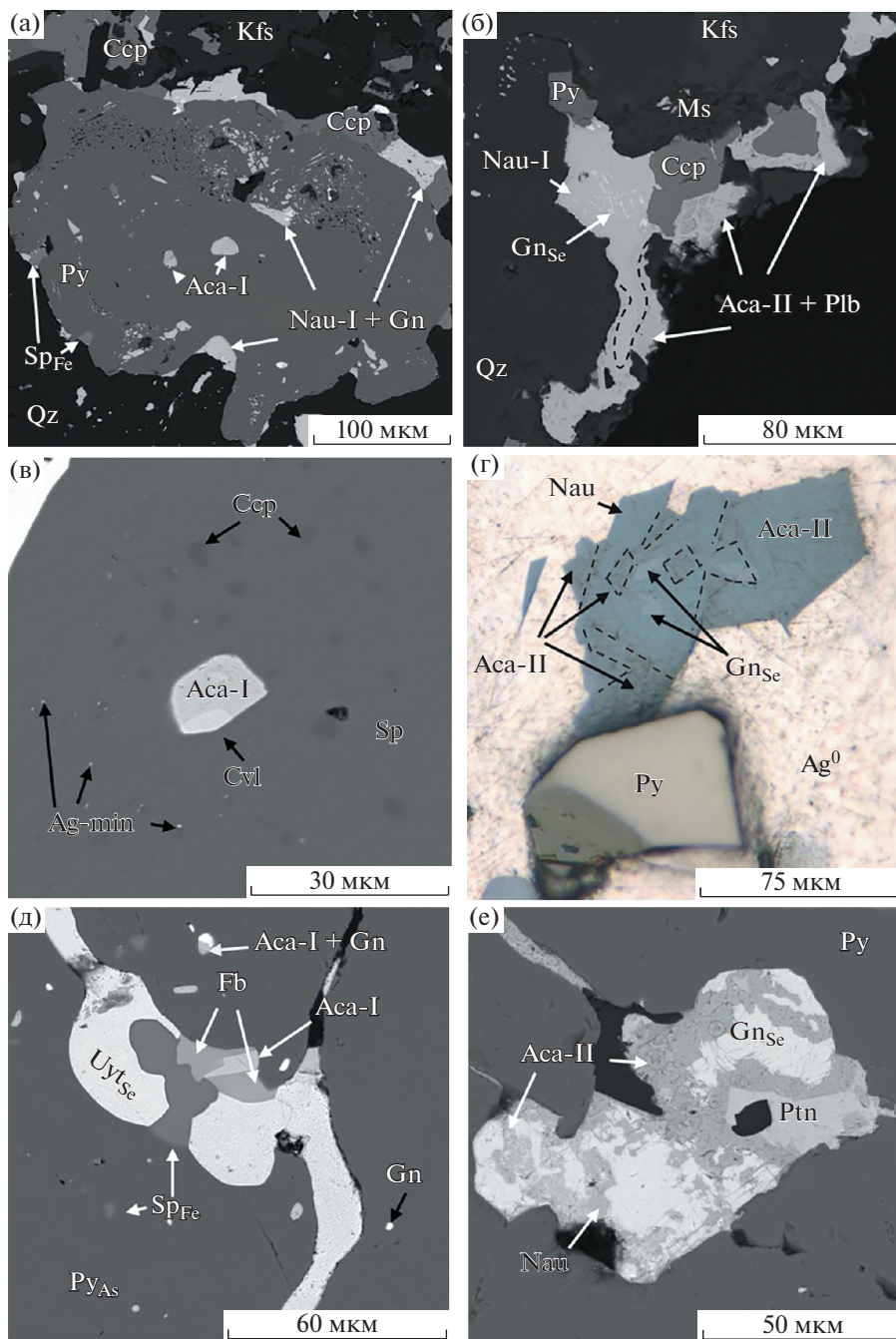
В рудных образцах установлены пирит, сфалерит, халькопирит, галенит и минералы серебра, а именно халькогениды и сульфосоли (акантит, науманнит, кервеллеит, стефанит) и самородное серебро.

Для сульфида серебра можно выделить несколько генераций. Акантит-I совместно с кервеллеитом находится в виде включений (до 15 мкм) в Mn-Fe-содержащем сфалерите с эмульсионной вкрапленностью халькопирита (фиг. 2в). Зерна сфалерита имеют зональное строение: в краевой зоне присутствуют микронные включения минералов Ag, состав которых точно определить не удалось. В составе сульфида серебра присутствуют примеси Cu (1.4 мас. %) и Se (0.5 мас. %), что соответствует формуле  $Ag_{2.1}Cu_{0.06}S_{0.98}Se_{0.02}$ . В кервеллеите установлены примеси Cu (3.9 мас. %) и Zn (3.4 мас. %). Акантит-II совместно с науманнитом в единичных случаях встречаются в виде многофазных включений (размером до 120 мкм) в мирмекитоподобных структурах пирита и самородного серебра (фиг. 2г). Подобные сростания свидетельствуют об одновременном образовании минералов, входящих в их состав. В науманните определены содержания серы (до 2.6 мас. %), в акантите – Se (17.3 мас. %), что соответствует формулам  $Ag_{2.31}Se_{0.74}S_{0.26}$  и  $Ag_{2.1}S_{0.37}Se_{0.63}$ . Акантит-III выполняет прожилки и интерстиции в сростаниях с халькопиритом, сфалеритом, галенитом в жильном кварце и образует каймы замещения по самородному серебру в ассоциации с халькопиритом в кварц-родонитовом агрегате. В составе акантита-III обнаружены Se (0–2.9 мас. %), Cu (0–0.9 мас. %) и Zn (0–0.8 мас. %).

Науманнит помимо сростаний с акантитом-II, описанных выше, совместно с халькопиритом, галенитом, стефанитом и акантитом-III установлен в прожилках и краевых частях ксеноморфных зерен самородного серебра. Содержания серы в составе науманнита варьируют в диапазоне от 0.5 до 1.7 мас. %, что соответствует формулам  $Ag_{2.2}Se_{0.83}S_{0.17}-Ag_{2.1}Se_{0.96}S_{0.04}$ . В халькопирите установлены примеси серебра до 2.0 мас. %, в галените – селена до 1.7 мас. %.

### *Месторождение Джульетта (участок Тихий)*

Образцы руд взяты в верхней части вулканокупольной структуры участка Тихий. Толща вмещающих вулканических пород претерпела метасоматические изменения и представлена каолинит-кварц-гидрослюдистыми метасоматитами. Халькогениды Au и Ag в рудах представлены науманнитом, акантитом, ютенбоардтитом, петровскитом и петцитом. Науманнит обычно встречается в сростаниях с сульфидами Pb, Zn, Cu и сульфосолями Ag (преимущественно с Se-содержащим стефанитом), реже в виде отдельных зе-



**Фиг. 2.** Взаимоотношения и минеральные ассоциации халькогенидов серебра месторождений Роговик (а, б), Лунное (в, г), Джульетта (д, е): а – зональный корродированный кристалл пирита с включениями акантита-I, науманнита-I, галенита и сфалерита, обрастающий по периферии науманнитом-I, галенитом, халькопиритом и находящийся в кварц-полевошпатовом матриксе (Роговик); б – сростание науманнита-I с галенитом, халькопиритом и пиритом, обрастающее акантитом-II и полибазитом, в кварц-калишпат-мусковитовом агрегате (Роговик); в – включения Ag-содержащих минералов в сфалерите (Лунное); г – включения сульфоселенидов серебра с галенитом в самородном серебре (Лунное); д – сростание акантита-I, фрейбергита, ютенбогаардтита, сфалерита в As-пирите (Джульетта); е – замещение науманнита и галенита тонкозернистой смесью акантита и платнерита (Джульетта). а–в, д, е – СЭМ фото (в обратно-рассеянных электронах), г – оптическое фото (в отраженном свете).

рен в кварце. Науманнит совместно со сфалеритом, галенитом и фрейбергитом установлен в крупных трещинах и округлых кавернах (до 100–150 мкм) мышьяковистого пирита. В науманните количество

серы варьирует от 0.2 до 3.1 мас. %, иногда он содержит примеси теллура 1.4–2.1 мас. %.

Акантит первой генерации совместно с галенитом встречается во включениях округлой фор-

мы в мышьяковистом пирите, а также образует сростания с Ag-содержащей блеклой рудой (фрейбергитом), сфалеритом, ютенбогаардтитом (фиг. 2д), реже с селенополибазитом. Состав акантита-I характеризуется наличием примесей селена (8.2–11.1 мас. %). Акантит-II является более поздним и тяготеет к краевым частям зерен пирита, выполняет трещины и прожилки в нем, совместно с платнеритом ( $PbO_2$ ) формирует каймы замещения по науманниту и галениту (фиг. 2е). В его составе установлены примеси цинка (до 1.4 мас. %), свинца (~2 мас. %) и селена (до 2.4 мас. %).

Au–Ag сульфиды совместно с галенитом в виде округлых включений располагаются на границе зон мышьяковистого и безмышьяковистого пирита. Составы ютенбогаардтита и петровскаита отклоняются от идеальной стехиометрии, и в них отмечена постоянная примесь селена: в ютенбогаардтите 0.8–2 мас. %, в петровскаите 2.2–2.3 мас. % (табл. 5)

Петцит ( $Ag_3AuTe_2$ ), довольно редкий минерал в исследуемых рудах, встречается в ассоциации с самородным золотом. Зерна петцита размером до 5 мкм установлены в краевых частях ксеноморфных зерен электрума и галенита на контакте с кварцем. Примеси в петците не установлены, и он близок к идеальному составу.

#### *Месторождение Валунистое (участок Горный)*

Халькогениды Au и Ag представлены акантитом, науманнитом, ютенбогаардтитом, петровскаитом, кервеллеитом. Халькогениды Au и Ag совместно с самородным золотом образуют тонковкрапленные скопления в пределах кварц-адуляр-сульфидных жил и агрегатов с признаками метаколлоидных текстур. Необходимо отметить крайнюю степень неравномерности распределения минералов благородных металлов в пределах адуляр-кварцевых жил.

Кервеллеит совместно с галенитом образуют округлые микровключения (до 2 мкм) в периферической зоне роста кристаллов пирита (фиг. 3а). В составе кервеллеита присутствует примесь селена 0.79 мас. %, содержания серы и теллура в нем превышают стехиометрические –  $Ag_{3.33}Te_{1.44}S_{1.17}Se_{0.06}$ .

Для акантита на основе анализа взаимоотношений с другими рудными минералами можно выделить 2 генерации. Акантит-I с электрумом образуют включения размером от 2–3 до 15 мкм в зональном пирите или сростания с сульфидами Pb, Zn, Cu, пиритом, самородным золотом или науманнитом. В акантите-I присутствуют примеси Se от 1.6 до 7.1 мас. %, в науманните – примеси S до 2.1 мас. %. Акантит-II является более поздним и совместно с ютенбогаардтитом, петровскаитом, сульфидами меди или англезитом встреча-

ется в виде кайм и прожилков в рудных минералах (фиг. 3б), а также образует структуры замещения по сульфоселенидам серебра, самородному золоту или самородному серебру. Au–Ag сульфиды наиболее часто формируют каймы, пористые пленки или друзы тонкоигольчатых кристаллов на поверхности самородного золота, пробность которого варьирует в диапазоне 515–610‰. Состав Au–Ag сульфидов характеризуется избытком S и широкими вариациями Au и Ag; в минеральной фазе, близкой к ютенбогаардтиту, установлены примеси Se до 3.6 мас. %, в акантите-II – до 3.7 мас. % (табл. 5).

#### *Месторождение Коррида*

В рудах месторождения Коррида установлены следующие халькогениды серебра: акантит, науманнит, ютенбогаардтит-фишессерит. Основная часть этих минералов совместно с клаусталитом ( $PbSe$ ), аргиродитом, андоритом, сульфосолями серебра и самородным золотом встречаются в виде субмикроскопической вкрапленности в халцедоновидном кварце.

Науманнит установлен в ассоциации со сфалеритом, стефанитом (фиг. 3в), арсенопиритом, клаусталитом, андоритом, самородным золотом и содержит примеси серы до 3 мас. %. Для акантита можно выделить 2 генерации. Акантит-I встречается в халцедоновидном кварце в ассоциации с науманнитом, тетраэдритом (фиг. 3г), самородным золотом, аргиродитом, ютенбогаардтит-фишессеритом. Состав акантита-I отклоняется от стехиометрии, часто присутствует примесь селена от 1.3 до 15.7 мас. %, иногда примеси железа (до 3 мас. %) и цинка (до 6 мас. %). Акантит-II окаймляет агрегаты галенита, а также развивается по его спайности.

#### *Месторождение Пепенвеем*

В рудах месторождения Пепенвеем наиболее широко распространены сульфосоли серебра (пираргирит, стефанит, прустит, минералы пирсеит-полибазитового ряда), а сульфоселениды серебра редки. Акантит образует сростания с самородным золотом (фиг. 3д), а также каймы и прожилки по ранее образованным минералам, в его составе обнаружены примеси Fe (до 0.5 мас. %) и As (до 0.6 мас. %), что, вероятно, связано с присутствием микровключений других сульфидов. Науманнит встречен в сростаниях с Se-содержащим пирсеитом в периферической части кристалла пирита. По минералам серебра развивается тонкозернистая смесь сложного состава, содержащая Ag, Cu, Fe, S, As и O (фиг. 3е). В составе селенида серебра присутствует сера до 3.5 мас. %.

Таблица 4. Состав сульфоселенидов серебра в рудах исследуемых месторождений (мас. %)

Минерал	Ag	Cu	Zn	S	Se	Te	Σ	Формула
Месторождение Роговик								
Акантит-I	78.41	—	—	6.49	13.64	0.59	99.13	Ag <sub>1.91</sub> S <sub>0.53</sub> Se <sub>0.46</sub> Te <sub>0.01</sub>
	74.94	—	—	4.96	17.60	0.57	98.07	Ag <sub>1.82</sub> S <sub>0.41</sub> Se <sub>0.58</sub> Te <sub>0.01</sub>
	77.83	—	—	4.21	15.27	—	97.31	Ag <sub>2.22</sub> S <sub>0.40</sub> Se <sub>0.60</sub>
Акантит-II	82.41	—	—	9.11	7.45	—	98.97	Ag <sub>2.02</sub> S <sub>0.75</sub> Se <sub>0.25</sub>
	81.27	—	—	13.43	3.97	—	98.67	Ag <sub>1.61</sub> S <sub>0.89</sub> Se <sub>0.11</sub>
	82.94	—	—	13.48	2.71	—	99.13	Ag <sub>1.69</sub> S <sub>0.92</sub> Se <sub>0.08</sub>
	84.08	—	—	12.40	—	—	96.48	Ag <sub>2.01</sub> S
Науманнит-I	73.53	—	—	1.44	21.88	1.39	98.24	Ag <sub>2.05</sub> Se <sub>0.83</sub> S <sub>0.14</sub> Te <sub>0.03</sub>
	77.05	—	—	2.90	19.19	—	99.14	Ag <sub>2.15</sub> Se <sub>0.73</sub> S <sub>0.27</sub>
	74.09	—	—	0.71	23.99	—	98.79	Ag <sub>2.11</sub> Se <sub>0.93</sub> S <sub>0.07</sub>
	74.57	—	—	2.51	20.50	0.74	98.32	Ag <sub>2.01</sub> Se <sub>0.76</sub> S <sub>0.23</sub> Te <sub>0.01</sub>
Науманнит-II	73.57	—	—	1.50	23.82	—	98.89	Ag <sub>1.96</sub> Se <sub>0.87</sub> S <sub>0.13</sub>
	73.03	—	—	—	25.30	—	98.33	Ag <sub>2.11</sub> Se
	74.11	—	—	0.49	24.96	—	99.56	Ag <sub>2.07</sub> Se <sub>0.95</sub> S <sub>0.05</sub>
	74.66	—	—	2.58	23.09	—	100.33	Ag <sub>1.86</sub> Se <sub>0.78</sub> S <sub>0.22</sub>
Месторождение Лунное								
Акантит-I	84.04	1.29	—	14.02	0.83	—	100.18	Ag <sub>1.74</sub> Cu <sub>0.04</sub> S <sub>0.98</sub> Se <sub>0.02</sub>
	83.80	1.46	—	11.81	0.45	—	97.52	Ag <sub>2.1</sub> Cu <sub>0.06</sub> S <sub>0.98</sub> Se <sub>0.02</sub>
Акантит-II	78.31	—	—	4.03	17.30	—	99.64	Ag <sub>2.1</sub> S <sub>0.37</sub> Se <sub>0.63</sub>
	80.33	—	—	4.30	17.40	—	102.03	Ag <sub>2.1</sub> S <sub>0.38</sub> Se <sub>0.62</sub>
Акантит-III	80.66	0.85	2.80	14.29	1.09	—	99.69	Ag <sub>1.62</sub> Cu <sub>0.03</sub> Zn <sub>0.09</sub> S <sub>0.97</sub> Se <sub>0.03</sub>
	81.08	—	—	13.96	2.86	—	97.90	Ag <sub>1.59</sub> S <sub>0.92</sub> Se <sub>0.08</sub>
	83.56	—	—	14.55	—	—	98.11	Ag <sub>1.71</sub> S
Науманнит	77.13	—	—	2.58	18.08	—	97.79	Ag <sub>2.31</sub> Se <sub>0.74</sub> S <sub>0.26</sub>
	75.85	—	—	0.45	25.30	—	101.60	Ag <sub>2.10</sub> Se <sub>0.96</sub> S <sub>0.04</sub>
	76.20	—	—	1.72	20.90	—	98.82	Ag <sub>2.22</sub> Se <sub>0.83</sub> S <sub>0.17</sub>
Месторождение Джульетта (уч. Тихий)								
Акантит -I	81.02	—	—	9.33	7.43	—	97.78	Ag <sub>1.95</sub> S <sub>0.76</sub> Se <sub>0.24</sub>
	81.37	—	—	10.42	7.51	—	99.30	Ag <sub>1.80</sub> S <sub>0.77</sub> Se <sub>0.23</sub>
Акантит-II	80.16	—	—	7.13	14.56	—	101.85	Ag <sub>1.83</sub> S <sub>0.55</sub> Se <sub>0.45</sub>
	81.65	—	—	7.78	10.58	—	100.01	Ag <sub>2.01</sub> S <sub>0.64</sub> Se <sub>0.36</sub>
	79.51	—	—	10.06	8.23	—	97.80	Ag <sub>1.76</sub> S <sub>0.75</sub> Se <sub>0.25</sub>
Акантит-III	82.96	—	—	13.24	0.98	—	97.18	Ag <sub>1.81</sub> S <sub>0.97</sub> Se <sub>0.03</sub>
	82.90	—	—	14.38	—	—	97.28	Ag <sub>1.71</sub> S
	80.97	—	—	13.65	2.37	—	100.28	Ag <sub>1.65</sub> S <sub>0.93</sub> Se <sub>0.07</sub>
Науманнит	72.42	—	—	0.24	24.13	2.01	98.80	Ag <sub>2.04</sub> Se <sub>0.93</sub> S <sub>0.02</sub> Te <sub>0.05</sub>
	78.05	—	—	3.11	18.12	—	99.28	Ag <sub>2.21</sub> Se <sub>0.70</sub> S <sub>0.30</sub>
	75.21	—	—	0.99	24.14	—	100.34	Ag <sub>2.07</sub> Se <sub>0.91</sub> S <sub>0.09</sub>

Таблица 4. Окончание

Минерал	Ag	Cu	Zn	S	Se	Te	Σ	Формула
Месторождение Валунистое (уч. Горный)								
Акантит-I	81.24	—	—	9.99	7.12	—	98.35	Ag <sub>1.87</sub> S <sub>0.78</sub> Se <sub>0.22</sub>
	80.12	—	—	13.16	4.97	—	98.25	Ag <sub>1.57</sub> S <sub>0.87</sub> Se <sub>0.13</sub>
	84.11	—	—	13.53	2.36	—	100.00	Ag <sub>1.73</sub> S <sub>0.93</sub> Se <sub>0.07</sub>
Акантит-II	86.64	—	—	12.23	—	—	98.87	Ag <sub>2.11</sub> S
	84.32	—	—	11.55	3.71	—	99.58	Ag <sub>1.92</sub> S <sub>0.88</sub> Se <sub>0.12</sub>
	85.13	—	—	12.09	2.73	—	99.95	Ag <sub>1.92</sub> S <sub>0.92</sub> Se <sub>0.08</sub>
Науманнит	75.18	—	—	1.95	20.39	—	97.52	Ag <sub>2.18</sub> Se <sub>0.81</sub> S <sub>0.19</sub>
	78.04	—	—	2.06	21.72	—	101.82	Ag <sub>2.13</sub> Se <sub>0.81</sub> S <sub>0.19</sub>
Месторождение Коррида								
Акантит	78.06	—	—	6.21	15.73	—	100.00	Ag <sub>1.84</sub> S <sub>0.50</sub> Se <sub>0.50</sub>
	85.54	—	—	10.90	3.56	—	100.00	Ag <sub>2.06</sub> S <sub>0.88</sub> Se <sub>0.12</sub>
	87.41	—	—	11.32	1.27	—	100.00	Ag <sub>2.20</sub> S <sub>0.96</sub> Se <sub>0.04</sub>
Науманнит	72.76	—	—	—	27.24	—	100.00	Ag <sub>1.96</sub> Se
	77.75	—	—	2.98	19.26	—	99.99	Ag <sub>2.13</sub> Se <sub>0.72</sub> S <sub>0.28</sub>
Месторождение Пепенвеем								
Акантит	87.61	—	—	12.05	—	—	99.66	Ag <sub>2</sub> S
	86.53	—	—	12.02	—	—	98.55	Ag <sub>2</sub> S
Науманнит	76.61	—	—	3.47	18.88	—	98.96	Ag <sub>1.99</sub> Se <sub>0.70</sub> S <sub>0.30</sub>

Примечание: “—” содержание элементов ниже предела обнаружения.

### ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ХАЛЬКОГЕНИДОВ СЕРЕБРА

Результаты проведенных исследований выявили широкие интервалы составов сульфоселенидов серебра (фиг. 4, табл. 4). Наиболее высокие концентрации серы в науманните установлены в рудах месторождений Коррида (2.98 мас. %), Джульетта (3.1 мас. %) и Пепенвеем (3.47 мас. %), что соответствует составу, близкому к Ag<sub>2</sub>Se<sub>0.7</sub>S<sub>0.3</sub>. Максимальные концентрации селена в акантите определены в рудах месторождений Роговик и Лунное и не превышают 17.4–17.6 мас. %, что соответствует составу Ag<sub>2</sub>S<sub>0.4</sub>Se<sub>0.6</sub>. Наиболее широким диапазоном состава характеризуются сульфоселениды серебра месторождений Роговик (Ag<sub>2</sub>S–Ag<sub>2.22</sub>S<sub>0.40</sub>Se<sub>0.60</sub> и Ag<sub>2.15</sub>Se<sub>0.73</sub>S<sub>0.27</sub>–Ag<sub>2</sub>Se), Джульетта (Ag<sub>2</sub>S–Ag<sub>1.83</sub>S<sub>0.55</sub>Se<sub>0.45</sub> и Ag<sub>2.21</sub>Se<sub>0.70</sub>S<sub>0.30</sub>–Ag<sub>2.08</sub>Se<sub>0.94</sub>S<sub>0.02</sub>Te<sub>0.04</sub>) и Коррида (Ag<sub>2</sub>S–Ag<sub>1.84</sub>S<sub>0.50</sub>Se<sub>0.50</sub> и Ag<sub>2.14</sub>Se<sub>0.72</sub>S<sub>0.28</sub>–Ag<sub>2</sub>Se). Следует отметить, что состав акантита без примесей селена часто характеризуется отклонением в стехиометрии в сторону увеличения содержания серебра, что связано с его неустойчивостью под электронным пучком при анализе. Помимо изоморфных серы и селена в составе сульфоселенидов серебра

определены примеси теллура: акантит содержит до 0.6 мас. % (месторождение Роговик), науманнит – до 1.4 мас. % (месторождение Роговик) и до 2.1 мас. % (месторождение Джульетта).

Au–Ag сульфиды установлены в рудах месторождений Джульетта, Валунистое, Коррида. Основной примесью в Au–Ag сульфидах месторождения Джульетта является селен: в ютенбогаардтите установлены его содержания 0.8–2.0 мас. %, а в петровскаите – до 2.3 мас. %. На месторождении Валунистое в составе минеральной фазы, близкой к ютенбогаардтиту, также установлены примеси Se (до 3.6 мас. %) (табл. 5).

Кервеллеит встречается в образцах с участка Горный (месторождение Валунистое) (Журавкова и др., 2019). Петцит – редкий минерал в рудах участка Тихий (месторождение Джульетта) (Пальянова и др., 2016). В незначительных количествах присутствуют сульфиды серебра ряда штернбергит-аргентопирит-ленаит в рудах Корриды (Kolova et al., 2021). В Ag–Au–Pb рудах Роговика обнаружены микровключения гессита (Ag<sub>2</sub>Te) (Кравцова и др., 2015).



Таблица 5. Состав Au–Ag сульфидов в рудах исследуемых месторождений (мас. %)

Минерал	Ag	Au	S	Se	Σ	Формула
Месторождение Джульетта (уч. Тихий)						
Петровскаит	34.57	58.61	6.75	2.33	102.26	Ag <sub>1.12</sub> Au <sub>1.04</sub> S <sub>0.74</sub> Se <sub>0.10</sub>
	34.54	58.07	7.14	2.23	101.98	Ag <sub>1.11</sub> Au <sub>1.02</sub> S <sub>0.77</sub> Se <sub>0.10</sub>
Ютенбогаардит	49.15	45.59	6.87	0.83	102.44	Ag <sub>3.0</sub> Au <sub>1.52</sub> S <sub>1.41</sub> Se <sub>0.07</sub>
	51.28	42.70	5.42	1.22	100.62	Ag <sub>3.25</sub> Au <sub>1.48</sub> S <sub>1.16</sub> Se <sub>0.11</sub>
	49.68	41.19	5.49	2.01	98.37	Ag <sub>3.19</sub> Au <sub>1.45</sub> S <sub>1.18</sub> Se <sub>0.18</sub>
	47.3	45.47	6.03	1.63	100.43	Ag <sub>3.00</sub> Au <sub>1.58</sub> S <sub>1.28</sub> Se <sub>0.14</sub>
	46.51	44.52	5.64	1.86	98.53	Ag <sub>3.02</sub> Au <sub>1.58</sub> S <sub>1.23</sub> Se <sub>0.17</sub>
	49.48	44.23	7.33	–	101.04	Ag <sub>3.02</sub> Au <sub>1.48</sub> S <sub>1.50</sub>
Месторождение Валунистое (уч. Горный)						
Петровскаит	39.32	46.55	11.11	–	96.98	Ag <sub>1.15</sub> Au <sub>0.75</sub> S <sub>1.10</sub>
Ютенбогаардит	53.28	33.31	11.94	–	98.53	Ag <sub>2.86</sub> Au <sub>0.98</sub> S <sub>2.16</sub>
	54.32	33.95	12.74	–	101.01	Ag <sub>2.82</sub> Au <sub>0.96</sub> S <sub>2.22</sub>
	53.66	34.17	9.87	3.62	101.32	Ag <sub>2.91</sub> Au <sub>1.02</sub> S <sub>1.80</sub> Se <sub>0.27</sub>
	49.51	38.14	10.87	1.85	100.37	Ag <sub>2.71</sub> Au <sub>1.14</sub> S <sub>2.00</sub> Se <sub>0.14</sub>
	51.54	42.54	9.49	–	103.57	Ag <sub>2.90</sub> Au <sub>1.31</sub> S <sub>1.79</sub>

Примечание. “–” содержание элементов ниже предела обнаружения.

### ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ Au–Ag–S–Se МИНЕРАЛИЗАЦИИ

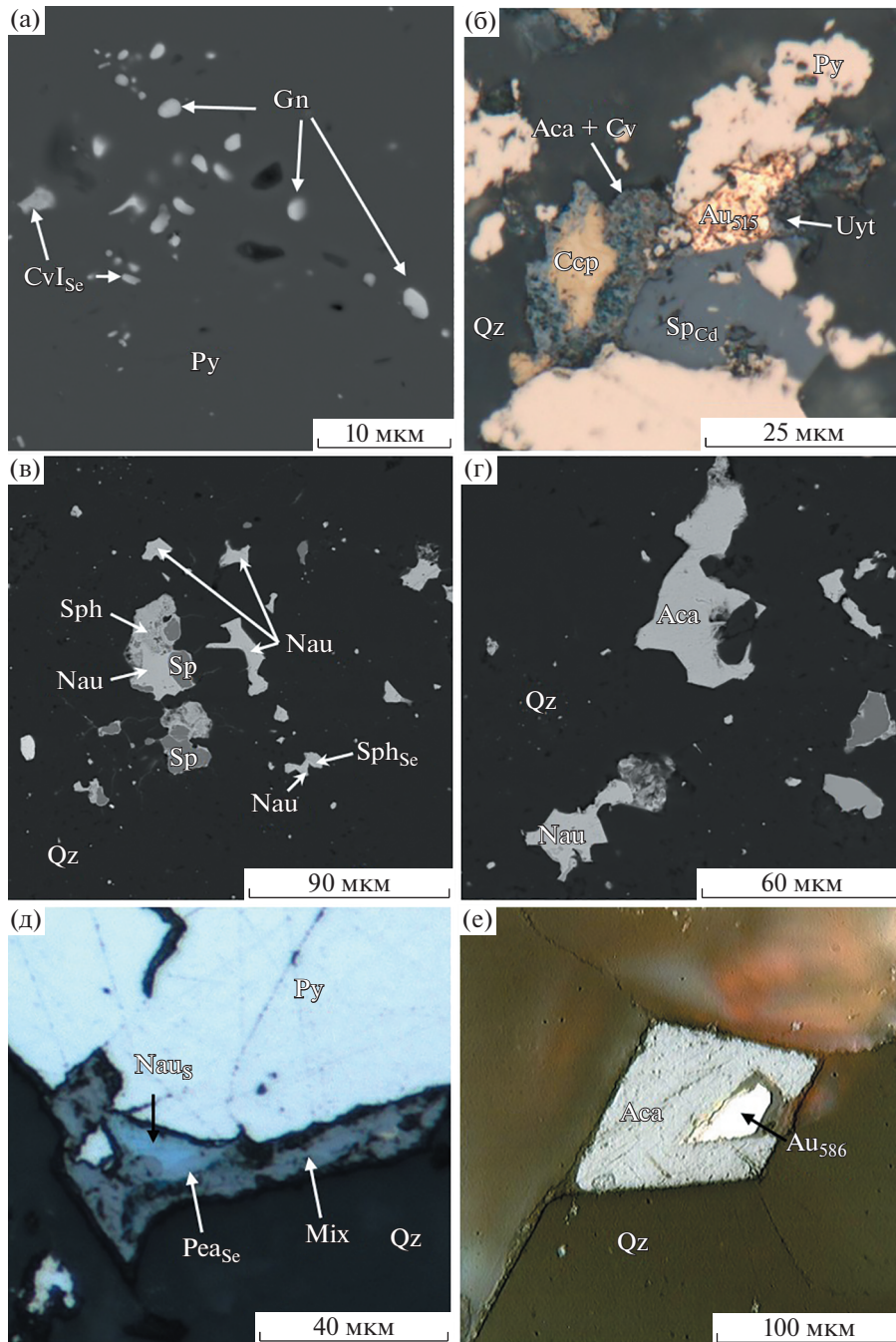
$$T, fS_2, fSe_2 \text{ и } fO_2$$

В табл. 1 приведены данные о  $T, X$ -условиях минералообразования для исследуемых месторождений. Температурный диапазон отложения Au–Ag–S–Se минерализации охватывает значения от 340 до 90°C. Наиболее высокие температуры образования определены для месторождений Роговик и Коррида. Наличие в составе руд халькогенидов серебра совместно с сульфиды Fe, Pb, Zn, Cu и самородными золотом и серебром позволило провести оценку ряда физико-химических параметров рудообразования –  $fS_2$ ,  $fSe_2$  и  $fO_2$  (в барах).

В табл. 3 представлены уравнения реакций с образованием сульфоселенидов серебра состава Ag<sub>2</sub>S<sub>0.75</sub>Se<sub>0.25</sub>, Ag<sub>2</sub>S<sub>0.5</sub>Se<sub>0.5</sub> и Ag<sub>2</sub>Se<sub>0.75</sub>S<sub>0.25</sub> в системе Ag–S–Se–H<sub>2</sub>O и  $lg fO_2$ , а также рассчитанные значения  $lg K_T$  при температурах 100–300°C и давлениях насыщенного пара (1–300 бар). На диаграммах  $lg fO_2$ –pH хорошо видно положение полей устойчивости сульфоселенидов серебра акантитового и науманнитового рядов. В качестве примера приведен фиг. 5, построенный для 100°C и разных активностей элементов в растворе. С уменьшением активности серы в растворе от 10<sup>-1</sup> до 10<sup>-3</sup>

моль/1кг H<sub>2</sub>O и селена от 10<sup>-6</sup> до 10<sup>-8</sup> моль/1кг H<sub>2</sub>O поля устойчивости фаз Ag<sub>2</sub>S<sub>0.75</sub>Se<sub>0.25</sub> (фиг. 5а) и Ag<sub>2</sub>S<sub>0.25</sub>Se<sub>0.75</sub> (фиг. 5б) сокращаются. Поля устойчивости этих твердых фаз совместно с самородным селеном или самородными серой и селеном также уменьшаются, а поле самородного серебра увеличивается. Из диаграмм видно, что самородный селен значительно устойчивее самородной серы и имеет более широкое поле, как по pH, так и по  $fO_2$ . Положение областей устойчивости сульфоселенидов серебра также зависит от окислительно-восстановительных условий и кислотности-щелочности растворов. При увеличении доли селена в составе сульфоселенида серебра ( $x_{Se}$ ) от 0.25 до 0.75 происходит расширение поля устойчивости богатой селеном фазы в умеренно окислительные условия ( $fO_2$  от 10<sup>-43</sup> до 10<sup>-32</sup> бар) и щелочные растворы (pH от 11 до 12). Увеличение или уменьшение активности серебра будет приводить к соответствующему расширению или сокращению полей устойчивости сульфоселенидов серебра относительно приведенных на фиг. 5.

Фиг. 6а, б показывает, что с увеличением температуры поля сульфоселенида серебра состава Ag<sub>2</sub>S<sub>0.5</sub>Se<sub>0.5</sub> и ассоциирующих с ним самородных селена и серы уменьшаются в размере и смещаются в область более окислительных условий и слабых-близнеитральных растворов, при этом поле самородного серебра увеличивается.

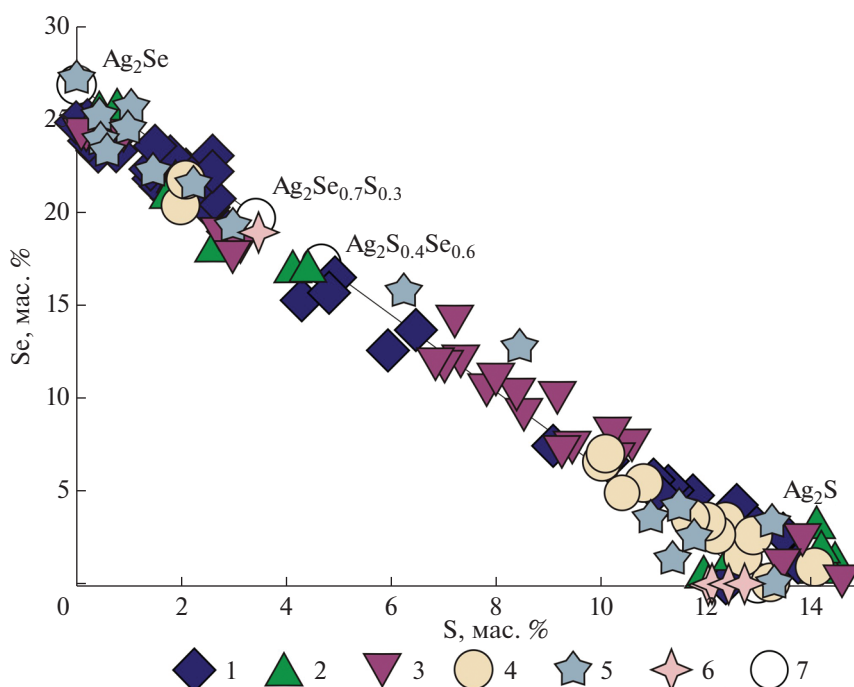


**Фиг. 3.** Взаимоотношения и минеральные ассоциации халькогенидов серебра месторождений Валунистое (а, б), Коррида (в, г) и Пепенвеем (д, е): а – включения Se-кервеллита и галенита в пирите (Валунистое); б – срastание электрума с пиритом, сфалеритом и халькопиритом в кварце, развиты вторичные каймы акантита и ковеллина по халькопириту и ютенбогартита по электруму (Валунистое); в – срastания науманнита, стезфанита и сфалерита в кварце (Коррида); г – ассоциация акантита, науманнита и тетраэдрита в кварце (Коррида); д – срastание S-науманнита и Сепирсеита в оторочке тонкозернистой смеси сложного состава, содержащей Ag, Cu, Fe, S, As и O (Пепенвеем); е – срastание акантита и самородного золота в кварце (Пепенвеем). а, в, г – СЭМ фото (в обратно-рассеянных электронах), б, д, е – оптические фото (в отраженном свете).

Далее в подразделах приведены на примере месторождения Лунное диаграммы, использованные для оценки фугитивности серы, селена и кислорода, а также обобщенные результаты по остальным исследуемым объектам.

*Месторождение Лунное*

На месторождении Лунное на ранних стадиях формируются самородное серебро с пиритом, а также акантит-кервеллитовые включения в сфа-



**Фиг. 4.** Вариации составов сульфоселенидов серебра (в мас. %) в различных типах руд исследуемых месторождений: 1 – Роговик; 2 – Лунное; 3 – уч. Тихий (месторождение Джульетта); 4 – уч. Горный (месторождение Валунистое); 5 – Коррида; 6 – Пепенвеем. 7 – крайние составы акантитового и науманнитового ряда.

лерите, что позволяет оценить предельные значения фугитивности серы и селена для данной ассоциации.

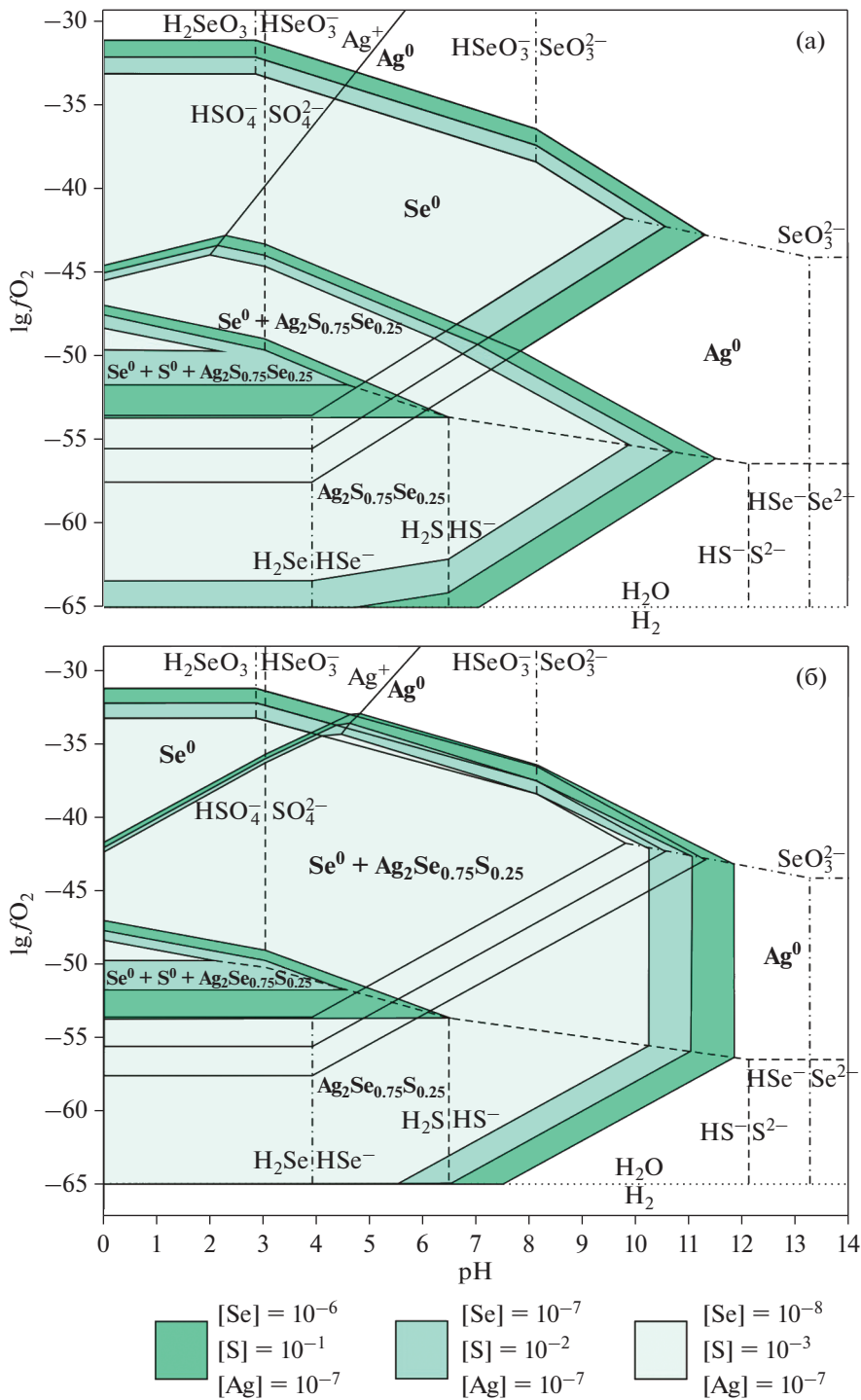
По данным исследования флюидных включений (Рыжов и др., 2000), Ag-содержащая минерализация на этом месторождении образуется в диапазоне температур 120–230°C. Поскольку сфалерит содержит включения халькопирита, а пирит и самородное серебро встречаются в виде мирмекитовых сростаний, это свидетельствует об одновременной их кристаллизации. Расчеты для этих ассоциаций были выполнены при 200°C. Поле 1 на фиг. 7а, б характеризует область устойчивости самородного серебра с пиритом и халькопиритом. Максимальные значения фугитивности серы и селена оценены по линиям устойчивости самородного серебра ( $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{Ag}/\text{Ag}_2(\text{S}, \text{Se})$ ) ( $\lg f\text{S}_2 < -15$ ,  $\lg f\text{Se}_2 < -22$ ), а минимальные значения фугитивности серы – по пирит-пирротиновому ( $\text{Fe}_7\text{S}_8/\text{FeS}_2$ ) равновесию ( $\lg f\text{S}_2 > -16.5$ ). Отсутствие в данной ассоциации магнетита и гематита позволяет оценить фугитивность кислорода ( $\lg f\text{O}_2 < -42$ ).

Поля устойчивости халькогенидов серебра ( $\text{Ag}_2\text{S}_{0.98}\text{Se}_{0.02}$ ,  $\text{Ag}_4\text{S}\text{Te}$ ) ограничивают максимальные значения фугитивности селена ( $\lg f\text{Se}_2 < -18$ ) и минимальные значения фугитивности серы ( $\lg f\text{S}_2 > -16.5$ ) (фиг. 7а, б). Максимальные значения фу-

гитивности серы ( $\lg f\text{S}_2 < -10.5$ ) оценены по линии устойчивости халькопирита ( $\text{CuFeS}_2/(\text{Cu}_5\text{FeS}_4 + \text{FeS}_2)$ ). Отсутствие в данной ассоциации магнетита и гематита позволяет оценить фугитивность кислорода ( $\lg f\text{O}_2 < -36$ ).

Наличие Se-содержащего акантита-II ( $\text{Ag}_2\text{S}_{0.4}\text{Se}_{0.6}$ ) и S-содержащего науманнита ( $\text{Ag}_2\text{Se}_{0.7}\text{S}_{0.3}$ ) в ассоциации с пиритом, галенитом, сфалеритом и халькопиритом позволяет оценить предельные значения фугитивности серы и селена для данной ассоциации при 100°C:  $\lg f\text{S}_2 = -23 \dots -17.5$ ,  $\lg f\text{Se}_2 = -27.5 \dots -21$  (фиг. 7в, г). Образование сульфоселенидов серебра науманнитового ряда ( $\text{Ag}_2\text{Se}_{0.74}\text{S}_{0.26} - \text{Ag}_2\text{Se}_{0.96}\text{S}_{0.04}$ ) происходило при фугитивности селена  $-27 \dots -21$  и серы  $-23 \dots -17.5$ , а сульфоселенидов акантитового ряда на фоне снижения температуры и фугитивности селена ( $\lg f\text{Se}_2 = -27.5 \dots -22.5$ ).

Поздняя стадия рудообразования характеризуется наличием Se-содержащего акантита-III ( $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_{1.9}\text{S}_{0.92}\text{Se}_{0.08}$ ). Поскольку сульфид серебра образуется на завершающей стадии, то расчеты были выполнены при 100°C. Поле устойчивости акантита указанного состава ограничено максимальными значениями фугитивности селена ( $\lg f\text{Se}_2 < -24.5$ ) и минимальными значениями фугитивности серы ( $\lg f\text{S}_2 > -21$ ). Максимальные значения фугитивности серы ( $\lg f\text{S}_2 < -17.5$ ) оце-

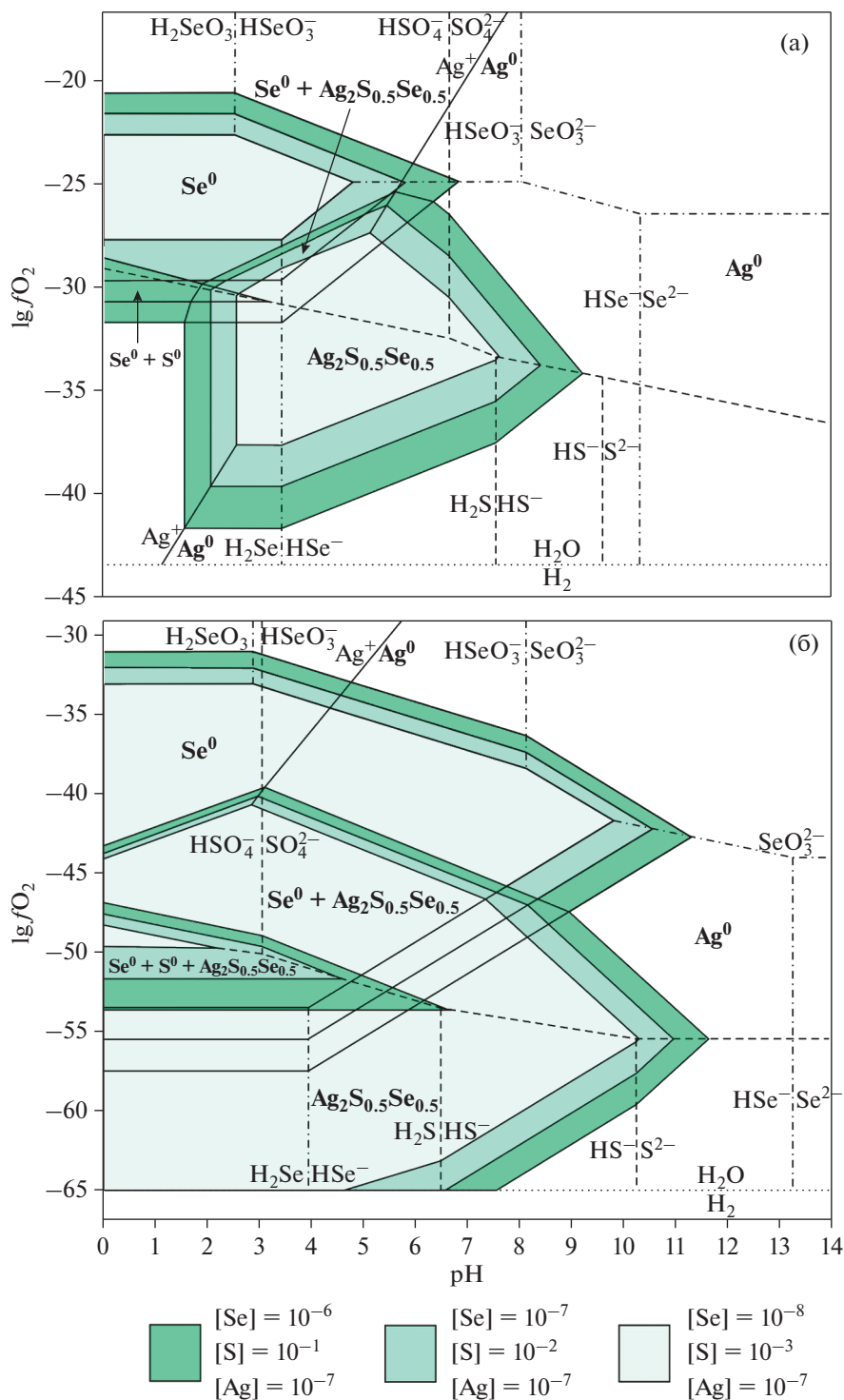


**Фиг. 5.** Диаграмма  $\lg fO_2$ – $pH$  системы  $Ag-S-Se-H_2O$  при температуре 100°C и давлении насыщенного пара для разных активностей элементов в растворе:  $\Sigma S = 1 \cdot 10^{-1} - 10^{-3}$ ;  $\Sigma Se = 10^{-6} - 10^{-8}$ ;  $\Sigma Ag = 10^{-7}$ . Сплошные линии показывают поля устойчивости твердых фаз: самородных серы, селена, серебра,  $Ag_2S_{0.75}Se_{0.25}$  (а) и  $Ag_2Se_{0.75}S_{0.25}$  (б).

нены по линии устойчивости халькопирита ( $CuFeS_2/(Cu_5FeS_4 + FeS_2)$ ). Отсутствие в данной ассоциации магнетита и гематита позволяют оценить фугитивность кислорода ( $\lg fO_2 < -49$ ) (фиг. 7в, г).

*Месторождение Роговик*

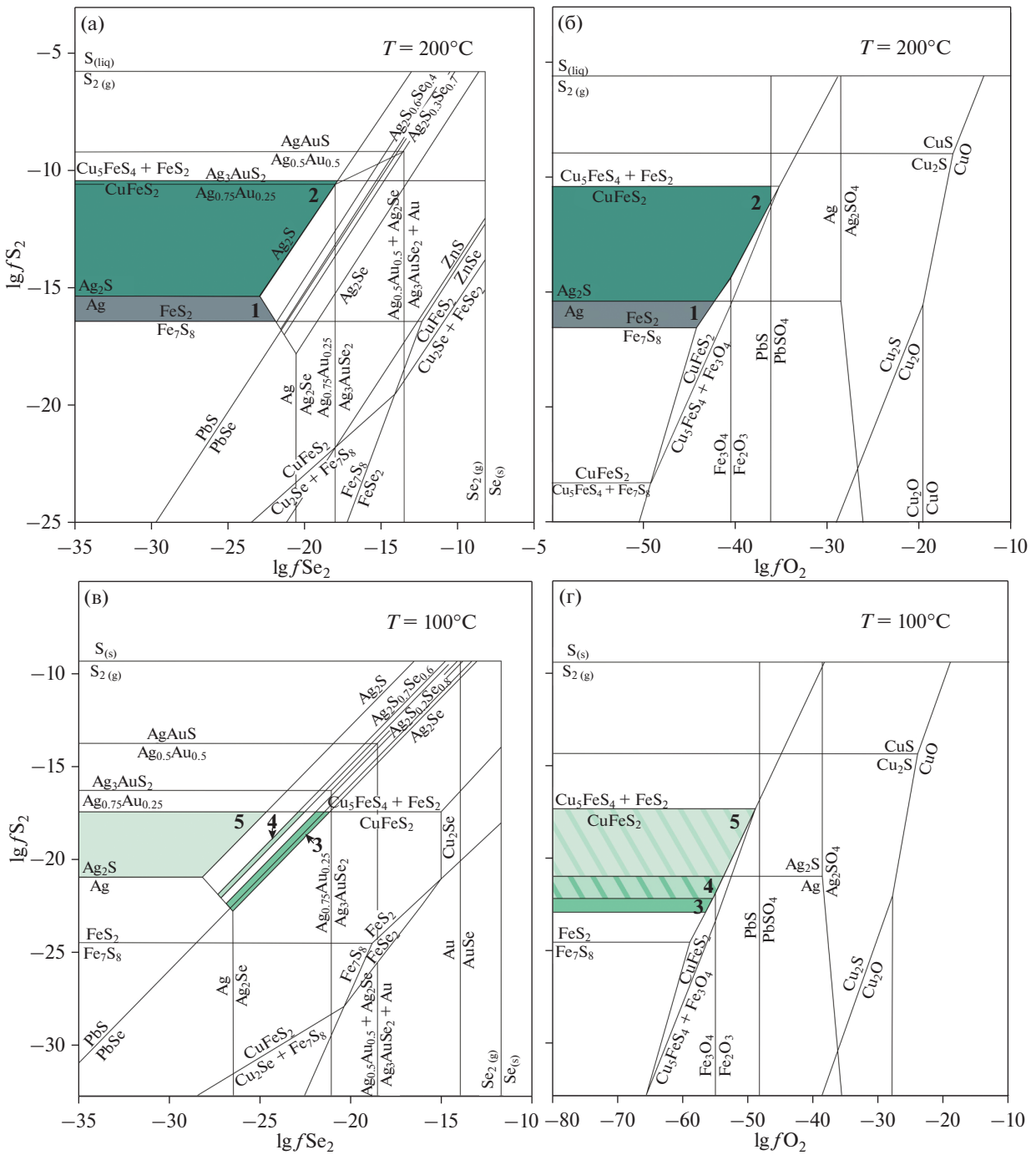
Для ранней стадии формирования Au–Ag-полиметаллических руд характерны ассоциации сульфоселенидов серебра акантитового и науманнитового рядов с As-содержащим пиритом,



**Фиг. 6.** Диаграммы  $\lg fO_2$ –pH системы Ag–S–Se–H<sub>2</sub>O для температур 300°C (а) и 100°C (б) и давлений насыщенного пара. Активности элементов в растворе:  $\Sigma S = 10^{-1}$ – $10^{-3}$ ;  $\Sigma Se = 10^{-6}$ – $10^{-8}$ ;  $\Sigma Ag = 10^{-7}$ . Сплошные линии показывают поля устойчивости твердых фаз:  $Ag_2S_{0.5}Se_{0.5}$  и самородных серы, селена и серебра.

галенитом, халькопиритом. Формирование данной ассоциации ограничено линиями устойчивости пирита и халькопирита (при 200°C  $\lg fS_2 = -16.5 \dots -10.5$ ,  $\lg fO_2 < -36$ ; при 100°C  $\lg fS_2 =$

$-24.5 \dots -17.5$ ,  $\lg fO_2 < -48$ ) и сульфоселенидов серебра (при 200°C  $\lg fSe_2 = -21 \dots -13.5$ ; при 100°C  $\lg fSe_2 = -27 \dots -21.5$ ). Поздняя стадия формирования Au–Ag-полиметаллических руд характери-



**Фиг. 7.** Диаграммы  $\lg fS_2$ – $\lg fSe_2$  и  $\lg fS_2$ – $\lg fO_2$  при  $200^\circ\text{C}$  (а, б) и  $\lg fS_2$ – $\lg fSe_2$  и  $\lg fS_2$ – $\lg fO_2$  при  $100^\circ\text{C}$  (в, г) и поля устойчивости минералов и их ассоциаций на месторождении Лунное: поле 1 – самородное серебро + пирит; поле 2 – акантит-I ( $\text{Ag}_2\text{S}_{0.98}\text{Se}_{0.02}$ ) + кервеллит + сфалерит + халькопирит; поле 3 – науманнит ( $\text{Ag}_2\text{Se}_{0.74}\text{S}_{0.26}$ – $\text{Ag}_2\text{Se}_{0.96}\text{S}_{0.04}$ ) + галенит + пирит + сфалерит + халькопирит; поле 4 – акантит-II ( $\text{Ag}_2\text{S}_{0.38}\text{Se}_{0.62}$ – $\text{Ag}_{2.1}\text{S}_{0.37}\text{Se}_{0.63}$ ); поле 5 – акантит-III ( $\text{Ag}_2\text{S}$ – $\text{Ag}_2\text{S}_{0.92}\text{Se}_{0.08}$ ).

зуется наличием Se-акантита ( $\text{Ag}_2\text{S}$ – $\text{Ag}_2\text{S}_{0.74}\text{Se}_{0.26}$ ). Результаты расчетов показывают, что на поздней стадии рудоотложения снижались fugitivity селена до  $\lg fSe_2 < -27$ , серы ( $\lg fS_2 = -16.5...-21.5$ ) и кислорода  $\lg fO_2 < -48$  (Журавкова и др., 2015).

*Месторождение Джульетта, участок Тихий*

Наличие включений петровскаита и ютенбогардтита в пирите позволяет выделить область их устойчивости при  $200^\circ\text{C}$ :  $\lg fS_2 = -10.5...-9$ ,  $\lg fSe_2 < -15$  и  $\lg fO_2 < -36$ . Формирование ассоциации

науманнита ( $\text{Ag}_2\text{Se}_{0.7}\text{S}_{0.3}$ – $\text{Ag}_2\text{Se}_{0.93}\text{S}_{0.02}$ ), Se-содержащего акантита-II ( $\text{Ag}_2\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25}$ – $\text{Ag}_2\text{S}_{0.55}\text{Se}_{0.45}$ ) с Se-содержащим галенитом и мышьяковистым пиритом позволяет оценить предельные значения фугитивности серы и селена для данных ассоциаций при 100°C. Формирование ассоциации науманнита с галенитом и пиритом возможно при  $\lg f\text{S}_2 = -23\dots-13.5$  и  $\lg f\text{Se}_2 = -27\dots-17.5$ ,  $\lg f\text{O}_2 < -49$ , а акантита-II с ютенбогардтитом и As-содержащим пиритом – при  $\lg f\text{S}_2 = -16.5\dots-14$  и  $\lg f\text{Se}_2 = -22.5\dots-20$ ,  $\lg f\text{O}_2 < -49$ . На гипергенной стадии оценка фугитивностей серы и кислорода выполнена по линиям устойчивости акантита:  $\lg f\text{S}_2 > -21$  и  $\lg f\text{O}_2 < -38$  (Пальянова и др., 2016).

#### Месторождение Валунистое, участок Горный

Присутствие электрума в ассоциации с пиритом, сфалеритом и халькопиритом, а также кервеллита ( $\text{Ag}_3\text{Te}$ ) с галенитом, позволяет оценить значения фугитивности летучих: при 350°C эти минералы устойчивы при  $\lg f\text{S}_2 = -10\dots-5$  и  $\lg f\text{O}_2 < -24$ , а при 100°C –  $\lg f\text{S}_2 = -24.5\dots-17.5$  и  $\lg f\text{O}_2 < -39$ . Формирование ассоциации науманнита ( $\text{Ag}_{2.18}\text{S}_{0.19}\text{Se}_{0.81}$ ) с пиритом и халькопиритом при 100°C возможно при  $\lg f\text{S}_2 > -23\dots-17.5$ ,  $\lg f\text{Se}_2 = -27\dots-21.5$ . Наличие Se-содержащего акантита ( $\text{Ag}_2\text{S}_{0.9}\text{Se}_{0.1}$ – $\text{Ag}_2\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25}$ ) совместно с галенитом, пиритом, халькопиритом в изучаемых рудах позволяет выделить область их устойчивости:  $\lg f\text{S}_2 = -21.5\dots-17.5$ ,  $\lg f\text{Se}_2 = -28\dots-24$ ,  $\lg f\text{O}_2 < -49$ . Наиболее поздними являются каймы акантита-II и Au–Ag сульфидов по электруму. При 100°C нижней границей появления ютенбогардтита при сульфидизации электрума состава  $\text{Ag}_{0.75}\text{Au}_{0.25}$  соответствуют значения  $\lg f\text{S}_2 \geq -16$ , а петровскаита –  $\lg f\text{S}_2 \geq -14$ . Присутствие акантита-II ( $\text{Ag}_2\text{S}$ – $\text{Ag}_{1.77}\text{S}_{0.91}\text{Se}_{0.09}$ ) в ассоциации с Cu-сульфидами и англезитом позволяет оценить максимальные значения  $\lg f\text{Se}_2 < -16.5$  и  $\lg f\text{O}_2 < -39$ , при которых образуется данная минеральная ассоциация (Журавкова и др., 2019).

#### Месторождение Коррида

Наличие пирита, арсенопирита, Fe-содержащего сфалерита, самородного золота и акантита в рудах месторождения Коррида позволяет оценить диапазоны фугитивности серы и кислорода на ранних стадиях: при 300°C  $\lg f\text{S}_2 = -11\dots-6$ ,  $\lg f\text{Se}_2 < -13$  и  $\lg f\text{O}_2 < -2$ , при 200°C  $\lg f\text{S}_2 = -16.5\dots-10.5$ ,  $\lg f\text{Se}_2 < -18$  и  $\lg f\text{O}_2 < -36$ . На поздних стадиях появляются Se-содержащие минералы: Se-акантит, науманнит, клаусталит, ютенбогардтит-фишессерит. При 100°C Se-содержащий акантит  $\text{Ag}_2\text{S}$ – $\text{Ag}_{1.94}\text{S}_{0.52}\text{Se}_{0.54}$  образуется при  $\lg f\text{S}_2 = -21\dots-16$ ,  $\lg f\text{Se}_2 = -28\dots-22$  и  $\lg f\text{O}_2 < -48$ . Поле устойчивости

науманнита ( $\text{Ag}_{1.94}\text{S}_{0.33}\text{Se}_{0.73}$ – $\text{Ag}_2\text{Se}$ ) совместно с клаусталитом при 100°C ограничено интервалами  $\lg f\text{S}_2 = -25\dots-16$ ,  $\lg f\text{Se}_2 = -26.5\dots-21$  и  $\lg f\text{O}_2 < -48$ . Минералы ряда ютенбогардтит-фишессерит при 100°C устойчивы при  $\lg f\text{S}_2 = -25\dots-14$ ,  $\lg f\text{Se}_2 < -14$  и  $\lg f\text{O}_2 < -48$  (Kolova et al., 2021).

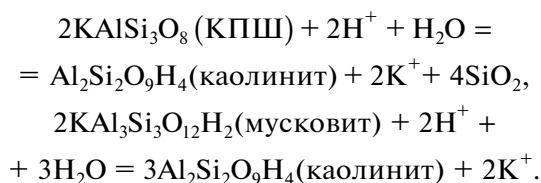
#### Месторождение Пепенвеем

На месторождении Пепенвеем на ранних стадиях формируется ассоциация пирита с арсенопиритом и сульфидами полиметаллов, что позволяет оценить предельные значения фугитивности летучих при 200°C:  $\lg f\text{S}_2 = -17\dots-10$ ,  $\lg f\text{Se}_2 < -18$ ,  $\lg f\text{O}_2 < -36$ . Халькогениды серебра совместно с самородным золотом и сульфосолями серебра появляются на заключительной стадии минералообразования. Поле устойчивости для данной ассоциации при 100°C ограничено интервалами  $\lg f\text{S}_2 = -21\dots-15$ ,  $\lg f\text{Se}_2 < -21$ ,  $\lg f\text{O}_2 < -48$  (Беляева и др., 2022).

#### Кислотность-щелочность (pH)

Кислотность-щелочность рудообразующих растворов (табл. 1) была оценена на основе типа метасоматических преобразований рудовмещающих пород и присутствия минералов-индикаторов pH в продуктивных ассоциациях.

На фиг. 8 представлена схема метасоматических изменений пород для участка Тихий, включающих зоны околожильных изменений (каолинит-гидрослюда-кварцевая, гидрослюда-серицит-кварцевая, кварц-серицитовая) и площадные пропилиты (от низко- до высокотемпературных). pH растворов, характерные для зон пропилитизации, варьируют в интервале 5.0–7.5, а для аргиллизитов – от 2 до 5 (Жариков, Русинов, 1998). Диапазон pH для каолинит-содержащих аргиллизитов можно оценить по реакциям замещения калиевого полевого шпата (КПШ) и мусковита каолинитом:



В соответствии с этими реакциями замещение мусковита каолинитом при температурах 100–200°C происходит в более кислотных условиях (pH = 2.80–2.17) по сравнению с замещением калиевого полевого шпата (pH = 3.84–3.38). Таким образом, показатель pH гидротермального раствора в близповерхностных условиях мог достигать от 2.17 до 3.84. Для месторождений Роговик, Джульетта, Валунистое, Коррида и Пепенвеем



Фиг. 8. Метасоматическая колонка участка Тихий.

кислотность-щелочность растворов изменяется от слабощелочных и нейтральных на ранних стадиях до кислых и сильноокислых на поздних.

На месторождении Лунное, помимо пропилитов и аргиллизитов, вблизи рудных тел проявлены низкотемпературные березиты раннего этапа и кварц-родохрозит-родонитовые метасоматиты позднего этапа минералообразования. Согласно данным из (Жариков, Русинов, 1998), березиты образуются в диапазоне pH от 2.8 до 5.7. Границы устойчивости родонита Mn-содержащих метасоматитов контролируются pH от 6.7 до 10.2, а родохрозита – pH от 5 до 12 (Салихов и др., 2011). Таким образом, метасоматические преобразования, которые связаны с рудной минерализацией, на месторождении Лунное свидетельствуют об участии кислых-близнейтральных растворов на первом этапе минералообразования и близнейтральных-щелочных растворов на втором этапе.

Эпитермальные месторождения IS- и HS-типа локализируются преимущественно в породах андезитового и риолитового состава, но образуются на больших глубинах, чем месторождения LS-типа. Рудообразующие растворы представляют собой кислые остывающие флюиды, имеющие магматическую природу (Richards, 2013). Минералообразование происходит из среднеконцентрированных растворов с содержанием солей <25 мас.% экв.-NaCl при температурах 150–360°C и давлении <400 бар,

во флюиде важную роль играет сера в окисленном состоянии ( $SO_4^{2-}$ ).

Как показывают многочисленные исследования (табл. 6), в рудах эпитермальных месторождений переходного (IS) и кислотно-сульфатного (HS) типа халькогениды серебра проявляются на завершающих стадиях минералообразования, среди них наиболее развиты теллуриды и сульфотеллуриды, а селениды имеют подчиненное количество.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Состав акантита и науманнита, их взаимоотношения, минералы в ассоциации с ними отражают физико-химические особенности среды рудообразования –  $T$ ,  $P$ , фугитивности серы, селена, кислорода, pH и состав гидротерм. На эпитермальных месторождениях Роговик, Лунное, Джульетта, Валунистое, Коррида и Пепенвем сульфоселениды серебра акантитового и науманнитового твердых растворов наиболее часто встречаются в виде мономинеральных микровключений в пирите, самородном золоте, аргиродите, а также образуют прожилки и трещины заполнения в зернах или межзерновом пространстве рудных минералов (халькопирита, сфалерита, галенита и др.). Иногда акантит формирует каймы по науманниту или находится в сростании с

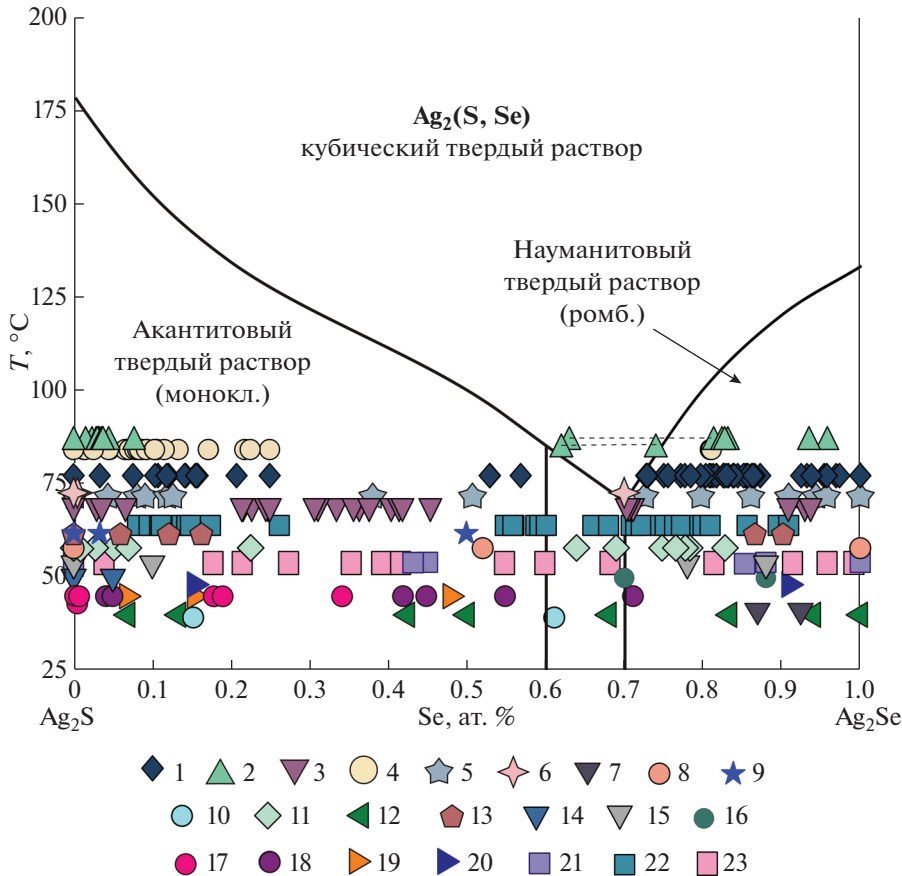


Таблица 6. Физико-химические параметры образования продуктивных стадий, состав халькогенидов серебра и другие характеристики эпитермальных месторождений

Место-рождения	Ассоциация	Составы халькогенидов серебра (примеси, мас. %)	Вмещающие породы [метасоматические изменения]	Растворы		Лит-ра
				T, °C; (p, бар)	мас. % NaCl-экв. {Me}; [г.]	
Дукат	Pu + Nau + Ag + Au + Pyg + Sph + Aca + Tnt-Ttr	Адуляр-серпигитовый (low sulphidation, LS, низкосульфидизированный) тип Nau: Ag <sub>1.6-2.3</sub> Se <sub>0.81-0.95</sub> S <sub>0.19-0.05</sub>	Риолиты, риодациты и их туфы [пропилиты]	100–350; (45–175); кипение	0.4–7.6 {Mg, Na}	Шило и др., 1992; Прокофьев, 2000; Стружков, 2003
Энгтери	Qz + Ttr + Nau + AcaSe + Aca + Py + Sp + GrnSe	Nau: Ag <sub>2</sub> Se(Cu 0.01, Te 0.02) AcaSe: Ag <sub>1.95</sub> S <sub>0.48</sub> Se <sub>0.52</sub> (Te 0.14) Ac: Ag <sub>2</sub> S(Cu 0.09, Te 0.20)	Туфопесчаники и алевролиты, андезиты, дациты, риолиты [пропилиты, аргиллизиты]	125–255; (150)	5.7–12.7	Обушков и др., 2010
Улахан	Qz + Chl + Ep + Py + Gn + Sp + Ccp + Cv + Aca-I + Au + Ag + Pb-Bi-сульфосоли Lim + Pyl + Ang + Au + Aca-II + Uyt	Aca-I: Ag <sub>1.8-2</sub> S <sub>0.97-0.5</sub> Se <sub>0.03-0.5</sub> Uyt: Ag <sub>3.9</sub> Au <sub>0.6</sub> S <sub>1.5</sub> (Se <sub>0.1</sub> , Te < 0.2) Hes: Ag <sub>2</sub> Te(Cu 0.64)	Андезиты и их туфы с про-слоями алевропесчаников, андезидациты	200–400		Савва, Пальянова, 2007; Скобелева, Савва, 2009
Двойное	Qz + Kfs + Aca + Gn + Tnt-Ttr + Au + Hes			25		
Ольча, Россия	Qz + Cal + Ad + Au + Ag + Mck + Ccp + Py + Nau + Aca* Aca + Tnt-Ttr + Cv	Nau: Ag <sub>2</sub> Se <sub>0.76-0.70</sub> S <sub>0.14-0.24</sub> Te <sub>0.1-0.06</sub> Aca-I: Ag <sub>1.6-2.3</sub> S <sub>0.97-0.78</sub> Se <sub>0.03-0.22</sub> Aca II: Ag <sub>2</sub> S	Андезиты, их туфы и лавобрекчи [пропилиты, зоны калишагизации]	130–325	0.5–5.86 {Na, K, Ca, Mg} [CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S, CH <sub>4</sub> ]	Николаев и др., 2013; Волков и др., 2018
Кубака, Россия	Qz + Ad + Py + Sp + Ag + Au + Cal + Aca* + Nau + GrnSe + SphSe	Nau: Ag <sub>1.8-2.1</sub> Se <sub>0.64-0.97</sub> S <sub>0.36-0.03</sub> Ac: Ag <sub>1.9-2.2</sub> S <sub>0.94-0.74</sub> Se <sub>0.06-0.26</sub> Aca*: Ag <sub>2</sub> S <sub>1-0.9</sub> Se <sub>0-0.1</sub> Nau: Ag <sub>2</sub> Se <sub>0.78-0.88</sub> S <sub>0.22-0.12</sub>	Туфы андезитов, риолиты	90–306; (60–90)	0–6.3; {Na, K}; [CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> ]	Савва, Шахтыров, 2011; Волков и др., 2013; Савва, 2018
Асачинское, Россия	Qz + Ad + Ser + Py + Au <sup>0</sup> + Nau + Aca* + Agy + Plb + /- Cal + Rds		Андезибазальты	130–190; (–)	{Ca, Mg, K, Na}	Шило и др., 1992; Савва и др., 2007; Савва, 2018
Хишикари, Япония	Qz + Ad + Py + Ccp + Sp + Gn + Au + Pyg + Nau + Ttr + May ± Hes + Fis + Cd-селениды + Нем	Nau: Ag <sub>2.3</sub> Se <sub>0.70-0.88</sub> S <sub>0.30-0.12</sub>	Дациты, трахидациты, риолиты [пропилиты, Qtz-Ad-Ser, аргиллизиты]	160–190; (< 110)	3.3–9.2; {Na, K, Ca, Mg, Fe}; [CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> , CO, CH <sub>4</sub> ]	Takahashi et al., 2007; Боровиков и др., 2009
Понткор, Индонезия	Pu + El + Aca* + Plb + Sp + Gn + Ccp	Aca: Ag <sub>2-1.9</sub> S <sub>0.99-0.66</sub> Se <sub>0.01-0.34</sub>	Сланцы, песчаники, андезиты [пропилиты]	91–233; (–)	–;  –; {–}	Izawa et al., 1990; Shikazono et al., 1990
			Игнимбриты	170–220; (–)	0.2–1.8;  –; {–}	Milesi et al., 1999; Warmada et al., 2003

Таблица 6. Продолжение

Место-рождения	Ассоциация	Составы халькогенидов серебра (примеси, мас. %)	Вмещающие породы [метасоматические изменения]	Растворы		Лит-ра
				T, °C; (p, бар)	мас. % NaCl-экв. {Me}; [г.]	
Брокен Хиллс, Новая Зеландия	Qz + Ad + Py + Sp + Gn + Au + Pvk + Uyt + Aca* + Nau	<b>Ac:</b> Ag <sub>1,8</sub> S <sub>0,97–0,44</sub> Se <sub>0,03–0,56</sub> <b>Nau:</b> Ag <sub>2,2</sub> Se <sub>0,79</sub> S <sub>0,21</sub>	Риолиты	186–249; (–)	0–1.8; [–]; {–}	Moore, 1979; Cocker et al., 2013
Силвер Сити, США	Qz + Ad + Au + Ccp + Py + Gn + Sp + Nau + Aca + / – Ag + Fis + Prs	<b>Ac:</b> Ag <sub>2</sub> S <sub>1,0–0,55</sub> Se <sub>0–0,45</sub> <b>Nau:</b> Ag <sub>2</sub> Se <sub>0,88–1</sub> S <sub>0,12–0</sub>	Гранитоиды	160–285; (<100)	0.5–1; [–]; {–}	Petruk et al., 1974; Aseto, 2012
Гуанахуато, Мексика	Py + Ccp + Sp + Gn + Aca* + / – (Prs-Pyg + Plb + Au)	<b>Ac:</b> Ag <sub>2</sub> S <sub>0,96–0,45</sub> Se <sub>0,04–0,55</sub>	Дациандезиты, трахидандезиты, риолиты	135–350; (–)	0–3.9; {–}; [CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S, N <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> ]	Petruk et al., 1974; Вассало-Моралес и др., 1982; Mango et al., 2013
Кремница, Словакия	Au + Ag + Aca + Tr <sub>Ag</sub> + Py + Gn + Sp + Ccp + Qz + Dol Cls-Gn + May + Prs-Pyg + Plb-Tr + Au + Aca Uyt + Au + May + Tr	<b>Аса-I:</b> Ag <sub>2,14–2,05</sub> S <sub>0,45–0,40</sub> Se <sub>0,55–0,60</sub> <b>Аса-II:</b> Ag <sub>1,87–1,72</sub> S <sub>0,92–0,74</sub> Se <sub>0,08–0,26</sub> <b>Nau:</b> Ag <sub>2,08–1,98</sub> S <sub>0,71–0,91</sub> S <sub>0,29–0,09</sub> <b>Uyt:</b> Ag <sub>3,24–3,30</sub> Au <sub>0,73–0,80</sub> S <sub>1,83–1,96</sub> Se <sub>0,06–0,08</sub>	Amf-Vt андезиты [пропилиты, аргиллизиты, адуляризация]	270 – 140	[–]; {–}	Елень и др., 2007; Števketo et al., 2018
<b>Кислотно-сульфатный (high sulphidation, HS, высокосульфидизированный) тип</b>						
Аган	Qz + Pyt + Aca-I + Jrs + Fb + Sp	<b>Аса-I:</b> Ag <sub>2</sub> S (Fe 1.7)	Туфы и лавы андезитов, анде-зидацитов, риолитов, игним-брииты, алевролиты, песчаники [Alu-Qz метасоматиты, аргиллизиты, пропилиты]	88 – 184	0.18–2.57 {Na, Fe}	Волков и др., 2015
	Qz + Au + Aca-II + Sph + Cag	<b>Аса-II:</b> Ag <sub>1,8</sub> S <sub>0,95</sub> Se <sub>0,05</sub> (Fe 1.3)				
	Qz + Au + Aca-III + Uyt	<b>Аса-III:</b> Ag <sub>2</sub> S <b>Uyt:</b> Ag <sub>3,03</sub> Au <sub>1,04</sub> S <sub>1,93</sub>				
Купол	Py + Gn + Sp + Au + Nau + Aca* + Uyt <sub>Se</sub> + Plb <sub>Se</sub> + Tnt-Tr + Cc + Pyg <sub>Se</sub> + Sph <sub>Se</sub>	<b>Аса*:</b> Ag <sub>2</sub> S <sub>0,94–0,88</sub> Se <sub>0,06–0,12</sub> <b>Nau:</b> Ag <sub>1,83</sub> Se <sub>0,87–0,90</sub> S <sub>0,13–0,10</sub> <b>Uyt<sub>Se</sub>:</b> Ag <sub>2,8–3,1</sub> Au <sub>0,8–1</sub> S <sub>1,7–2,1</sub> Se <sub>0,1–0,4</sub> <b>Fis:</b> Ag <sub>3,8</sub> Au <sub>0,5</sub> Se <sub>1,4</sub> S <sub>0,3</sub>	Андезиты, андезибазальты, туфы [Vt- и Alu-метасоматиты, аргиллизиты]	211–276; (150–15); кипение	0.5–3.2 {Na, Mg}; [CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> ]	Савва и др., 2012а,б; Кемкин, Горчаков, 2012; Волков и др., 2012; Thomson et al., 2022
<b>Переходный (intermediate sulphidation, IS, среднесульфидизированный) тип</b>						
Сентябрьское	Qz + Cal + Dol + Gn + Aca + Hes + Alt + Ptz + Au	<b>Hes:</b> Ag <sub>2</sub> Te (Au 3.3, Hg 1.2, Sb 0.3) <b>Ptz:</b> Ag <sub>3</sub> AuTe <sub>2</sub> (Hg 0.7, Sb 0.3)	Андезиты, андезибазальты, туфы риолитов, лавобрекчии [пропилиты, Qz-Se метасоматиты, аргиллизиты]	160–349; (250–380) кипение	0.7 – 6.7 {Na, K, Ca, Mg} [CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , N <sub>2</sub> ]	Николаев и др., 2013; Савва и др., 2016



**Фиг. 9.** Фазовая диаграмма системы  $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Ag}_2\text{Se}$  по данным (Pingitore et al., 1993), дополненная составами природных сульфоселенидов серебра. Месторождения: 1 – Роговик, 2 – Лунное, 3 – Джульетта, 4 – Валунистое, 5 – Коррида, 6 – Пепенвеем, 7 – Дукаг (Шило и др., 1992), 8 – Энгтери (Обушков и др., 2010), 9 – Улахан (Савва, Пальянова, 2007), 10 – Альфа (Некрасов, 1997), 11 – Ольча (Савва, Шахтыров, 2011; Савва, 2018), 12 – Кубака (Сахарова и др., 1993; Степанов, Шишакова, 1994), 13 – Купол (Савва и др., 2012), 14 – Аган (Волков и др., 2015), 15 – Асачинское, Россия (Takahashi et al., 2007), 16 – Хишикари, Япония (Izawa et al., 1990; Shikazono et al., 1990), 17 – Понгкор, Индонезия (Warmada et al., 2003), 18 – Брокен Хилз, Новая Зеландия (Cocker et al., 2013), 19 – Гуанохуато, Мексика (Petruk et al., 1974; Вассало-Моралес и др. 1982;), 20 – Дон Сихто, Аргентина (Mugas-Lobos et al., 2011), 21 – Силвер Сити, США (Petruk et al., 1974), 22 – Кремница, Словакия (Елень и др., 2007; Števkó et al., 2018), 23 – Конгсберг, Норвегия (Kullerud et al., 2018).

ним. Выявлено 1 (Пепенвеем) или 2 (Роговик, Джульетта, Коррида) или 3 генерации акантита (Лунное, Валунистое) и 1 (Лунное, Джульетта, Валунистое, Коррида, Пепенвеем) и 2 (Роговик) генерации науманнита, характеризующихся 2–4 продуктивными стадиями. Вариации состава этих халькогенидов серебра охватывают почти весь диапазон между  $\text{Ag}_2\text{S}$  и  $\text{Ag}_2\text{Se}$  (фиг. 4, 9). Эксперименты, проведенные в работе (Pingitore et al., 1993), показали, что температуры фазового перехода для низкотемпературных твердых растворов зависят от состава фаз ряда  $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Ag}_2\text{Se}$  и варьируют от 70 до 178°C. Наиболее низкая температура фазового перехода (около 90–70°C) установлена для фаз состава  $\text{Ag}_2\text{Se}_{0.6}\text{S}_{0.4}$  и  $\text{Ag}_2\text{Se}_{0.7}\text{S}_{0.3}$ . Отсутствие параморфоз высокотемпературных полиморфов по низкотемпературным свидетельствует о низких температурах отложения сульфоселенидов серебра на этих месторождениях.

На месторождении Роговик, Джульетта и Валунистое сростания двух сульфоселенидов серебра акантитового и науманнитового рядов являются разновозрастными, поскольку Se-акантит образует каймы замещения по S-науманниту (фиг. 2б, е). В рудах месторождения Лунное характер сростаний Se-акантита и S-науманнита свидетельствует об их одновременном образовании (фиг. 2г). Составы этих сульфоселенидов серебра близки к  $\text{Ag}_2\text{S}_{0.4}\text{Se}_{0.6}$  и  $\text{Ag}_2\text{Se}_{0.7}\text{S}_{0.3}$  соответственно (фиг. 9). Результаты исследования состава сульфоселенидов серебра акантита и науманнита в рудных образцах Конгсберг (Норвегия) (Kullerud et al., 2018) также показывают почти весь диапазон между  $\text{Ag}_2\text{S}$  и  $\text{Ag}_2\text{Se}$  и отсутствие локального максимума на агвиларитовом составе  $\text{Ag}_4\text{SSe}$  ( $=\text{Ag}_2\text{Se}_{0.5}\text{S}_{0.5}$ ).

Исследования природных сульфоселенидов серебра других объектов показывают, что в рудах некоторых месторождений – Ольча (Савва, Шахтыров, 2011), Альфа (Некрасов, 1997), Кубака (Савва, 2018) (Россия), Кремница (Словакия) (Števko et al., 2018), Конгсберг (Норвегия) (Kullerud et al., 2018) (табл. 6, фиг. 9) установлены составы, лежащие в интервале  $Ag_2S_{0.4}Se_{0.6}$ – $Ag_2Se_{0.7}S_{0.3}$ . Вероятно, это можно объяснить тем, что сульфоселениды серебра, попавшие в данную область, представляют собой метастабильную кубическую высокотемпературную фазу твердого раствора, либо это смесь двух микроскопических фаз, образующаяся при распаде однородной кубической фазы вышеуказанного состава при остывании системы ниже  $90^\circ C$  (согласно температурам фазовых переходов).

Приведенные выше данные подтверждают наличие несмесимости на диаграмме  $Ag_2S$ – $Ag_2Se$  в этой области составов при температурах ниже  $90^\circ C$  (Pingitore et al., 1993). К акантитовому твердому раствору следует относить интервал составов  $Ag_2S$ – $Ag_2S_{0.4}Se_{0.6}$  (моноклинная система, пространственная группа  $P2_1/c$ ), а к науманнитовому  $Ag_2Se$ – $Ag_2Se_{0.7}S_{0.3}$  (ромбическая система, пространственная группа  $P2_12_12_1$ ) (Bindi, Pingitore, 2013).

Другие халькогениды серебра – ютенбогаардит, петровскаит – были также установлены в рудах месторождений Джульетта (уч. Тихий), Валунистое (уч. Горный) и Коррида, где они встречаются в виде округлых каплевидных включений в пирите и кварце или тонких кайм и прожилков в электруме. Особенностью Au–Ag сульфидов (и сульфоселенидов серебра) в рудах месторождения Джульетта является отсутствие сростаний с самородным золотом, в отличие от месторождений Валунистое, Коррида или других Au–Ag эпитеpmальных месторождений, таких как Улахан, Юное, Аган, Купол, Крутое (Россия), Кремница, Голдруша (Словакия) (Савва, Пальянова, 2007; Пальянова, Савва, 2009; Савва и др., 2010, 2012; Волков и др., 2015; Števko et al., 2018; Majzlan, 2009), где были установлены акантит, ютенбогаардит и(или) петровскаит в сростании с самородным золотом или в виде характерных кайм по самородному золоту разной пробыности.

Как показали проведенные исследования, составы ютенбогаардита и петровскаита не отвечают идеальной стехиометрии, что свидетельствует либо о наличии фазовых смесей ( $Ag_2S + Ag_3AuS_2$ ,  $AgAuS + Ag_3AuS_2$ ), либо о существовании твердых растворов  $Ag_{2-x}Au_xS$  (Пальянова и др., 2011; Таусон и др., 2018). Кроме того, в составе ютенбогаардита и петровскаита отмечаются примеси селена (<3.6 мас. % и <2.3 мас. % соответственно). Наиболее высокие содержания селена в ютенбо-

гаардтите установлены на месторождении Валунистое (уч. Горный).

Те-содержащие халькогениды серебра в рудах исследуемых месторождений редки. Нами были обнаружены петцит (Джульетта, уч. Тихий) и кервеллит (месторождение Лунное и Валунистое, уч. Горный), кроме того установлены примеси Те в сульфоселенидах серебра науманнитового ряда Роговика и Джульетты (уч. Тихий). На месторождении Роговик Кравцова (с соавторами (2015) в Au–Ag–полиметаллических рудах был описан гессит. На месторождении Валунистое (зоны Главная и Новая) предшественниками (Брызгалов, Кривицкая, 1998; Волков и др., 2020) установлены гессит, минералы системы Ag–S–Se–Te, Ag–Bi–Te–S и Ag–Pb–Te–S.

Среди месторождений золото-серебряной эпитеpmальной формации в зависимости от состава продуктивных парагенезисов различают большое разнообразие минеральных типов (Бортников и др., 2022). Для месторождения Валунистое установлен золото-серебро-сульфосолюно-полиметаллический (Волков и др., 2020) или золото-серебро-акантитовый тип (Бортников и др., 2022). Месторождение Коррида – типичный представитель золото-серебро-селенидного типа. Для него характерна рудная минерализация с большим количеством селенидов серебра, сопровождаемая минералами Ag–Cl–Br (хлораргирит, бромаргирит) (Kolova et al., 2021). Для Пепенвеема выявлен золото-серебро-селенидно-сульфосолюный минеральный тип, поскольку широкое распространение имеют прустит, пираргирит, минералы пирсеит-полибазитового ряда и другие сульфосоли (Беляева и др., 2022). Для Au–Ag–Se минерализации Джульетты наряду с сульфидами и селенидами серебра и золота типично присутствие фрейбергита, аргентотетраэдрита-теннатита, селенополибазита-селеностефанита, что соответствует золото-серебро-селенидно-блеклорудному минеральному типу (Пальянова и др., 2016). Месторождение Лунное является представителем месторождений золото-серебряного геохимического типа по классификации Константинова (1984) (Рыженко и др., 2000), и характеризуется золото-серебро-селенидно-сульфосолюно-полиметаллическим минеральным типом. Месторождение Роговик ранее относили к золото-акантитовому типу (Кузнецов и др., 1992). Дальнейшие исследования более глубоких горизонтов Роговика выявили участки совмещения разновозрастных золото-серебряной и серебро-полиметаллической минерализации, на которых сформировались “полиформационные” руды, обогащенные Au, Ag и Se (Кравцова и др., 2015), которые следует отнести к золото-серебро-селенидно-акантит-полиметаллическому минеральному типу. Минеральные типы золото-серебряных эпитеpmальных месторождений – важный источник информации о

химическом составе минералообразующих флюидов и участии Se, Te, As, Sb, Cu, Pb, Zn в процессах рудоотложения золота и серебра.

На изученных эпитеpmальных объектах можно выделить общую последовательность смены минеральных парагенезисов: сульфиды (пирит, арсенопирит, марказит, сфалерит, халькопирит, галенит, Se-акантит), самородное золото → селениды, сульфоселениды, сульфосоли серебра, блеклые руды → сульфиды (акантит, ковеллин, халькозин), оксиды (платнерит), сульфаты (англезит). Установленные взаимоотношения сульфоселенидов серебра акантитового и науманнитового рядов на этих месторождениях свидетельствуют о единой последовательности их образования: S-науманнит и Se-содержащие минералы (Se-галенит, Se-стефанит) характерны для ранних парагенезисов; они сменяются Se-акантитом или акантитом на более поздних низкотемпературных стадиях.

Признаки вскипания флюида установлены на многих эпитеpmальных месторождениях (Боровиков и др., 2009; Mango et al., 2013; Волков и др., 2019, 2020; Прокофьев и др., 2019), в том числе они выявлены и на месторождениях Роговик, Лунное, Джульетта, Коррида (Прокофьев и др., 2015; Zhuravkova et al., 2017; Kolova et al., 2021). Как показали результаты термодинамического моделирования рудообразующих процессов на примере Роговика (Zhuravkova et al., 2017), в условиях дегазации рудоносного флюида возможно образование электрума, науманнита и коллоида  $\text{SiO}_2$ .

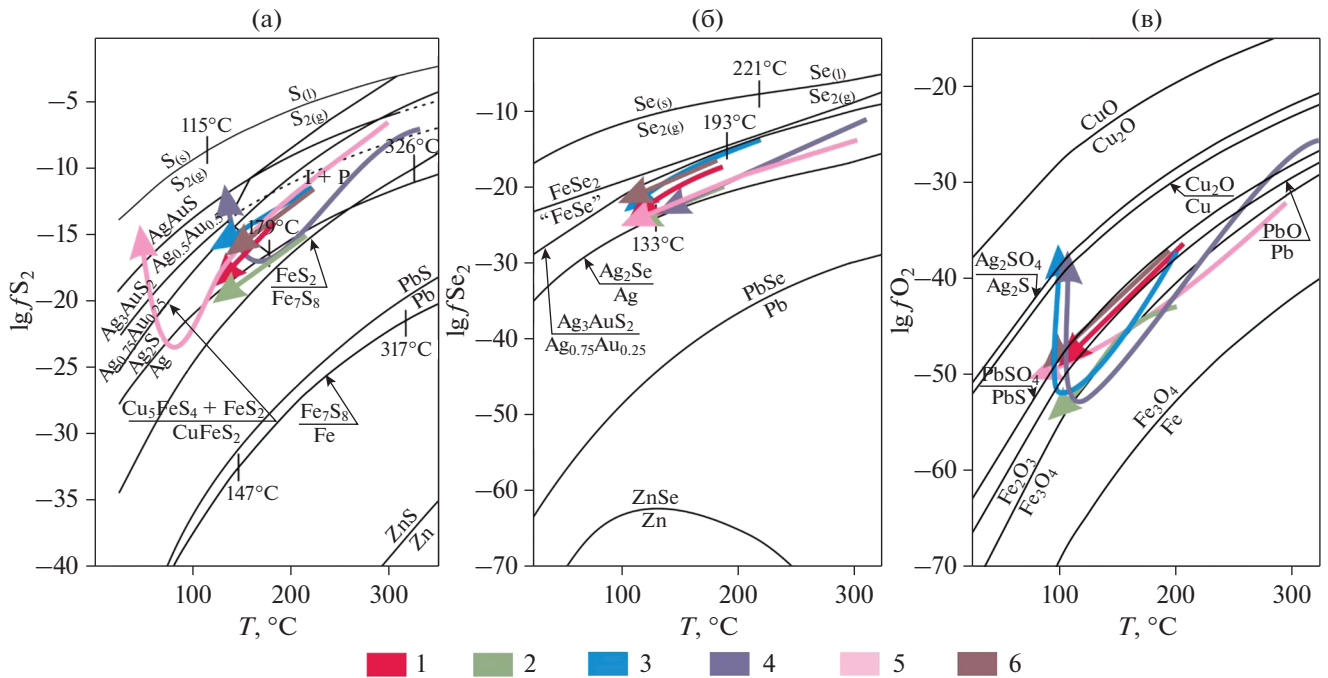
Тренды изменения фугитивностей серы, селена и кислорода в ходе отложения Se-содержащей минерализации на исследуемых месторождениях отображены на фиг. 10. Установлено, что образование Au–Ag–S–Se минерализации происходит на низкотемпературных стадиях на фоне снижения температуры и фугитивностей серы и селена в системе. Фугитивность кислорода изменяется от пирит-(магнетитового)-гематитового буфера при высоких температурах в область галенит-англезитового буфера при низких температурах. При этом, если рассматривать изменение показателей внутри каждой стадии (при  $T = \text{const}$ , 100 и 200°C), то смена параметров на более высокотемпературных стадиях имеет различный характер. На месторождениях Роговик и Валунистый фугитивность серы не изменяется, а на месторождениях Лунное и Джульетта отмечается ее рост. Фугитивности кислорода на месторождениях Лунное и Валунистое увеличиваются, а на Роговике и Джульетте остаются неизменными. На низкотемпературных стадиях отмечается увеличение фугитивностей серы и кислорода и уменьшение фугитивности селена, что выражается в замещении селенидов серебра сульфидами и появлением оксидов и сульфатов в процессе минералообразова-

ния. Для месторождений Валунистое, Джульетта и Коррида отмечается локальное повышение фугитивности серы и кислорода на заключительной стадии минералообразования, однако общий тренд изменения фугитивностей свидетельствует об их снижении.

В табл. 6 представлена характеристика некоторых эпитеpmальных месторождений ОЧВП, в рудах которых установлены халькогениды серебра. Сопоставление полученной нами информации по шести эпитеpmальным месторождениям с другими эпитеpmальными объектами ОЧВП свидетельствует о единых закономерностях распространения халькогенидов серебра. Халькогениды серебра находятся в ассоциации с сульфидами полиметаллов, сульфосолями серебра, блеклыми рудами и самородным золотом. Для большинства месторождений характерно несколько генераций акантита и последовательное “очищение” его состава от примесей селена. В целом минеральные ассоциации с халькогенидами серебра (табл. 6) подтверждают выделенные нами тренды изменения фугитивностей серы и селена (фиг. 10) в ходе рудоотложения. Однако на месторождениях Двойное и Сентябрьское отмечается последовательная смена ассоциаций с акантитом на теллуридную, содержащую гессит, алтаит, петцит. Подобранный переход может свидетельствовать об уменьшении фугитивностей серы и селена и увеличении фугитивности теллура в системе. Появление в рудах исследуемых объектов (Лунное, Валунистое, Джульетта) в ранних минеральных ассоциациях кервеллеита и петцита и широкое распространение сульфоселенидов серебра на поздних стадиях свидетельствует о снижении фугитивности теллура в ходе рудоотложения.

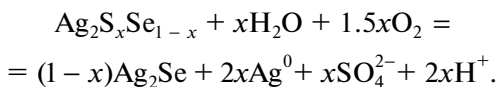
Поведение селена в природных процессах во многом определяется поведением серы, поскольку эти элементы являются геохимическими аналогами (Кривовичев, Депмайер, 2005). Разные формы нахождения этих халькогенов в водных растворах разной кислотности-щелочности при различных фугитивностях кислорода и разная устойчивость сульфидов, селенидов и сульфоселенидов серебра и других металлов (Fe, Cu, Pb, Zn) позволяют построить возможные физико-химические модели формирования особого типа Au–Ag минерализации с серой и селеном на эпитеpmальных месторождениях.

Эпитеpmальные месторождения образуются в два или несколько этапов, о чем свидетельствуют многочисленные метасоматические изменения пород различной геохимической спецификации, совмещение разновозрастных минерализаций. В результате чего происходит изменение физико-химических параметров рудообразующей среды, сопровождающееся растворением и перекристаллизацией рудного вещества. В ходе этих процес-



**Фиг. 10.** Тренды изменения фугитивностей серы (а), селена (б) и кислорода (в) при образовании халькогенидов серебра на исследуемых месторождениях: 1 – Роговик; 2 – Лунное; 3 – Джульетта (уч. Тихий); 4 – Валунистое (уч. Горный); 5 – Коррида; 6 – Пепенвеем.

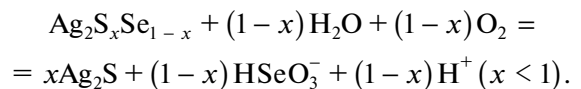
сов возможно образование сульфоселенидов серебра с различными вариациями содержаний селена. Куллеруд с соавторами (Kullerud et al., 2018) представили модель, которая объясняет изменение содержания Se в  $Ag_2(S,Se)$ . Согласно этой модели, в процессе десульфидизации в окислительных условиях сера из твердого раствора  $Ag_2(S,Se)$  окисляется и переходит в раствор в виде аниона  $SO_4^{2-}$ , в результате чего происходит образование самородного серебра. Этот процесс можно записать в виде реакции:



Удаление из системы частицы  $SO_4^{2-}$  приводит к стабилизации сульфоселенидов серебра науманнитового ряда, т.к. отношение коэффициентов активности  $aS^{2-}/aSe^{2-}$  в системе снижается. В результате протекания реакции зерна  $Ag_2(S,Se)$  постепенно оказываются заключенными в самородном серебре и тем самым изолированными от дальнейших реакций с флюидом. Самородное серебро в сростании с сульфоселенидами серебра – науманнитом и Se-акантитом – отмечалось в рудах Лунного (фиг. 2г).

В продолжение развития этого процесса одна из возможных реакций образования акантита без Se по сульфоселенидам серебра может быть пред-

ставлена как реакция окисления и растворения с переходом селена в растворенное состояние в форме  $HSeO_3^-$ :



Отношение S/Se в сульфоселенидах серебра зависит от температуры, отношения  $aSO_4^{2-}/aHSeO_3^-$ ,  $aH_2S$ ,  $HS^-/aHSe^-$ , а также pH и фугитивностей серы, селена и кислорода.

Возможно также образование самородной серы наряду с акантитом. Самородная сера присутствует с самородным золотом, акантитом, ютенбогардитом и фишессеритом в ярозитовых брекчиях в рудах месторождения Купол (Савва и др., 2012). Самородная сера содержит включения акантита, ковеллина, халькозина и других сульфидов в отложениях вулкана Эбеко (Shevko et al., 2018). Появление самородной серы – показатель слабокислых растворов при редокс-условиях, близких к  $H_2S/SO_4^{2-}$  (фиг. 5б).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Общей закономерностью в последовательности образования халькогенидов серебра в рудах месторождений Роговик, Джульетта, Лунное, Валунистое, Коррида и Пепенвеем, локализован-

ных в ОЧВП, является образование S-науманнита, Se-акантита и Se-содержащих минералов (Se-галенита, Se-стефанита) на низкотемпературных стадиях и появление акантита (без примесей) на поздних более низкотемпературных стадиях.

Вариации состава природных сульфоселенидов серебра охватывают почти весь диапазон между  $Ag_2S$  и  $Ag_2Se$ . Наличие сингенетических сростаний в природных образцах фаз состава  $Ag_2S_{0.4}Se_{0.6}$  и  $Ag_2Se_{0.7}S_{0.3}$  подтверждает существование двухфазной области на фазовой диаграмме  $Ag_2S-Ag_2Se$ . Фазу  $Ag_4SSe$  ( $Ag_2S_{0.5}Se_{0.5}$ ) (ранее называемую “агвиларит”) и фазы с более высокими содержаниями серы до  $Ag_2S_{0.4}Se_{0.6}$  не следует рассматривать как отдельный минеральный вид.

Образование Au–Ag–S–Se минерализации происходит на низкотемпературных стадиях с уменьшением температуры, фугитивности серы и селена в системе, а также с изменением соотношений  $aSO_4^{2-}/aHSeO_3^-$ ,  $aH_2S, HS^-/aHSe^-$  и pH. Фугитивность кислорода изменяется от пирит-(магнетитового)-гематитового буфера при высоких температурах до галенит-англезитового буфера при низких температурах.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят докторов геол.-мин.наук Р.Г. Кравцову (ИГХ СО РАН), Н.Е. Савву (СВКНИИ ДВО РАН) и Ю.А. Калинина (ИГМ СО РАН) за предоставленные для изучения коллекции аншлифов.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Министерства науки и высшего образования РФ № 13.1902.21.0018 “Фундаментальные проблемы развития минерально-сырьевой базы высокотехнологичной промышленности и энергетики России”.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Акинфиев Н.Н., Тагиров Б.Р. Влияние селена на перенос и осаждение серебра гидротермальными растворами: термодинамическое описание системы  $Ag-Se-S-Cl-O-H$  // Геология руд. месторождений. 2006. Т. 48. № 5. С. 460–472.

Бабкин П.В., Еремин Р.А., Тренина Т.И. Стефанит из золото-серебряного рудопроявления Северо-Востока СССР // ДАН СССР. 1969. Т. 186. № 4. С. 908–910.

Беляева Т.В. Условия образования халькогенидов серебра на эпitherмальных месторождениях северо-востока России. Дис. ... канд. геол.-мин. наук, 2022. 136 с. [https://www.nsu.ru/n/research/dissertation-committee/nsu/dissertatsii\\_11103/#3213938](https://www.nsu.ru/n/research/dissertation-committee/nsu/dissertatsii_11103/#3213938)

Беляева Т.В., Колова Е.Е., Савва Н.Е., Глухов А.Н., Пальянова Г.А., Бортников Н.С. Минеральный состав и физико-химические условия образования Au–Ag эпи-

термального месторождения Пепенвеем (Чукотка) // Геология и геофизика. 2022. Т. 63. № 3. С. 314–329.

Берман Ю.С. Дайки рудного участка Пепенвеем // Труды СВКНИИ. 1965. Вып. 12. С. 231–236.

Берман Ю.С., Казаринова Е.И. Первая находка агвиларита в СССР // Доклады АН СССР. 1968. Т. 183. № 6. С. 1406–1409.

Берман Ю.С., Найборodin В.И. Вторичные кварциты и золото-серебряное оруденение Пепенвеемского рудного поля // Рудоносность вулканогенных образований Северо-Востока Дальнего Востока. Магадан, СВКНИИ. 1967. С. 117–120.

Боровиков А.А., Лапухов А.С., Борисенко А.С., Сереткин Ю.В. Физико-химические условия формирования эпitherмального Асачинского Au–Ag месторождения (Южная Камчатка) // Геология и геофизика. 2009. Т. 50. № 8. С. 897–909.

Бортников Н.С., Волков А.В., Савва Н.Е., Прокофьев В.Ю., Колова Е.Е., Доломанова-Тополь А.А., Галямов А.Л., Мурашов К.Ю. Эпitherмальные Au–Ag–Se–Te месторождения Чукотки (арктическая зона России): металлогения, минеральные парагенезисы, флюидный режим // Геология и геофизика. 2022. Т. 63. № 4. С. 522–549.

Брызгалов И.А., Кривицкая Н.Н. Особенности состава минералов серебра системы  $Ag-Pb-Bi-Te-S$  месторождения Валунистое (Северо-Восток России) // Роль минералогии в развитии минерально-сырьевой базы благородных металлов и алмазов XXI века. М.: ИГЕМ РАН, 1998. С. 28–30.

Василенко В.П. Метасоматиты Пепенвеемского рудного поля // Геодинамика, магматизм и минерогения континентальных окраин севера Пацифики: матер. Всеросс. совещ., посвящ. 90-летию академика Н.А. Шило. Магадан, СВКНИИ ДВО РАН. 2003. Т. 3. С. 145–148.

Вассало-Моралес Л.Ф., Старостин В.И., Бородаев Ю.С. Структурно-петрофизический контроль на серебряно-золотом месторождении Гуанахуато в Мексике // Геология руд. месторождений. 1982. Т. 24. № 2. С. 20–28.

Вишневский А.В., Белогуб Е.В., Чарыкова М.В., Кривовичев В.Г., Блинов И.А. Термодинамика арсенатов, селенитов и сульфатов в зоне окисления сульфидных руд. XIV. Минералы селена в зоне окисления Юбилейного месторождения, Южный Урал // Записки РМО. 2017. Т. 146. № 3. С. 17–29.

Волков А.В., Гончаров В.И., Сидоров А.А. Месторождение золота и серебра Чукотки. М.: ИГЕМ РАН, 2006. 221 с.

Волков А.В., Колова Е.Е., Савва Н.Е., Сидоров А.А., Прокофьев В.Ю., Али А.А. Условия формирования богатых золото-серебряных руд эпitherмального месторождения Тихое (Северо-Восток России) // Геология руд. месторождений. 2016. Т. 58. № 5. С. 476–491.

Волков А.В., Прокофьев В.Ю., Винокуров С.Ф., Андреева О.В., Киселева Г.Д., Галямов А.Л., Мурашов К.Ю., Сидорова Н.В. Эпitherмальное Au–Ag месторождение Валунистое (Восточная Чукотка, Россия): геологическое строение, минералого-геохимические особенности и условия рудообразования // Геология руд. месторождений. 2020. Т. 62. № 2. С. 107–133.

Волков А.В., Прокофьев В.Ю., Савва Н.Е., Колова Е.Е., Сидоров А.А. Геохимические особенности рудообразу-

- ющего флюида палеозойского Au–Ag-эпитермального месторождения Ольча (северо-восток России) // ДАН. 2013. Т. 450. № 1. С. 71–75.
- Волков А.В., Прокофьев В.Ю., Савва Н.Е., Сидоров А.А., Бянкин М.А., Уютнов К.В., Колова Е.Е.* Рудообразование на Au–Ag эпитермальном месторождении Купол, по данным изучения флюидных включений (северо-восток России) // Геология руд. месторождений. 2012. Т. 54. № 4. С. 350–359.
- Волков А.В., Прокофьев В.Ю., Сидоров А.А., Винокуров С.Ф., Елманов А.А., Мурашов К.Ю., Сидорова Н.В.* Условия формирования Au–Ag эпитермальной минерализации Амгуэмо-Канчаланского вулканического поля (Восточная Чукотка) // Вулканология и сейсмология. 2019. № 5. С. 68–80.
- Волков А.В., Савва Н.Е., Колова Е.Е., Прокофьев В.Ю., Мурашов К.Ю.* Au–Ag эпитермальное месторождение Двойное (п-ов Чукотка, Россия) // Геология руд. месторождений. 2018. Т. 60. № 6. С. 590–609.
- Волков А.В., Савва Н.Е., Сидоров А.А., Колова Е.Е., Чижова И.А., Алексеев В.Ю.* Эпитермальное золото-серебряное месторождение Аган и перспективы выявления минерализации высокосульфидизированного типа на Северо-Востоке России // Геология руд. месторождений. 2015. Т. 57. № 1. С. 25–47.
- Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л.* Растворы, минералы, равновесия. М.: Мир. 1968. 368 с.
- Горячев Н.А., Волков А.В., Сидоров А.А., Гамянин Г.Н., Савва Н.Е., Округин В.М.* Au–Ag-оруденение вулканогенных поясов Северо-Востока Азии // Литосфера. 2010. № 3. С. 36–50.
- Григорьев Н.В., Стружков С.Ф.* Золото-серебряная формация, месторождение Лунный // Многофакторные прогнозно-поисковые модели месторождений золота и серебра Северо-Востока России. Москва, 1992. С. 45–53.
- Елень С., Коваленкер В.А., Габер М.* Парагенетические ассоциации минералов золота и серебра в рудах месторождений Банска Штьявница и Годруша (Западные Карпаты, Словакия): минералогия, вариации химического состава и условия образования // Роль минералогии в познании процессов рудообразования: Матер. годичной сессии МО РМО. М.: ИГЕМ РАН, 2007. С. 178–183.
- Ечмаева Е.А., Осадчий Е.Г.* Определение термодинамических свойств соединений в системах Ag–Au–Se и Ag–Au–Te ЭДС-методом // Геология руд. месторождений. 2009. Т. 51. № 3. С. 276–288.
- Жариков В.А., Русинов В.Л.* Метасоматизм и метасоматические породы. М.: Научный мир. 1998. 492 с.
- Журавкова Т.В., Пальянова Г.А., Калинин Ю.А., Горячев Н.А., Зинина В.Ю., Житова Л.М.* Физико-химические условия образования минеральных парагенезисов золота и серебра на месторождении Валунистое (Чукотка) // Геология и геофизика. 2019. Т. 60. № 11. С. 1565–1576.
- Кемкин И.И., Горчаков О.А.* Минеральный состав, текстурно-структурные особенности и стадийность минералообразования руд месторождения Купол // Проблемы геологии и освоения недр. 2012. С. 115–117.
- Кигаи И.Н.* Условия формирования метасоматитов и оруденения эпитермальных золото-серебряных месторождений // Геология руд. месторождений. 2020. Т. 62. № 5. С. 475–480.
- Кигаи И.Н., Тагиров Б.Р.* Эволюция кислотности рудообразующих флюидов, обусловленная гидролизом хлоридов // Петрология. 2010. Т. 18. № 3. С. 270–281.
- Константинов М.М.* Золоторудные месторождения России. М.: Акварель. 2010. 349 с.
- Корочкин Е.Н.* Оценка перспективности Кончалано-Амгуэмской лицензионной площади на участках Горный и Огненный // Новые идеи в науках о Земле: X Междунар. конф. М.: Экстра-Принт, 2011. Т. 1. 208 с.
- Кравцова Р.Г.* Геохимия и условия формирования золото-серебряных рудообразующих систем Северного Приохотья // Новосибирск, Академ. изд-во “Гео” 2010. 292 с.
- Кравцова Р.Г., Макшаков А.С.* Оценка уровня эрозийного среза эпитермального месторождения Роговик по геохимическим данным (Северо-Восток России) // Геология руд. месторождений. 2016. Т. 58. № 6. С. 544–558.
- Кравцова Р.Г., Макшаков А.С., Павлова Л.А.* Минеральный и геохимический состав, закономерности распределения и особенности формирования рудной минерализации золото-серебряного месторождения Роговик (Северо-Восток России) // Геология и геофизика. 2015. Т. 56. № 10. С. 1739–1759.
- Кравцова Р.Г., Макшаков А.С., Тарасова Ю.И., Куликова З.И.* Минералого-геохимические особенности вмещающих пород и руд золотосеребряного месторождения “Роговик” (Северо-Восток России) // Изв. СО. Секция наук о Земле РАЕН. Геология, поиски и разведка рудных месторождений. 2012. Т. 2. № 41. С. 11–22.
- Кривовичев В. Г., Деммайер В.* Селениты и селенаты: системы Se–S–H<sub>2</sub>O, Pb–Se–S–H<sub>2</sub>O, U–Se–H<sub>2</sub>O и U–Se–I–H<sub>2</sub>O – термодинамический анализ и геологические приложения // Записки РМО. 2005. Т. 134. № 4. С. 1–14.
- Кривовичев В.Г., Чарыкова М.В., Яковенко О.С., Деммайер В.* Термодинамика арсенатов, селенитов и сульфатов в зоне окисления сульфидных руд. IV. Диаграммы Eh–pH для систем Me–Se–H<sub>2</sub>O (Me=Co, Ni, Fe, Cu, Zn, Pb) при 25 °C // Записки РМО. 2010. Ч.СXXXIX. № 4. Р. 1–15.
- Кузнецов В.М., Ливач А.Э.* Строение и металлогеническое районирование Балыгычано-Сугойского прогиба // Проблемы металлогении рудных районов Северо-Востока России. Магадан, СВКНИИ ДВО РАН. 2005. С. 156–176.
- Кузнецов В.М., Пальмская З.А., Пузырев В.П., Пчелинцева Р.З., Степанов В.А., Щитова В.И.* Золото-серебряное оруденение в криптовулканической структуре // Колыма. 1992. № 3. С. 5–8.
- Лавров О.Б., Кулешевич Л.В.* Минералогия руд и околорудных метасоматитов месторождения Воронов Бор, Карелия // Матер. Всеросс. конф. Петрозаводск, 2009. С. 153–157.
- Макшаков А.С., Кравцова Р.Г., Горячев Н.А., Пальянова Г.А., Павлова Л.А.* Первая находка высокортутистого серебра в рудах золото-серебряного месторождения Роговик (Северо-Восток России) // ДАН. 2017. Т. 476. № 3. С. 327–331.



- Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических веществ. М.: Атомиздат, 1971. 239 с.
- Некрасов И.Я. Особенности золото-серебряного месторождения Альфа в хребте Улахан-Сис (бассейн реки Яны) // ДАН. 1997. Т. 353. № 1. С. 97–99.
- Николаев Ю.Н., Бакшеев И.А., Прокофьев В.Ю., Нагорная Е.В., Марущенко Л.И., Сидорина Ю.Н., Читалин А.Ф., Калько И.А. Au–Ag минерализация порфирово-эпитермальных систем Баимской зоны (Западная Чукотка, Россия) // Геология руд. месторождений. 2016. Т. 58. № 4. С. 319–345.
- Николаев Ю.Н., Прокофьев В.Ю., Анлеталин А.В., Власов Е.А., Бакиев 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.
- Новоселов К.А., Котляров В.А., Белогуб Е.В. Сульфоселенид серебра из руд Валунистого золото-серебряного месторождения (Чукотка) // Записки РМО. 2009. № 6. С. 56–61.
- Обушков А.В., Стружков С.Ф., Наталенко М.В., Рыжов О.Б., Кряжев С.Г., Радченко Ю.И. Геологическое строение и минералогия руд скрытого золото-серебряного месторождения Энгтери (Магаданская область) // Геология руд. месторождений. 2010. Т. 52. № 6. С. 512–533.
- Пальянова Г.А. Физико-химические особенности поведения золота и серебра в процессах гидротермального рудообразования. Новосибирск: изд-во СО РАН, 2008. 221 с.
- Пальянова Г.А., Кох К.А., Серёткин Ю.В. Образование сульфидов золота и серебра в системе Au–Ag–S // Геология и геофизика. 2011. Т. 52. № 4. С. 568–576.
- Пальянова Г.А., Кравцова Р.Г., Журавкова Т.В. Твердые растворы  $Ag_2(S,Se)$  в рудах золотосеребряного месторождения Роговик (северо-восток России) // Геология и геофизика. 2015. Т. 56. № 12. С. 2198–2211.
- 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. 1488–1510.
- Плотинская О.Ю., Коваленкер В.А. Минералы системы Au–Ag–X, где X=S, Se, Te в эпитермальных обстановках как индикаторы условий минералообразования // Доклады Московского отделения РМО. 2008. <http://www.minsoc.ru/E2-2008-1-0>
- Прокофьев В.Ю. Геохимические особенности рудообразующих флюидов гидротермальных месторождений золота различных генетических типов (по данным исследования флюидных включений). Новосибирск: Наука, 2000. 192 с.
- Прокофьев В.Ю., Али А.А., Волков А.В., Савва Н.Е., Колова Е.Е., Сидоров А.А. Геохимические особенности рудообразующего флюида эпитермального Au–Ag месторождения Джульетта (Северо-Восток России) // ДАН. 2015. Т. 460. № 3. С. 329–333.
- Русанов Р.В., Янникова Ю.Ю., Янникова Л.Ю. Платиноносность Au–Ag формации на примере месторождения Валунистое (Чукотский автономный округ) // Вестник ВГУ. Серия Геология. 2019. № 4. С. 71–78.
- Рыжов О.Б., Стружков С.Ф., Аристов В.В., Двуреченская С.С., Остапенко Л.А., Сандомирская С.М., Зайцев В.И., Корж В.Д. Золото-серебряное месторождение Лунный (северо-восток России): геологическое строение и минеральный состав руд // Геология руд. месторождений. 2000. Т. 42. № 4. С. 309–328.
- Савва Н.Е. Минералогия серебра Северо-Востока России / науч. ред. А.А. Сидоров. Сев.-Вост. комплекс. НИИ ДВО РАН. М.: Изд-во Триумф, 2018. 544 с. (Тр. СВКНИИ ДВО РАН; вып. 78).
- Савва Н.Е., Волков А.В., Сидоров А.А. Особенности рудообразования на эпитермальном Au–Ag месторождении Кубака (Северо-Восток России) // ДАН. 2007. Т. 417. № 1. С. 79–83.
- Савва Н.Е., Колова Е.Е., Фомина М.И., Курашко В.В., Волков А.В. Золото-полиметаллическое оруденение в эксплозивных брекчиях: минероло-генетические аспекты (месторождение Сентябрьское СВ, Чукотка) // Вестник СВНЦ ДВО РАН. 2016. № 1. С. 16–36.
- Савва Н.Е., Пальянова Г.А. Генезис сульфидов золота и серебра на месторождении Улахан // Геология и геофизика. 2007. Т. 48. № 10. С. 1028–1042.
- 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. 2012а. Т. 53. № 5. С. 597–609.
- Савва Н.Е., Пальянова Г.А., Бянкин М.А. Формы нахождения селена в золотосеребряных рудах месторождения Купол // Сборник тезисов “Минералогия во всем пространстве сего слова: проблемы укрепления минерально-сырьевой базы и рационального использования минерального сырья”. 2012б. С. 54–56. <http://www.minsoc.ru/2012-1-19-0/>
- Савва Н.Е., Пальянова Г.А., Колова Е.Е. Минералы золота и серебра в зоне вторичного сульфидного обогащения (рудопроявление Крутое, Северо-Восток России) // Вестник СВНЦ ДВО РАН. 2010. № 1. С. 33–45.
- Савва Н.Е., Шахтыров В.Г. Золото-серебряное месторождение Ольча: тектоническая позиция, структура и минералогическая характеристика // Геология руд. месторождений. 2011. Т. 53. № 5. С. 462–486.
- Салихов Д.Н., Беликова Г.И., Сергеева Е.В. Термодинамика равновесий рудных минералов марганца // Геологический сборник. 2011. № 9. С. 164–172.
- Сахарова М.С., Брызгалов И.А., Ряховская С.К. Минералогия селенидов в месторождениях вулканогенных поясов // Зап. ВМО. 1993. Ч. 122. № 3. С. 1–9.
- Сидоров А.А., Белый В.Ф., Волков А.В., Алексеев В.Ю., Колова Е.Е. Золото-сереброносный Охотско-Чукотский вулканогенный пояс // Геология руд. месторождений. 2009. Т. 51. № 6. С. 512–527.
- Синдеева Н.Д. Минералогия, типы месторождений и основные черты геохимии селена и теллура // М.: Изд. АН СССР. 1959. 257 с.
- Скобелева Ю.М., Савва Н.Е. Соотношение ранне- и позднемерелового вулканогенно-плутоногенного оруденения во внешней зоне Охотско-Чукотского вулканогенного пояса // Матер. IV Всеросс. симп. по вулканогенной геологии. 2019. Т. 1. С. 1–10.

- логии и палеовулканологии. Петропавловск-Камчатский: ИВиС ДВО РАН. 2009. Т. 2. С. 810–813.
- Степанов В.А., Шишакова Л.Н. Кубакинское золото-серебряное месторождение. Владивосток, Дальнаука, 1994. 195 с.
- Стружков С.Ф. Закономерности размещения и основы прогноза золото-серебряных месторождений Охотско-Чукотского вулканогенного пояса: дисс. ... д-ра геол.-мин. наук. М., 2003. 364 с.
- Стружков С.Ф., Константинов М.М. Металлогения золота и серебра Охотско-Чукотского вулканогенного пояса // М.: Научный мир. 2005. 320 с.
- Таусон В.Л., Кравцова Р.Г., Липко С.В., Макшаков А.С., Арсентьев К.Ю. Типохимизм поверхности самородного золота // ДАН. 2018. Т. 480. № 2. С. 210–216.
- Шило А.Н., Сахарова М.С., Кривицкая Н.Н., Ряховская С.К., Брызгалов И.А. Минералогия и генетические особенности золото-серебряного оруденения северо-западной части Тихоокеанского обрамления. М.: Наука, 1992. 256с.
- Angeles C.A., Prihatmoko S., Walker J.S. Geology and alteration-mineralization characteristics of the Cibaliung epithermal gold deposit, Banten, Indonesia // Resource Geology. 2002. V. 52. № 4. P. 329–339.
- Aseto C.O. Geology, geochemistry and geochronology of the mid-Miocene, low-sulfidation epithermal gold-silver ores on War Eagle Mountain, Silver City District, Idaho, 2012.
- Belogub E.V., Ayupova N.R., Novoselov K.A., Blinov I.A., Krivovichev V.G., Charykova M.V. Se minerals in the continental and submarine oxidation zones of the South Urals volcanogenic-hosted massive sulfide deposits: a review // Ore Geol. Rev. 2020. V. 122. 103500.
- Belogub E.V., Novoselov C.A., Spiro B., Yakovleva B. Mineralogical and sulphur isotopic features of the supergene profile of Zapadno-Ozernoye massive sulphide and gold-bearing gossan deposit, South Urals // Mineral. Mag. 2003. V. 67. P. 339–354.
- Belogub E.V., Novoselov K.A., Yakovleva V.A., Spiro B. Supergene sulphides and related minerals in the supergene profiles of VMS deposits from the South Urals // Ore Geol. Rev. 2008. V. 33. P. 239–254.
- Bindi L., Pingitore N.E. On the symmetry and crystal structure of agularite,  $Ag_4SeS$  // Mineral. Mag. 2013. V. 77. P. 21–31.
- Bindi L., Stanley C.J., Seryotkin Y.V., Bakakin V.V., Pal'yanova G.A., Kokh K.A. The crystal structure of uyttenbogaardtite,  $Ag_3AuS_2$ , and its relationships with gold and silver sulfides-selenides // Mineral. Mag. October 2016. V. 80(6). P. 1031–1040.
- Boyle R.W. The geochemistry of gold and its deposits // Canad. Geol. Surv. Bull. 280. 1979. 584 p.
- Charykova M.V., Krivovichev V.G. Mineral systems and the thermodynamics of selenites and selenates in the oxidation zone of sulfide ores – A review // Mineral. Petrol. 2017. V. 111. P. 121–134.
- 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 // Mineral. Deposita. 2013. V. 48. P. 249–266.
- El-Raghy S.M., El-Demerdash M.F. Computation of Eh-pH diagrams for M–S–H<sub>2</sub>O systems: A new approach // J. Electrochem. Soc. 1989. V. 136. № 12. P. 3647–3654.
- Hedenquist J., Arribas A.R., Gonzalez-Urien E. Exploration for epithermal gold deposits // Rev. Econ. Geol. 2000. V. 13. P. 245–277.
- Helgeson H.C., Delany J.M., Nesbitt H.W., Bird D.K. Summary and critique of the thermodynamic properties of rock-forming minerals // Am. J. Sci. 1978. V. 278A. P. 1–229.
- Izawa E., Urashima Y., Ibaraki K., Suzuki R., Yokoyama T., Kawasaki K., Koga A., Taguchi S. The Hishikary gold deposit: high-grade epithermal veins in Quaternary volcanic of southern Kyushu, Japan // J. Geochem. Explor. 1990. V. 36. P. 1–56.
- Kolova E.E., Savva N.E., Zhuravkova T.V., Glukhov A.N., Palyanova G.A. Au-Ag-S-Se-Cl-Br Mineralization at the Corrida Deposit (Russia) and Physicochemical Conditions of Ore Formation // Minerals. 2021. 11. 144.
- Kovalenker V. A., Plotinskaya O. Yu. Te and Se mineralogy of Ozernovskoe and Prasolovskoe epithermal gold deposits, Kuril – Kamchatka volcanic belt // Geochemistry, Mineralogy and Petrology. 2005. V. 43. P. 118–123.
- Krivovichev V., Charykova M., Vishnevsky A. The thermodynamics of selenium minerals in near-surface environments // Minerals. 2017. 7. 188.
- Kullerud K., Kotková J., Šrein V., Drábek M., Škoda R. Solid solution in the system acanthite ( $Ag_2S$ ) – naumannite ( $Ag_2Se$ ) and the relationships between Ag-sulfoselenides and Se-bearing polybasite from the Kongsberg silver district, Norway, with implications for sulfur-selenium fractionation // Contrib. Mineral. Petrol. 2018. 173. 71.
- Majzlan J. Ore mineralization at the Rabenstein occurrence near Banská Hodruša, Slovakia // Mineralia Slovaca. 2009. V. 41. P. 45–54.
- Mango H., Arehart G., Oreskes N., Zantop H. Origin of epithermal Ag-Au-Cu-Pb-Zn mineralization in Guanajuato, Mexico // Mineral. Deposita. 2014. V. 49. P. 119–143.
- Milesi J.P., Marcoux E., Sitorus T., Simandjuntak M., Leroy J., Bailly L. Pongkor (west Java, Indonesia): a Pliocene supergene-enriched epithermal Au-Ag-(Mn) deposit // Mineral. Deposita. 1999. V. 34. P. 131–149.
- Moore C.R. Geology and mineralisation of the former Broken Hills gold mine, Hikuai, Coromandel, New Zealand // New Zealand Journal of Geology and Geophysics, V. 22. № 3. P. 339–351.
- Mugas-Lobos A.C., Márquez-Zavalía M.F., Galliski M.A. Selenium and precious metal-bearing minerals at Don Sixto mining project, Mendoza, Argentina // 11th SGA Biennial Meeting “Let’s talk ore deposits”, Antofagasta, Chile. 2011. V. I and II. P. 706–708.
- Paar W.H., Topa D., Makovicky E., Sureda R.J., Brodtkorb M.K., Nichel E.H., Putz H. Jagueite,  $Cu_2Pd_3Se_4$ , a new mineral species from El Chire, La Rioja, Argentina // Can. Mineral. 2004. V. 42. P. 1745–1755.
- 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. Geology. 2008. V. 255. P. 399–413.
- Pal'yanova G.A., Chudnenko K.V., Zhuravkova T.V. Thermodynamic properties of solid solutions in the  $Ag_2S$ – $Ag_2Se$  system // Thermochimica Acta. 2014. V. 575. P. 90–96.

- Pažout R., Sejkora J., Šrein V.* Ag–Pb–Sb Sulfosalts and Se-rich mineralization of Anthony of Padua Mine near Poličany – model example of the mineralization of silver lodes in the historic Kutná Hora Ag–Pb Ore District, Czech Republic // *Minerals*. 2019. 9. 430.
- Petruk W., Owens D.R., Stewart J.M., Murray E.J.* Observations on acanthite, aguilarite and naumannite // *Can. Mineral*. 1974. V. 12. P. 365–369.
- Pingitore N.E., Ponce B.F., Estrada L., Eastman M.P., Yuan H.L., Porter L.C., Estrada G.* Calorimetric analysis of the system  $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Ag}_2\text{Se}$  between 25 and 250°C // *J. Materials Research*. 1993. V. 8. P. 3126–3130.
- Richards J.P.* Giant ore deposits formed by optimal alignments and combinations of geological processes // *Nature Geoscience*. 2013. V. 6. [www.nature.com/naturegeoscience](http://www.nature.com/naturegeoscience)
- Rosana M.F., Matsueda H.* Cikidang hydrothermal gold deposit in Western Java, Indonesia // *Resource Geology*. 2002. V. 52. № 4. P. 341–352.
- Roy R., Majumdar A.J., Hulbe C.W.* The  $\text{Ag}_2\text{S}$  and  $\text{Ag}_2\text{Se}$  transitions as geologic thermometers // *Econ. Geol.* 1959. V. 54. P. 1278–1280.
- Savva N.E., Kravtsova R.G., Anisimova G.S., Palyanova G.A.* Typomorphism of native gold (geological-industrial types of gold deposits in the North-East of Russia) // *Minerals*. 2022. 12. 561.
- Sejkora J., Škacha P.* Selenides from the fluorite deposit Moldava, Krušné hory Mountains (Czech Republic) // *Bull. mineral.-petrol. Odd. Nár. Muz. (Praha)*. 2015. V. 23. P. 229–241 (in Czech).
- Seryotkin Y.V., Palyanova G.A., Kokh K.A.* Sulfur-selenium isomorphous substitution and polymorphism in the  $\text{Ag}_2(\text{Se},\text{S})$  series // *J. Alloys and Compounds*. 2015. V. 639. P. 89–93.
- 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. V. 5. P. 1–16.
- Shikazono N.* Selenium content of acanthite and chemical environments of Japanese vein-type deposits // *Econ. Geol.* 1978. V. 73. P. 524–533.
- Shikazono N., Nakata M., Shimizu M.* Geochemical, mineralogical and geologic characteristics of Se- and Te-bearing epithermal gold deposits in Japan // *Mining Geology*. 1990. V. 40. № 5. P. 337–352.
- Simon G., Essene E.J.* Phase relations among selenides, sulfides, tellurides, and oxides: I. Thermodynamic properties and calculated equilibria // *Econ. Geol.* 1996. V. 91. P. 1183–1208.
- Simon G., Kesler S.E., Essene E.J.* Phase relations among selenides, sulfides, tellurides and oxides: II. Applications to selenide-bearing ore deposits // *Econ. Geol.* 1997. V. 92. P. 468–484.
- Škacha P., Sejkora J., Plášil J.* Selenide mineralization in the Příbram Uranium and Base-metal district (Czech Republic) // *Minerals*. 2017. 7. 91.
- So C., Yun S., Shelton K.L., Zhang D.* Geochemistry of the Youngbogari deposit, Republic of Korea: An unusual mesothermal gold–silver deposit of the Youngdong area // *Geochemical Journal*. 2002. V. 36. P. 155–171.
- So C.-S., Dunchenko V.Ya., Yun S.-T., Park M.-E., Cho, S.-G., Shelton K.L.* Te- and Se-bearing epithermal Au–Ag mineralization, Prasolovskoe, Kunashir Island, Kuril Island Arc // *Econ. Geol.* 1995. V. 90. P. 105–117.
- Stanley C.J., Criddle A.J., Lloyd D.* Precious and base metal selenide mineralization at Hope's Nose, Torquay, Devon // *Mineral. Mag.* 1990. V. 54. P. 485–493.
- Števko M., Sejkora J., Dolníček Z., Škacha P.* Selenium-rich Ag–Au mineralization at the Kremnica Au–Ag epithermal deposit, Slovak Republic // *Minerals*. 2018. 8. 572.
- Takahashi R., Matsueda H., Okrugin V.M.* Hydrothermal gold mineralization at the Rodnikovoe Deposit in South Kamchatka, Russia // *Resource Geology*. 2002. V. 52. № 4. P. 359–369.
- Takahashi R., Matsueda H., Okrugin V.M., Ono Sh.* Epithermal gold–silver mineralization of the Asachinskoe deposit in South Kamchatka, Russia // *Resource Geology*. 2007. V. 57. №.4. P. 354–373.
- Tischendorf G.* Sources of elements in selenide mineralization near Tilkerode (Harz) // *International Geology Review*. 1969. V. 11. № 11. P. 1298–1301.
- Thomson B., Pratt W.T., Rhys D.A., Oliver N.H.S., Halley S.W., Fischl P., Akinin V.V., Dotzov D.* The Kupol epithermal Au–Ag vein district, Chukotka, Far Eastern Russia // *Econ. Geol.* 2022. <https://doi.org/10.5382/econgeo.4957>
- Warmada W., Lehmann B., Simandjuntak M.* Polymetallic sulfides and sulfosalts of the Pongkor epithermal gold–silver deposit, West Java, Indonesia // *Can. Mineral*. 2003. V. 41. P. 185–200.
- Warr L.N.* IMA–CNMNC approved mineral symbols // *Mineral. Mag.* 2021. P. 1–30.
- Warren G.W., Drouven B., Price D.W.* Relationships between the Pourbaix diagram for  $\text{Ag}-\text{S}-\text{H}_2\text{O}$  and electrochemical oxidation and reduction of  $\text{Ag}_2\text{S}$  // *Metallurgical Transactions*. 1984. V.15B. P. 235–242.
- White N.C., Hedenquist J.W.* Epithermal gold deposits: Styles, characteristics, and exploration // *Society of Economic Geologists Newsletter*. 1995. № 23. P. 1. 9–13.
- Yokokawa H.* Tables of thermodynamic properties of inorganic compounds // *Journal of the national chemical laboratory for industry, Tsukuba Ibaraki 305, Japan*. 1988. V. 83. P. 27–118.
- Zhuravkova T.V., Palyanova G.A., Chudnenko K.V., Kravtsova R.G., Prokopyev I.R., Makshakov A.S., Borisenko A.S.* Physicochemical models of formation of gold–silver mineralization at the Rogovik deposit (Northeastern Russia) // *Ore Geol. Rev.* 2017. V. 91. P. 1–20. <https://thermoddem.brgm.fr>