

Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи



Сильянов Сергей Анатольевич

**ГЕОЛОГИЯ И МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ИНДИКАТОРЫ
ГЕНЕЗИСА ЗОЛОТОРУДНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ОЛИМПИАДА
(Енисейский кряж)**

Специальность

25.00.11 – Геология, поиски и разведка
твердых полезных ископаемых, минерагения
(геолого-минералогические науки)

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук

Научный руководитель
доктор геолого-минералогических наук, профессор
Сазонов Анатолий Максимович

Красноярск, 2020

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
ГЛАВА 1. ГЕОЛОГИЯ ОЛИМПИАДИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ	8
1.1 История изучения и положение в структурах региона	8
1.2 Геологическая характеристика рудного поля	16
1.3 Основные черты геологии месторождения	21
ГЛАВА 2. РУДНАЯ МИНЕРАЛОГИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЯ	35
2.1 Минералогия и стадийность формирования руд	35
2.1.1 Первичные руды	35
2.1.1.1 Типы руд, минералогия и стадийность образования	36
2.1.1.2 Золото в первичных рудах	47
2.1.2 Окисленные руды	48
2.2 Заключительные замечания	59
ГЛАВА 3. ГЕОХИМИЯ РУДНЫХ МИНЕРАЛОВ	61
3.1 Распределение редких и рассеянных элементов	61
3.2 Распределение халькофильных, сидерофильных элементов и благородных металлов	72
3.2.1 Микроэлементный состав рудных минералов	73
3.2.2 Микроэлементный состав стадий минералообразования	94
3.3 Заключительные замечания	102
ГЛАВА 4. ЗОЛОТО В АРСЕНОПИРИТЕ	105
4.1 Морфология и внутреннее строение	105
4.2 Химический состав и стехиометрия	109
4.3 Кристаллохимия	112
4.4 Структурная химия золота в минерале	115
4.5 Заключительные замечания	116
ГЛАВА 5. РТХ-ПАРАМЕТРЫ РУДООБРАЗОВАНИЯ	119
5.1 Состав рудного флюида	119
5.2 Температура и давление минералообразования	135
5.3 Заключительные замечания	138
ГЛАВА 6. ИСТОЧНИКИ ВЕЩЕСТВА И ВОЗРАСТ МЕСТОРОЖДЕНИЯ	143
6.1 Природа рудного вещества	143
6.1.1 Изотопные данные	143
6.1.2 Геохимические данные	150
6.2 Абсолютный возраст месторождения	151
6.3 Заключительные замечания	156
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	158
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	160
ПРИЛОЖЕНИЕ ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	176

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность. На территории Красноярского края заключено около 15 % российских запасов золота (более 2 200 т). По добыче благородного металла край лидирует с показателем ~100 т за 2018 г. Основная часть запасов и ресурсов коренного золота сосредоточена в металлогенических зонах Енисейского кряжа.

Олимпиадинское месторождение является крупнейшим золоторудным объектом Енисейского кряжа и входит в число уникальных месторождений России и Мира. В рудах Олимпиады сосредоточено порядка 1 000 т благородного металла, добыча на 2019 г. составила около 56 т золота. Выявленные запасы месторождения позволят производить его разработку на протяжении как минимум 25 лет без существенных снижений уровня добычи. Рудный потенциал месторождения не ограничен учтенными на данный момент запасами. Пробуренные в начале 2018 г. глубокие скважины подсекли рудные тела с промышленными параметрами на глубине около 1 400 м.

Месторождение характеризуется сложной полистадийной и полихронной историей формирования золото-сульфидных комплексов, что обусловило уникальный вещественный состав его руд. Несмотря на долгую историю изучения (начиная с 1968–1974 гг.), многие вопросы геологии и генезиса золото-сульфидной минерализации остаются открытыми: термодинамика рудообразования, положение и связь «невидимого», упорного золота и арсенопиритовой минерализации, источник рудного вещества, время и длительность формирования месторождения.

В работе рассмотрено геологическое строение месторождения, детально охарактеризованы минералогия и геохимия рудных комплексов и отдельных минералов. На основании термобарогеохимических, минералого-геохимических и изотопных данных сделаны предположения о термодинамическом режиме минералообразования и вероятностном источнике рудного вещества, а также оценен временной интервал формирования месторождения. Полученные результаты расширяют теоретические основы генезиса золотого оруденения региона и могут быть использованы при выделении прогнозно-поисковых критериев и признаков.

Цель и задачи. Целью диссертационного исследования является минералого-геохимическая аттестация минеральных комплексов руд и отдельных рудных минералов, установление термодинамических параметров, существовавших во время отложения руд, состава минералообразующего флюида и его источника, а также определение временных интервалов золоторудного процесса. Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

1. Изучение минералогии месторождения и восстановление последовательности рудообразования.

2. Изучение типохимизма главных рудных минералов месторождения.

3. Изучение минералогических особенностей и кристаллохимии арсенопирита месторождения, а также его связи с «невидимым» золотом.

4. Определение термодинамических параметров формирования рудной минерализации и состава флюида.

5. Изучение изотопных и геохимических характеристик рудных минералов и выявление вероятностного источника вещества.

6. Абсолютное датирование рудного процесса.

Фактический материал, методы исследования и личный вклад автора. В исследовании использован каменный и графический материал творческого коллектива Института горного дела, геологии и геотехнологий (ИГДГиГ) СФУ, Института геологии и минералогии (ИГМ) СО РАН и Национального исследовательского Томского государственного университета (ТГУ), полученный в ходе выполнения работ по теме «Геолого-генетическая модель Олимпиадинского рудного поля (Енисейский кряж)» под руководством А. М. Сазонова при участии автора. При разведке глубоких горизонтов месторождения коллективом исследователей проведена документация керна 21 скважины (8 000 п. м), а также отобрано около 1 500 проб для изготовления шлифов, аншлифов и специализированных препаратов.

Руды и породы месторождения изучены с применением современных методов: оптической микроскопии (~1 000 шлифов и аншлифов); SEM EDS/WDS (более 500 образцов и 5 000 анализов); ICP-MS (41 анализ); LA-ICP-MS (более 200 анализов); рентгеноструктурного анализа (7 образцов); мёссбаэровской спектроскопии (7 анализов); изотопных исследований Pb, S, He (~70 определений); датирования Ar-Ar методом (16 анализов); микротермометрических исследований флюидных включений в кварце (~500 определений); Рамановской спектроскопии флюидных включений в кварце, а также углеродистого вещества (~100 определений); газовой хромато-масс-спектрометрии флюидных включений в кварце, карбонате и сульфидах (18 анализов).

Лично автором определены цель и задачи диссертационного исследования, проанализирован доступный литературный материал предыдущих исследований по различным областям, связанным с диссертационной работой, а также сформулированы защищаемые положения и выводы. Необходимые для исследований специализированные препараты готовились автором лично. Автором выполнены минераграфическое изучение руд, электронно-микроскопические и микрорентгеноспектральные исследования, часть термобарогеохимических исследований. Обработаны геохимические данные по распределению элементов-примесей в

рудах месторождения, а также сульфидах и самородном золоте. В ходе диссертационного исследования автор занимался обработкой аналитических данных с использованием специализированных программ (Statistica, Origin Pro, Surfer и др.) и их интерпретацией, подготовкой текста диссертационной работы и графического материала к ней.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения (5 с.), шести глав (150 с.), заключения (2 с.), одного приложения (10 с.) и списка литературы, включающего 273 наименования (16 с.). Общий объем работы 185 с., диссертация содержит 64 иллюстрации и 18 таблиц.

В первой главе приведены сведения об истории открытия и изучения месторождения. Охарактеризовано его положение в региональных структурах, дан геологический очерк рудного поля, описаны основные черты геологии и петрографии месторождения.

Вторая глава посвящена рудной минералогии. Дано описание коренных и окисленных руд. Охарактеризованы рудные минералы и самородное золото месторождения, приведена схема стадийности рудообразования. Глава содержит материал, обосновывающий первое защищаемое положение.

В третьей главе приведены результаты детального геохимического изучения рудных минералов (пирротин, арсенопирит, пирит, сфалерит, халькопирит, ульманит, тетраэдрит, бертьерит, стибнит, гудмундит, джемсонит, самородные сурьма и золото) месторождения с использованием ICP-MS и LA-ICP-MS. Показаны закономерности распределения золота, серебра и других элементов-примесей в разновозрастных минеральных ассоциациях. Материал, приведенный в главе, использован при обосновании первого защищаемого положения.

Четвертая глава содержит сведения о типоморфных особенностях арсенопирита месторождения, который является главным минералом руд и основным концентратом «невидимого» золота. Охарактеризованы морфология, химический состав и кристаллохимия минерала, предложены формы нахождения «невидимого» золота. Приведенные данные служат обоснованием первого защищаемого положения.

Пятая глава характеризует термодинамические условия образования рудной минерализации месторождения, а также состав рудоносного флюида. Материалы главы использованы при обосновании второго защищаемого положения.

В шестой главе приведены сведения о вероятностном источнике рудного вещества, а также возрасте и продолжительности формирования месторождения. Материалы главы использованы при обосновании третьего защищаемого положения.

Научная новизна. Диссертационное исследование содержит актуальные данные о геологическом строении, минералогии и геохимии Олимпиадинского месторождения, а также стадийности формирования руд, полученные в результате доразведки глубоких горизонтов и

публикуемые впервые. С высокой детальностью охарактеризован арсенопирит – главный минерал-концентратор «невидимого» золота в рудах месторождения. Приведены новые данные о его кристаллохимических особенностях, полученные с помощью рентгеноструктурного анализа и мессбауэровской спектроскопии. Впервые выполнены масштабные исследования типохимизма сульфидных минералов и самородного золота с использованием ICP-MS и LA-ICP-MS. Приведены новые сведения о составе рудного флюида, полученные путем изучения флюидных включений в кварце и сульфидных минералах методом газовой хромато-масс-спектрометрии. Обобщены литературные и представлены авторские изотопно-геохимические данные о рудном процессе. Показан возрастной интервал формирования рудной минерализации, определенный Ar-Ar методом по слюдам из минеральных комплексов.

Практическая значимость. Полученные в ходе выполнения диссертационного исследования результаты использованы в производственной работе АО «Полюс Красноярск», а также могут быть применены для выделения критериев при прогнозно-поисковых работах на рудное золото. Данные о возрасте и вероятностном источнике вещества месторождения способствуют развитию представлений о генезисе золоторудных месторождений, что позволит прогнозировать их расположение в регионе. Характеристика структурной неоднородности арсенопирита и ее связи с «невидимым» золотом может способствовать развитию новых технологий обогащения сырья с упорным золотом.

Основные защищаемые положения:

1. Промышленные концентрации золота образовались на стадии ранних сульфидов в структурно связанной и наноразмерной металлической форме в игольчатом арсенопирите. Развитие рудного процесса с формированием полиметаллической и стибнит-бертьеритовой минерализации привело к перекристаллизации ранних сульфидов, ремобилизации и переотложению золота в самородной форме.

2. Безрудная кварцево-жильная и рудные золото-мышьяковая и золото-сурьмяная минеральные ассоциации сформированы флюидами, отличающимися по составу газовой и жидкой фаз, а также *PT*-параметрам.

3. Формирование месторождения происходило на протяжении 150 млн лет (предрудная ассоциация – 817–808 млн лет; ранние сульфиды – 803–758 млн лет; поздние сульфиды – 660–615 млн лет). Ранние и поздние ассоциации имели собственный полигенный (смешанный мантийный и коровый) источник вещества.

Апробация работы. Автором лично и в соавторстве опубликовано более 50 научных работ, 35 – по теме диссертации, из них 7 – в журналах перечня ВАК. Материалы диссертации публично представлены на конференциях студентов, аспирантов и молодых ученых, семинарах, симпозиумах и конгрессах: *международные* – 12th and 14th International Congress for Applied

Mineralogy (Istanbul, Turkey, 2015; Belgorod, Russia, 2019), Международный конгресс «Цветные металлы и минералы» (Красноярск, 2016–2019), конференция памяти академика А. П. Карпинского (Санкт-Петербург, 2017), 15th SGA Biennial Meeting (Glasgow, UK, 2019); с международным участием – «Перспектив Свободный» (Красноярск, 2016, 2019); всероссийские – «Уральская минералогическая школа» (Екатеринбург, 2015), «Новое в познании процессов рудообразования» (Москва, 2017), ВСЭМПГ (Москва, 2018), «Минералы: строение, свойства, методы исследования» (Екатеринбург, 2019), «Минерально-сырьевая база алмазов, благородных и цветных металлов – от прогноза к добыче» (Москва, 2020).

Благодарности. Автор безгранично благодарит своего научного руководителя *Анатолия Максимовича Сазонова* за помощь в организации и проведении исследования, обсуждение основных результатов и защищаемых положений, а также за постоянное внимание к выполняемой работе. Глубокую благодарность автор выражает Арнольду Вильгельмовичу Мацюшевскому, который многие годы поддерживал и помогал в исследованиях, с великим умением обучал минераграфии и работе в научной лаборатории.

Автор благодарен сотрудникам кафедр ГМиП и ГМиМР ИГДГиГ СФУ Е. А. Звягиной, С. И. Леонтьеву, Т. В. Полевой, Н. А. Некрасовой, Б. М. Лобастову, М. С. Сазонову, Н. Н. Поповой, В. А. Макарову, П. Н. Самородскому, В. Н. Князеву и другим за помощь и внимание к выполняемой работе. Автор признателен С. Д. Кирику (СФУ), О. А. Баюкову и Ю. В. Князеву (ИФ СО РАН) за совместную плодотворную работу по изучению кристаллохимии арсенипирита.

Свою признательность автор выражает специалистам ИГМ СО РАН: А. А. Томиленко, Н. А. Гибшер, М. А. Рябухе, Е. О. Шапаренко и другим за возможность совместных исследований флюидного режима золоторудных объектов Енисейского кряжа; Г. А. Пальяновой и Ю. А. Калинину за внимание к работе и конструктивную критику; В. Н. Королюку за помощь при выполнении микрорентгеноспектрального анализа.

Автор благодарит П. А. Тишина, Е. В. Корбовяка, К. В. Бестемьянову (ТГУ) за помощь в выполнении аналитических работ; Е. А. Наумова (ЦНИГРИ), К. В. Лобанова (Orsu Metals Corporation), А. А. Савичева (СПбГУ) за ценные рекомендации и советы; геологов АО «Полюс Красноярск» за помощь в работе.

Выбором профессии автор обязан своей матери, инженеру-геологу Ф. Н. Сильяновой, и благодарит ее и свою семью за поддержку и понимание.

На завершающем этапе выполнение диссертационного исследования осуществлялось при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-35-90017.

ГЛАВА 1. ГЕОЛОГИЯ ОЛИМПИАДИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Ниже приведены краткие сведения о геологии Енисейского кряжа, а также о положении Олимпиадинского месторождения в структурах региона. Отдельное внимание уделено геологической характеристике рудного поля и месторождения. При подготовке главы использован обширный литературный материал, а также результаты геологических исследований, выполненных автором совместно с А. М. Сазоновым, К. В. Лобановым, Е. А. Звягиной, С. И. Леонтьевым, А. Ю. Некрасовым, А. Б. Бородушкиным, В. А. Поперековым, В. В. Журавлевым, С. С. Ильиным, Ю. А. Калининым, А. А. Савичевым, Н. А. Некрасовой, А. С. Якубчуком и опубликованных в работах [Сазонов и др., 2019; Sazonov et al., 2020].

1.1 История изучения и положение в структурах региона

История открытия. Олимпиадинское рудное поле находится в Северо-Енисейском районе Красноярского края, в 60 км от п.г.т Северо-Енисейский, на площади листа О-45-III. В металлогеническом отношении рудное поле занимает центральное положение в Восточном золотоносном поясе Енисейского кряжа, принадлежит к Северо-Енисейскому рудному району, Верхне-Енашиминскому рудному узлу (рисунок 1.1).

Енисейский кряж один из богатейших золотоносных районов России и мира. История его освоения (Северо-Енисейский рудный район) началась с сороковых годов IX в. В это время были выявлены и стали разрабатываться первые золотоносные россыпи, освоение которых ведется уже более 170 лет. Извлечение коренного золота из кварц-сульфидных жил началось с 1883 г., вместе с открытием первого коренного месторождения Эльдорадо.

Предпосылками к открытию Олимпиадинского месторождения стали установление золотых россыпей в верховьях р. Енашимо по руч. Иннокентьевскому и Олимпиадинскому и их отработка в 1854–1855 гг.

Позднее в районе были обнаружены проявления рудных гидротермалитов и метасоматитов. С этим связано открытие Олимпиадинского рудопроявления сурьмы (Гаврилов, Столяров, 1944), Оленьего и Высокого рудопроявлений вольфрама (Чаиркин, 1954; Петров, 1955), Правобережного проявления ртути (Скорodelов, 1972). В протолочках пород из Олимпиадинского проявления были отмечены знаки золота, но им не было уделено должного внимания.

В 1962–1964 гг. при геолого-съемочных работах масштаба 1:50 000 (Комов И. Л.) были отмечены знаки шлихового золота, в том числе в протолочках Олимпиадинского сурьмяного проявления, однако целенаправленных аналитических работ не проводилось. По результатам

работ район верхнего течения р. Енашимо был признан перспективным на поиски коренного оруденения без упоминания Олимпиадинской площади.

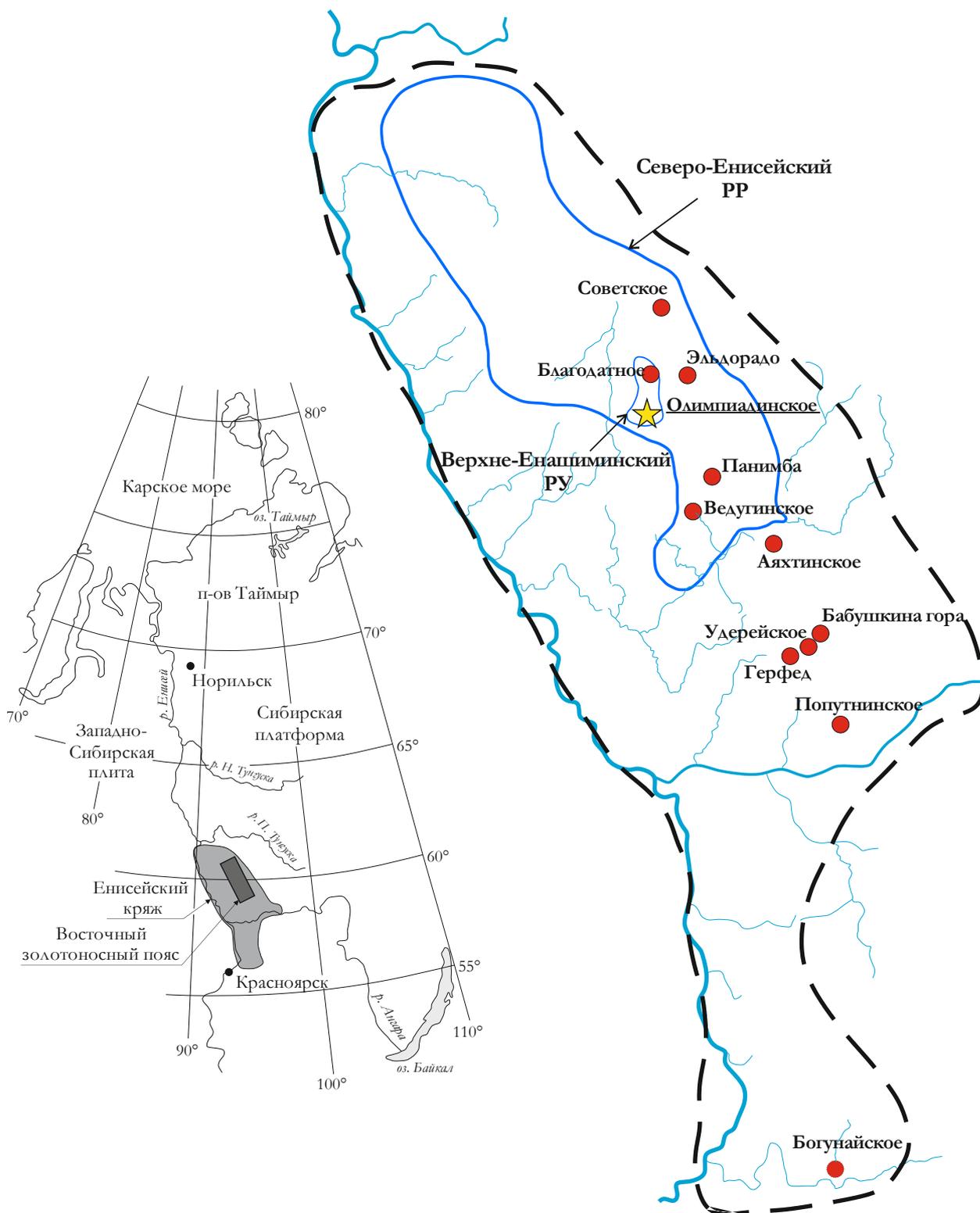


Рисунок 1.1 – Географо-экономическое положение Олимпиадинского месторождения

В 1964 г., при составлении прогнозной карты золотоносности, геологами Красноярского филиала СНИИГиМС Г. П. Кругловым, Л. В. Ли и В. А. Нелюбовым на водоразделе

руч. Олимпиадинский и Иннокентьевский были обнаружены обломки метасоматических пород с вкрапленностью сульфидов. По данным пробирного анализа, содержание золота в этих породах достигало 10–20 г/т.

В 1968–1974 гг. Л. В. Ли и Г. П. Круглов переопробовали керн скважин Олимпиадинского сурьмяного проявления и подтвердили золотоносность измененных пород. На основе их рекомендаций с 1975 г. в Верхне-Енашиминском рудном узле Северной ГРЭ ПГО «Красноярскгеология» начаты тематические работы на золото, по результатам которых было открыто и подготовлено к освоению Олимпиадинское золоторудное месторождение.

В 1978–1980 гг. работы были продолжены в рамках поисково-оценочной стадии, при этом они производились преимущественно на Западном участке месторождения (около 15 % от общих запасов). В 1980–1984 гг. проведена предварительная разведка, в ходе которой уже первыми скважинами, пробуренными на Восточном участке месторождения, было установлено широкое развитие богатых золотоносных кор выветривания (зон окисления), а также значительная глубина распространения сульфидных руд (более 700 м). Это коренным образом изменило общую оценку объекта, переведя его в разряд крупных промышленных месторождений. В 1985 году были подсчитаны запасы окисленных руд (~150 т золота при содержании 10,7 г/т), которые стали основанием для отработки окисленных руд месторождения (сначала на Восточном, а потом и на Западном карьере), продолжавшейся вплоть до 2008 г. (рисунок 1.2).

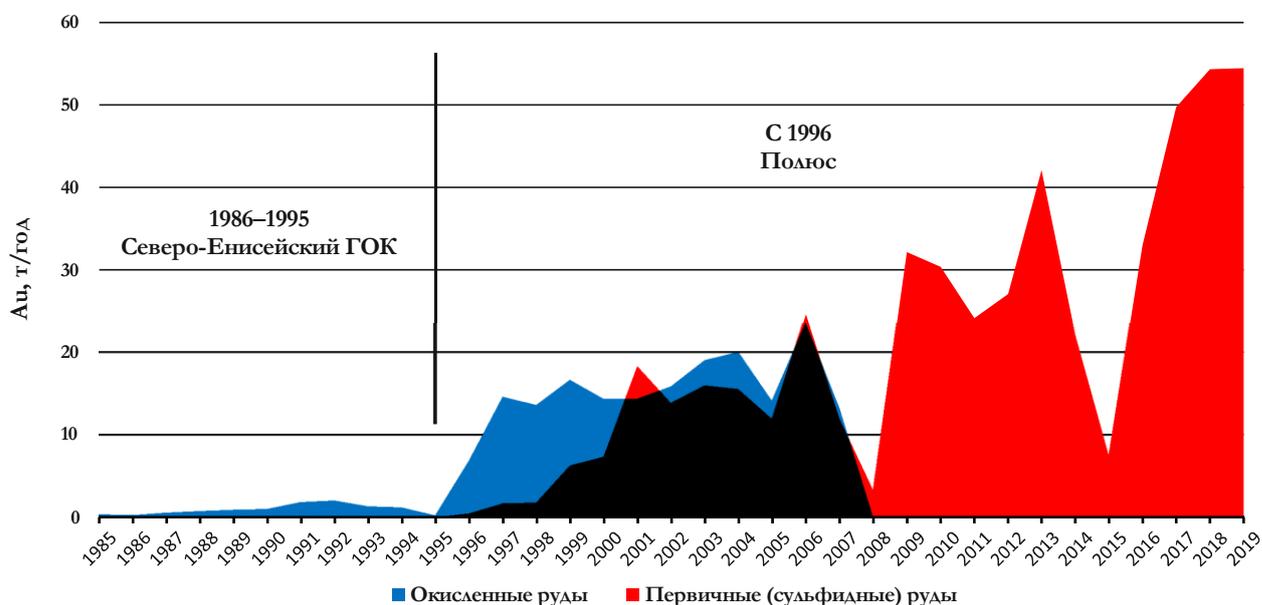


Рисунок 1.2 – История отработки Олимпиадинского месторождения (данные ЗАО «Полюс») [Сазонов и др., 2019; Sazonov et al., 2019]

В период с 1975 по 1993 г. проводились основные геолого-поисковые, оценочные и разведочные работы, в которых принимали участие А. Я. Курилин, М. В. Крысин, В. А. Лопатин, В. И. Арефьева, В. И. Батрак, Л. В. Ли, Г. П. Круглов, О. И. Шохина, В. П. Василенко,

В. А. Попереков, Ю. М. Новожилов, А. А. Стороженко, А. М. Гаврилов, С. В. Яблокова, В. Г. Михеев, Е. А. Звягина, А. А. Пузанов, Н. П. Варгунина, В. А. Загоскин, Г. А. Середенко и другие специалисты-геологи.

С 1997 г. разработку месторождения осуществляет ЗАО «Полюс» (ныне АО «Полюс»), силами геологов которого ведется изучение месторождения. Значительный вклад в изучение геологии месторождения внесли специалисты ИГДГиГ СФУ А. М. Сазонов, Е. А. Звягина, С. И. Леонтьев, Т. В. Полева, Л. П. Костененко, А. В. Мацюшевский, Н. А. Некрасова; ТГУ П. А. Тишин; ИГМ СО РАН А. С. Борисенко, А. А. Томиленко, Н. А. Гибшер; СПбГУ В. Н. Войтенко, А. А. Савичев и др.

По данным на 2016 г. балансовые запасы благородного металла на месторождении (С1 + С2) составляют около 1 000 т, в том числе для открытой разработки ~580 т (по бортовому содержанию 0,75 г/т) и для подземной разработки на глубоких горизонтах ~440 т (при бортовом содержании 3,0 г/т).

Положение месторождения в структурах региона. Геологии Енисейского кряжа посвящены многочисленные работы Н. В. Петровской [Петровская, 1954], О. А. Вотеха [Вотех, 1968], Ф. П. Кренделева [Кренделев, 1971], В. Г. Петрова [Петров, 1974, 1976], А. М. Сазонова [Сазонов и др., 2010]. Ниже, на основании наших ранних работ [Сильянов, Некрасова, 2018; Сазонов и др., 2019; Sazonov et al., 2020], будут приведены краткие сведения о геологии Енисейского кряжа в контексте характеристики положения Олимпиадинского месторождения в его структурах.

В настоящее время Енисейский кряж рассматривается как неопротерозойский (860–800 млн лет) коллизионный ороген, перешедший к рифтогенной стадии развития на рубеже ~750–680 млн лет [Kuzmichev, Sklyarov, 2016], с которым совпадает возраст формирования золото-сульфидного и золото-сурьмяного оруденения [Ножкин, Борисенко, Неволько, 2011].

Структура вытянута вдоль р. Енисей в западном обрамлении Сибирского кратона и включает два геолого-структурных элемента: Ангаро-Канский выступ архея и нижнего протерозоя на юге, в междуречье рек Кан и Ангара, и Заангарское складчатое сооружение байкальского возраста на севере, от низовьев р. Ангары до устья р. Подкаменной Тунгуски, разделенных Ангарским разломом В-СВ простирания (рисунок 1.1, 1.3). Коллизионно-аккреционная структура Енисейского кряжа по геологическим и геофизическим данным контрастирует на фоне Сибирской платформы и Западно-Сибирской плиты [Верниковская и др., 2007, 2016; Метелкин, Верниковский, Казанский, 2007; Лиханов и др., 2014].

Мощность земной коры, по геофизическим данным, в центральной части кряжа достигает 51 км, сокращаясь в западном и восточном направлении до 40–43 км. С глубиной складчатая

структура района значительно уменьшается, что придает ей в поперечном разрезе грибовидный характер [Верниковский, Верниковская, 2006; Лиханов и др., 2014].

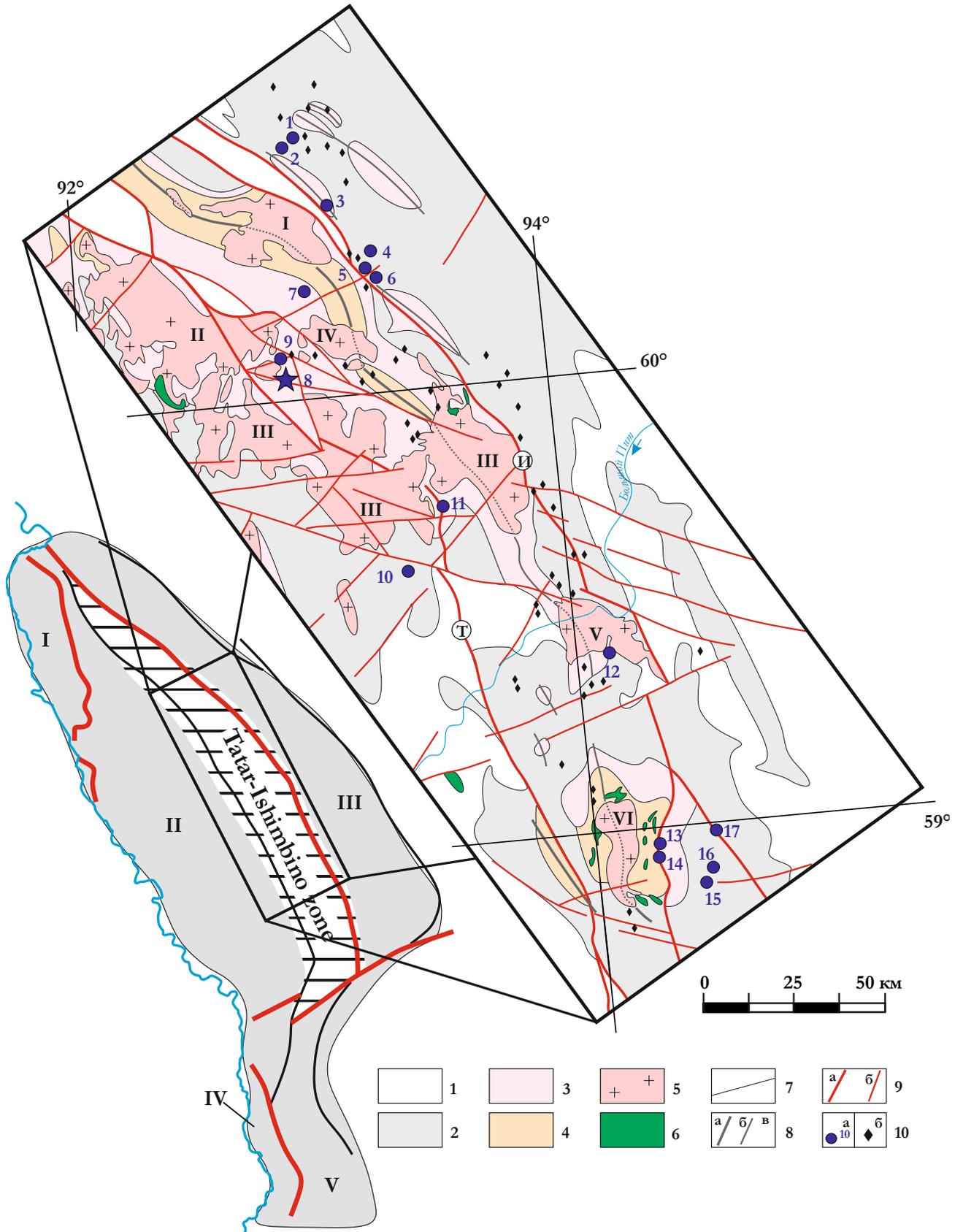


Рисунок 1.3 – Схема геологического строения Енисейского края (по В. В. Жабину, О. Г. Черкасовой, 1968 г., с упрощениями и дополнениями):

1 – стратифицированные отложения верхнего рифея – кембрия (тунгусикская, чингасанская, осянская, тасеевская серии); 2, 3 – сухопитская серия: 2 – отложения аладьинской (доломиты, мергели, известняки, глинистые сланцы тонко переслаивающиеся), погорюйской (флишоидно-переслаивающиеся аргиллиты, алевролиты, песчаники), удерейской (углеродистые филлиты) и горбилокской (хлорит-сланцевые сланцы и филлиты) свит; 3 – кординская свита (кварцитовидные двуслюдяные сланцы, гравелиты, известняки); 4 – тейская серия (пенченгинская свита – кварциты, мраморы, амфиболиты, глиноземистые сланцы; свита хр. Карпинского – глиноземные сланцы и гнейсы, амфиболиты, кварциты); 5 – гранитоиды (массивы: I – Каламинский, II – Тейский, III – Чиримбинский, IV – Гурахтинский, V – Аяхтинский, VI – Татарский); 6 – габбро-долериты ведугинского, токминского, индыглинского комплексов; 7 – геологические границы; 8 – оси антиклиналей: а – тейской серии; б – кординской свиты; в – в пределах интрузий гранитов; 9 – разрывные нарушения: а – главные; б – второстепенные. Региональные разломы: И – Ишимбинский; Т – Татарский; 10 – золоторудные объекты: а – месторождения: 1 – Советское, 2 – Полярная Звезда, 3 – Александро-Агеевское, 4 – Пролетарское, 5 – Первенец, 6 – Эльдорадо, 7 – Благодатное, 8 – Олимпиада, 9 – Титимухта, 10 – Ведуга, 11 – Панимба, 12 – Аяхта, 13 – Николаевское, 14 – Герфед, 15 – Васильевское, 16 – Удерейское, 17 – Бабушкина гора; б – рудопроявления. На врезке [Верниковская и др., 2016, с упрощениями] тектоническая схема Енисейского кряжа (террейны: I – Исаковский, II – Центрально-Ангарский, III – Восточно-Ангарский, IV – Предивинский, V – Ангаро-Канский. Заштрихованное поле – Татарско-Ишимбинская зона разломов)

Протяженность Енисейского кряжа в СЗ направлении превышает 700 км, при наибольшей ширине 200 км. Подавляющая часть золоторудных месторождений находится к северу от р. Ангары в Заангарской части, образуя протяженный (~300 км) Восточный золотоносный пояс. В Заангарье кряжа выделены Восточно-Ангарский, Центрально-Ангарский и Исаковский террейны (рисунок 1.3), сложенные мезо-неопротерозойскими метаморфизованными породами [Лиханов и др., 2014; Верниковская и др., 2016]. Границы террейнов трассируются крупными долгоживущими региональными Ишимбинским, Татарским, Приенисейским и Анкиновским разломами преимущественно СЗ простирания и субвертикального падения. В структурах региона, помимо главных разломов СЗ направления, картируются поперечные структуры СВ и субширотного простирания. Большая часть золоторудных объектов расположена в пределах Панимбинского (Центрального) антиклинория и приурочена к главной рудоконтролирующей структуре региона – Татарско-Ишимбинской зоне глубинных разломов.

Литолого-стратиграфическую основу Заангарья кряжа составляет докембрийская осадочно-метаморфическая толща, наиболее древним из подразделений которой является докембрийский гнейсово-сланцевый комплекс тейской серии. Выше по разрезу комплекс сменяется мощной (до 15–17 км) толщей мезо-неопротерозойских отложений, разделенных на сухопитскую, тунгусикскую, осянскую, чингасанскую и тасеевскую серии (рисунок 1.4) [Ножкин, Борисенко, Неволько, 2011]. Золоторудные объекты региона тяготеют к низам сухопитской серии раннего и среднего рифея (кординская, горбилокская и удерейская свиты), сложенной породами терригенного, углеродисто-терригенного и карбонатно-терригенного

состава. Эта рудная колонна занимает последние 3 км серии, а общая мощность покрывающей вышележащих пород на момент завершения рудного процесса (~600 млн лет) составила 17 км [Сильянов, Некрасова, 2018].

Эратема	Серия	Свита	Мощность	Литология	Содержание Au, %	Характеристика пород
NP	Тасеевская		~1.9 км			Красноцветные песчаники, конгломераты, аргиллиты, алевролиты, доломиты
	Чингасанская	Османская	~3.6 км		Вишнево-красные, лиловые и фиолетовые аргиллиты, алевролиты, песчаники и глинистые сланцы, известняки, доломиты	
		Тунгусикская	~2.0 км		Черные, углеродистые сланцы, песчаники, известняки	
		Алабунская	~0.3 км		Доломиты	
MP	Сухопитская	Погорнойская	~1.2 км		Сланцы, алевролиты, песчаники	
		Удере́йская	~2.4 км		Темно-серые и черные серицитовые и серицит-хлоритовые сланцы. Редко песчаники, алевролиты и вулканы разного состава	
	Горбилковская	~0.7 км		Зеленые и зеленовато-серые серицит-хлоритовые сланцы		
	Кординская	~1.4 км		Слюдяно-кварц-карбонатные, кварц-слюдяные и гранат-кварц-двуслюдяные сланцы, черные кварц-слюдяно-карбонатные сланцы, кварциты, мраморы		
PP-MP?	Тейская	~1.7 км		Гранат-ставролитовые и тремолит-диопсид-флогопитовые гнейсы, кварциты, мраморы, кристаллосланцы		

Рисунок 1.4 – Литолого-стратиграфическая колонка: NP – неопротерозой, MP – мезопротерозой, PP – палеопротерозой; оранжевым – граниты Гурахтинского комплекса, синим – Глушихинского, зеленым – Аяхтинского, красным – Тейско-Ерудинского

Распределение золотоносных объектов прослеживает стратиграфический контроль оруденения. В пределах кординской свиты учтено порядка 70 % запасов золота, размещенных в главных месторождениях: Олимпиадинском, Благодатном, Титимухте, Тыраде, Оленьем, Панимбинском и др. (рисунок 1.4). Горбилковская и удере́йская свиты концентрируют около 7 и 20 % запасов золота соответственно (удере́йская свита – Советское, Ведугинское и Боголюбовское; горбилковская – Эльдorado, Первенец, Ударный). Флишоидные и карбонатные отложения погорной и сосновской свит сухопитской серии, тунгусикской серии рифея, а

также вендские и нижнекембрийские отложения содержат единичные точки золотой минерализации [Сазонов и др., 2010].

В пределах Заангарской части Енисейского кряжа широко развиты магматические комплексы от ультраосновного до кислого состава, включая щелочные разности. Преобладают разнообразные гранитоиды, занимающие до 10 % площади территории [Сазонов и др., 2010]. Выделяются следующие гранитные комплексы: тейский и ерудинский – 880–860 млн лет (синколлизийные граниты); аяхтинский и глушихинский – 760–720 млн лет (син- и постколлизийные граниты); татарский – 650–630 млн лет (анорогенные граниты) [Vernikovskiy et al., 2003; Верниковский, Верниковская, 2006]. Устанавливается дискретность в расположении рудных объектов относительно массивов гранитов: при общем размахе удаленности от 1,5–2,0 (Панимбинское, Олимпиада) до 17,0 (Удережское) наблюдается два пика расстояний – ~5 и 10–15 км. Генетическая связь золотого оруденения с гранитоидами до сих пор дискутируется [Сазонов, 1998; Konstantinov, Cherkasov, Dankovtsov, 1999; Ли, 2003; Забияка и др., 2004; Сердюк и др., 2010; Полева, Сазонов, 2012; Ножкин, Борисенко, Неволько, 2011].

Степень метаморфизма осадочных толщ докембрия возрастает от зеленосланцевой фации для сухопитской и тунгусикской серий до амфиболитовой и эпидот-амфиболитовой фаций для нижней части разреза (тейская серия) [Лиханов и др., 2014; Верниковская и др., 2016]. В полях развития гранитных интрузий широко проявлены контактово-метаморфические изменения. Большинство золоторудных объектов приурочено к метаморфитам зеленосланцевой фации (около 79 %), однако основная часть запасов золота сосредоточена в зонах эпидот-амфиболитовой фации [Забияка и др., 2004; Сазонов и др., 2010]. Важное значение в локализации золотого оруденения в Енисейском кряже имеют приразломные зоны динамотермального метаморфизма. Протяженность зон локального метаморфизма достигает 50 км, а мощность редко превышает 1,5 км. Такие зоны выделяются устойчивыми аномалиями золота на фоне окружающих пород, и именно к ним приурочено большинство золоторудных месторождений Енисейской провинции [Сазонов, 1998].

Золоторудные месторождения Енисейского кряжа относятся к различным формационным типам: золото-кварцевый малосульфидный, золото-сульфидно-кварцевый, золото-сульфидный, золото-сурьмяный. Рудные тела месторождений изменяются от кварцевых жил различной мощности с крупным золотом и редкими сульфидами (Советское, Эльдорадо и др.) до тел метасоматически переработанных и сульфидизированных пород с тонким золотом (Олимпиадинское, Ведугинское, Попутнинское и др.). В геохимическом отношении для месторождений обнаруживается тесная связь золота с мышьяком. В части месторождений устанавливается наличие сурьмяной минерализации, которая может достигать промышленных

масштабов (Олимпиадинское, Удерейское, Ведугинское). Сурьмяная минерализация, как правило, оторвана во времени от золото-сульфидной, и для нее предполагается иной источник.

Формирование золотого оруденения на Енисейском кряже происходило в несколько стадий, основными из которых являются стадия безрудных кварцевых жил, стадия ранних продуктивных сульфидов (арсенопирит, пирротин, пирит), стадия сульфидов полиметаллов и поздняя сурьмяная стадия. Для некоторых месторождений проявлен прагенезис Ni-Co минералов, теллуридов и минералов висмута. Положение данной минерализации до конца не ясно, однако предполагается ее образование между стадией сульфидов полиметаллов и поздней сурьмяной с тяготением к последней. Длительность рудного процесса на месторождениях кряжа оценена различными изотопно-геохронологическими методами и на сегодняшний день лежит в интервале 830–615 млн лет, причем наиболее молодой является золото-сурьмяная минерализация (680–615 млн лет) [Новожилов и др., 1986, 2014; Сазонов, 1998; Новожилов, Гаврилов, 1999; Ли, 2003; Савичев и др., 2006; Sazonov et al., 2009; Сазонов и др., 2010, 2016а; Ножкин, Борисенко, Неволько, 2011; Yakubchuk et al., 2014; Borisenko et al., 2014; Гибшер и др., 2019а, 2019б].

Кроме месторождений золота в зоне влияния Татарско-Ишимбинской системы разломов выявлены месторождения и проявления урановой, золото-урановой и редкометалльной (Nb, Ta, редкоземельные элементы (РЗЭ) и др.) минерализации.

Олимпиадинское месторождение находится в границах Верхне-Енашиминского рудного узла, который размещается в восточной части Центрально-Ангарского террейна в пределах юго-западного крыла Панимбинского антиклинория.

Район ограничен с востока зоной Ишимбинского, а с запада – Татарского разломов. Обе зоны состоят из серии сближенных разломов СЗ направления и ясно проявлены в гравитационном поле. Олимпиадинское месторождение находится в зоне влияния Татарского глубинного разлома, что отличает его от большинства других золоторудных узлов Енисейского кряжа, расположенных в зоне, контролируемой Ишимбинским разломом. В строении Верхне-Енашиминского рудного узла ведущую роль играют докембрийские терригенно-осадочные толщи, в разной степени метаморфизованные и смятые в разномасштабные складки, структура которых осложнена разнотипными разрывными нарушениями и внедрением разновозрастных гранитоидных комплексов (рисунок 1.4) [Сазонов и др., 2019; Sazonov et al., 2020].

1.2 Геологическая характеристика рудного поля

Рудное поле месторождения расположено в субизометричном структурном блоке, ограниченном с СВ и ЮЗ крупными разломами СЗ простирания, входящими в систему

Татарского глубинного разлома и являющимися крутопадающими сбросо-сдвигами. С Ю-ЮВ и СЗ рудное поле окружено гранитоидами Чиримбинского и Тырадинского массивов (рисунок 1.5). Предполагается, что рудное поле локализовано над провесом кровли крупного батолита, поверхностным выражением которого являются упомянутые массивы и их сателлиты [Ли, 2003; Забияка и др., 2004; Сердюк и др., 2010].

Структура Олимпиадинского рудного поля определяется тремя сопряженными складками: Иннокентьевской и Чиримбинской синклиналями и расположенной между ними Медвежинской антиклиналью (рисунок 1.5). Складки имеют протяженность 4–5 км при размахе крыльев 1–2 км. Осевые поверхности этих складок ориентированы в В-СВ направлении, а шарниры погружаются на В-ЮВ под углами от 25–30 до 50–80° [Ли, 2003; Забияка и др., 2004]. В совокупности эти три складки формируют незамкнутую структуру W-образной формы, которая хорошо проявляется в магнитном поле. Косое (60°) положение их шарниров к СЗ простиранию региональных разломов дает основание предполагать их образование в связи с меняющимися смещениями по крупным СЗ разломам [Ли, 2003].

Иннокентьевская синклиналь приурочена к экзоконтакту Тырадинского гранитоидного массива на северо-западе рудного поля, ее осевая плоскость протягивается в северо-восточном направлении и наклонена к северо-западу. Ядро складки сложено слюдисто-кварцевыми сланцами, которые перекрывают рудовмещающие кварц-карбонат-слюдистые и кварц-слюдисто-углеродистые сланцы, слагающие крылья складки. Юго-восточное крыло складки частично срезано продольным разломом, и в нем нарушено нормальное залегание горизонта кварц-слюдисто-углеродистых сланцев. Замок осложнен антиклинальным перегибом амплитудой до 150 м. Иннокентьевская синклиналь является рудоконтролирующей для Тырадинского месторождения и рудопроявлений Оленье и Высокое.

Медвежинская антиклиналь – главная рудовмещающая структура Олимпиадинского рудного поля. Шарнир складки В-СВ ориентировки погружается под углом 50–80°. Крылья складки сложены рудовмещающей пачкой кварц-слюдисто-углеродистых и кварц-карбонат-слюдистых сланцев с линзовидными телами мраморизованных известняков, а ее ядро – стратиграфически нижележащими кварц-слюдистыми сланцами. Северное крыло складки имеет общее субширотное простирание, осложненное на Западном участке Олимпиадинского месторождения S-образным изгибом, а южное крыло – прямолинейное В-СВ направления. Оба крыла падают в ЮВ направлении под углами от 30 до 50°, при этом северное крыло имеет более крутые углы падения. Размах крыльев складки достигает 1,5–2,0 км. Основная часть запасов Олимпиадинского месторождения (Восточная Олимпиада) локализована в замке и прилегающих участках крыльев Медвежинской антиклинали.

Чирибинская синклиналь расположена в юго-восточной части рудного поля, характеризуется сильно сжатой, асимметричной формой. В ядре складки вскрываются слюдисто-кварцевые сланцы верхней части кординской свиты, на крыльях – кварц-сланцисто-углеродистые сланцы. Южное крыло повторяет очертания выступа Чирибинской интрузии и имеет, по геофизическим данным, крутое (70–80°) южное падение.

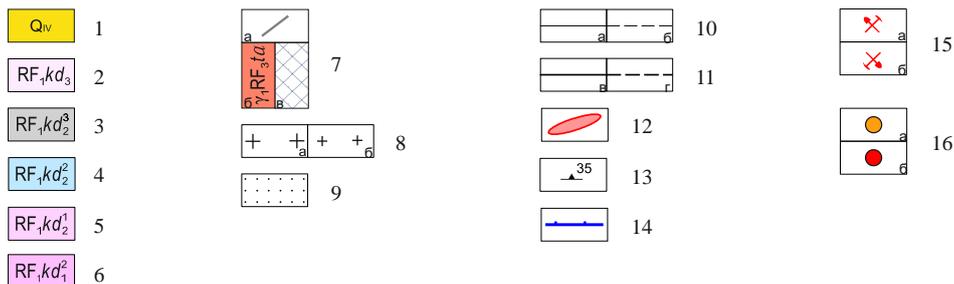
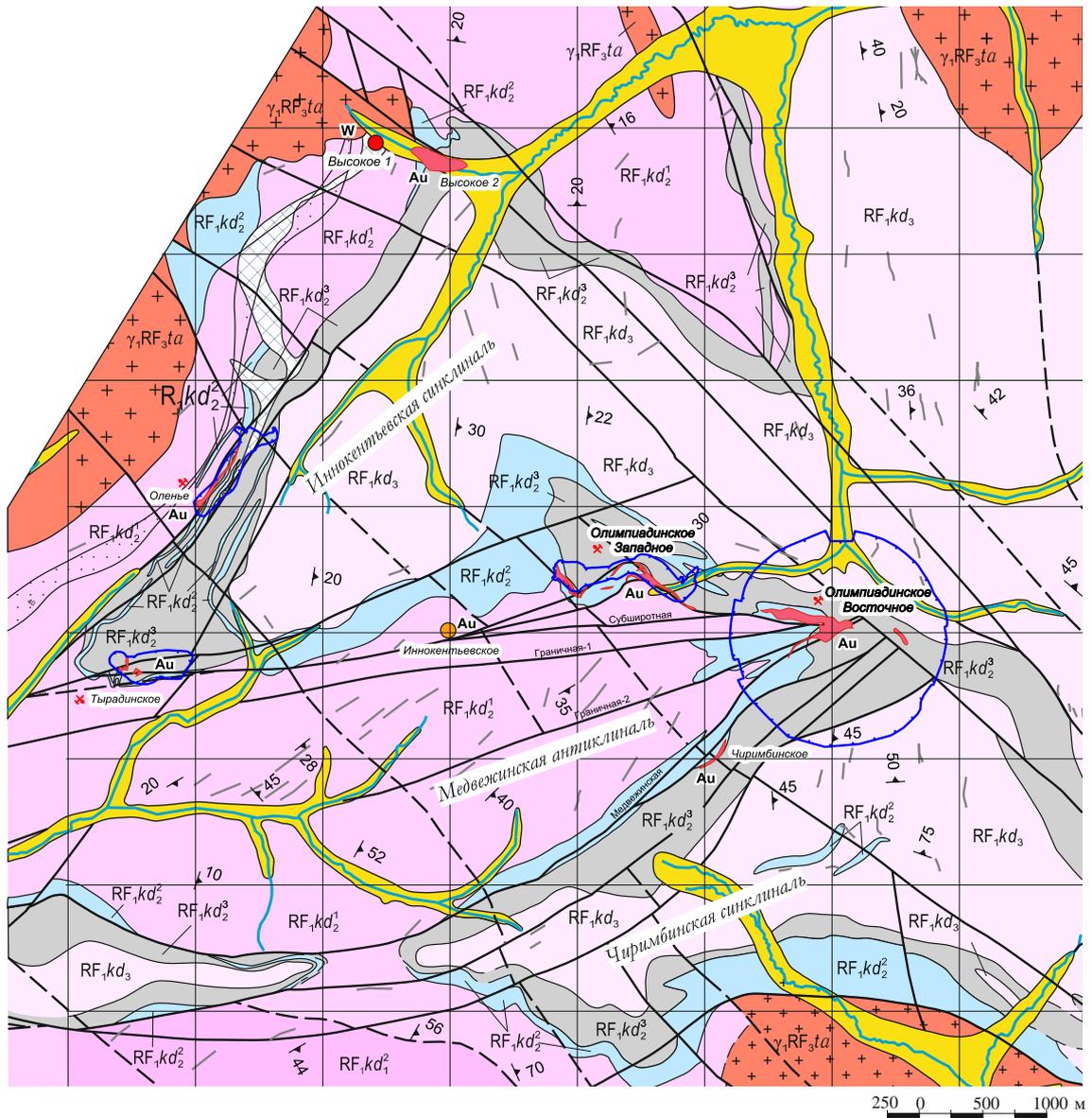


Рисунок 1.5 – Геологическая карта Олимпиадинского рудного поля (по материалам В. В. Семеняко, 2010 г., В. А. Поперекова, 2012 г., с изменениями А. М. Сазонова, 2013 г.):

1 – Современные аллювиальные отложения пойм водотоков и техногенные образования: галька, гравий, пески, суглинки, илы, глыбы, щебень; 1–6 – рифей, Сухопитская серия: кординская свита; 2 – верхняя подсвита (RF_1kd_3), переслаивание высокоглиноземистых гранат-кварц-биотитовых сланцев с силиманитом, андалузитом и кианитом с кварцитами, кварц-биотитовыми и кварц-мусковитовыми сланцами со ставролитом; 3–5 – средняя подсвита (3–5): 3 – третья пачка ($RF_1kd_2^3$), переслаивание сланцев углеродсодержащих двуслюдяных с гранатом, кварц-полевошпат-биотитовых и кварц-полевошпат-биотитовых с гранатом; 4 – Вторая пачка ($RF_1kd_2^2$), переслаивание кварц-карбонатно-слюдяных сланцев с мраморизованными известняками; 5 – первая пачка ($RF_1kd_2^1$), переслаивание сланцев биотитовых кварцитовидных, двуслюдяных с гранатом, слюдяных (метаалеврито-глинистых) с кварцитами; 6 – нижняя подсвита, вторая пачка ($RF_1kd_1^2$), переслаивание кварцитов, известняков со сланцами (кварц-хлорит-мусковитовыми с гранатом, кварц-хлорит-мусковитовыми, кварц-мусковитовыми); 7 – Татарско-Аяхтинский комплекс гранитовый: а – жильная фаза; б, в – первая фаза: б – граниты биотитовые мелкозернистые и крупно-среднезернистые (γ); в – скарны и скарноиды; 8 – текстуры и структуры магматических пород: а – граниты средне-крупнозернистые; б – граниты мелкозернистые; 9 – метаморфические образования, кварциты; 10 – геологические границы между разновозрастными подразделениями и образованиями разного состава внутри этих подразделений: а – достоверные; б – предполагаемые; 11 – разрывные нарушения: а – установленные по комплексу методов; б – предполагаемые; 12 – золоторудные тела месторождений и рудопроявлений; 13 – элементы наклонного залегания кристаллизационной сланцеватости, полосчатости; 14 – контуры карьеров; 15 – промышленная освоенность месторождений: а – разрабатываемые; б – полностью отработанные; 16 – полезные ископаемые: а – золото; б – вольфрам

В рудном поле развиты разломы различных направлений с преобладающей ориентацией СЗ и СВ; менее развиты субширотные (З-В) нарушения. Разломы осложняют складчатую структуру рудного поля. Довольно многочисленны мелкие разрывные нарушения различных направлений, которые представлены крутопадающими сбросами и сбросо-сдвигами, в меньшей степени – взбросами. Также в складчатых структурах широко распространены зоны межпластового рассланцевания мощностью от первых до сотен метров, которые наиболее развиты на границах литологически отличающихся пачек и в ряде случаев контролируют рудную минерализацию. Структурно они близки осевому кливажу складок. Сближение субпараллельных разломов одного направления приводит к образованию тектонических зон, наиболее крупными из которых являются Иннокентьевско-Благовещенская, Медвежинская, Широтная и Оленья.

Иннокентьевско-Благовещенская зона смятия (сбросо-сдвиг) ограничивает с СВ Олимпиадинское месторождение и площадь рудного поля. Она является наиболее крупной и входит в систему регионального разлома СЗ направления, который фиксируется по геологическим и геофизическим данным. Зона разлома представлена полосой разлинзованных и рассланцованных пород шириной до 600 м, с четкой линейностью СЗ простирания. Предполагается, что с ее кинематической эволюцией во многом связано развитие основных складчатых и разрывных элементов Олимпиадинского рудного поля, в том числе пологих покровно-надвиговых систем с южным падением плоскостей.

Медвежинская зона разломов протягивается в СВ направлении вдоль юго-восточного крыла Медвежьей антиклинали и контролирует положение южной части Восточной Олимпиады (Главной рудной залежи). Разломы имеют крутое ($60\text{--}80^\circ$) ЮВ падение и относятся к типу нормальных сбросов с амплитудами смещения от десятков до первых сотен метров. Зона разлома сопровождается интенсивной трещиноватостью, расланцеванием, брекчированием пород, которые нередко гидротермально-метасоматически изменены и содержат вкрапленную рудную минерализацию. В СВ направлении количество разломов и, соответственно, мощность зоны увеличиваются, достигая максимума на участке ее сопряжения с Широтной зоной.

Широтная зона разломов протягивается в субширотном (З-В) направлении через все рудное поле и представляет собой сложную систему нарушений, среди которых преобладают сбросы и сбросо-сдвиги как с право-, так и с левосторонним смещением, при этом амплитуда сброса достигает 170 м, а сдвига – 230 м. Зона контролирует расположение месторождений Тырадинского и Иннокентьевского и северной части Восточной Олимпиады.

Оленья зона разломов проходит вдоль северо-западного крыла Иннокентьевской синклинали, ограничивая с северо-запада рудовмещающую пачку. В пределах месторождений Тырада и Оленья она представлена зоной интенсивно расланцованных, смятых в мелкие складки до плейчатости гидротермально измененных пород с зеркалами скольжения и имеет ЮВ падение $40\text{--}60^\circ$.

Пространственная позиция региональных нарушений и их соотношение с характером складчатости указывает, что Олимпиадинское рудное поле располагается в компрессионном дуплексе, сформированном в результате инверсии лево- и правосторонних деформаций между Иннокентьевско-Благовещенским и Западно-Полканским разломами. При этом внутреннее строение рудного поля определяется развитием складчато-надвиговых систем СВ простирания, связанных с зонами сдвигов.

В пределах рудного поля закартированы месторождения рудного и россыпного золота, а также железа, полиметаллов, вольфрама и лития [Сердюк и др., 2010]. Главной же особенностью района, помимо уникальной золотой продуктивности, является наличие в его пределах золото-сульфидного оруденения Au-Sb, Au-W и Au-Sb-W типов, а также Au-Bi оруденения (месторождение Титимухта), что отличает его от других золоторудных районов Енисейского кряжа, для которых характерно оруденение золото-кварцевого типа. К золото-сульфидным месторождениям, кроме Олимпиадинского, относятся также Тырадинское, Оленья и Высокое золоторудные месторождения, а также Иннокентьевское и Чиримбинское рудопроявления, которые в совокупности образуют Олимпиадинское рудное поле. Наряду с пространственной близостью все они имеют схожее геологическое строение, вещественный состав и морфологию рудных тел, при этом масштаб оруденения каждого из них определяется главным образом

особенностями их структурной позиции. Более 97 % всех запасов золота рудного поля сосредоточено в пределах Олимпиадинского месторождения, которое по количеству золота и степени его концентрации является уникальным.

1.3 Основные черты геологии месторождения

На поверхности Олимпиадинское месторождение состоит из двух пространственно разобщенных частей – Западной и Восточной Олимпиады. По данным бурения, на глубине они соединяются (участок Промежуточный), образуя единую широтно-вытянутую рудоносную систему (рисунок 1.6), которая на современном эрозионном срезе имеет протяженность около 2 км, с установленным вертикальным размахом оруденения более 1,4 км (по падению – около 1,7 км).

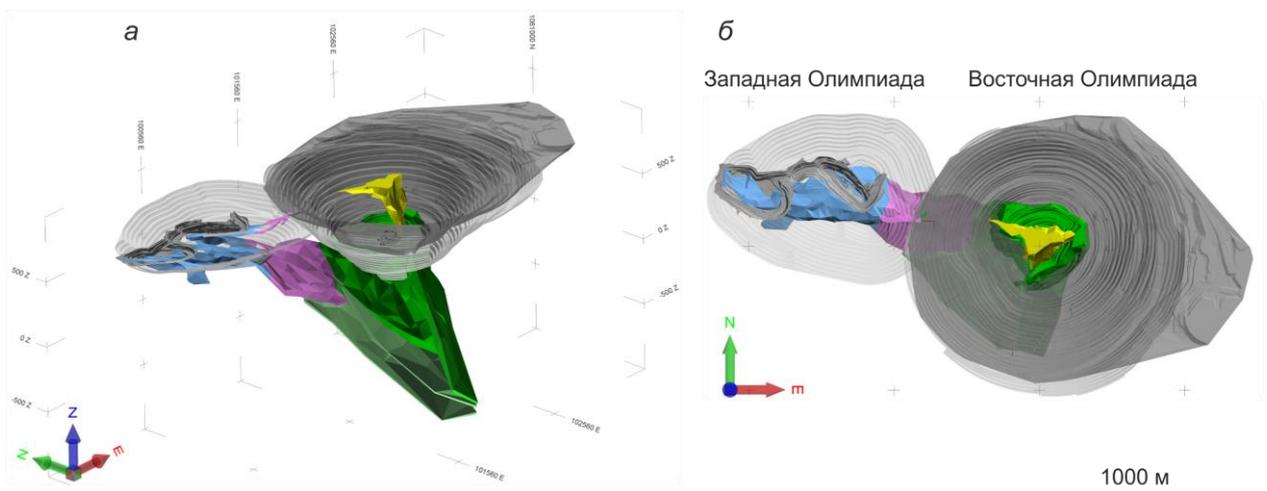


Рисунок 1.6 – Олимпиадинское месторождение. Добычные карьеры и рудные залежи по состоянию на начало 2018 г.: а – 3D-модель; б – план; синим – Западная Олимпиада; розовым – Промежуточная залежь; зеленым – сульфидные руды Восточной Олимпиады; желтым – окисленные руды Восточной Олимпиады; серым – добычные карьеры (темным – по состоянию на 01.01.2018, светлым – контур проектной открытой отработки)

Олимпиадинское месторождение находится в пределах сложно-построенной Медвежинской антиклинали, осложненной межпластовыми тектоническими зонами. Ядро складки сложено кварц-двуслюдяными сланцами, а на крыльях развиты кварц-слюдисто-карбонатные сланцы с пластами и линзовидными прослоями мраморизованных известняков и кварц-слюдисто-углеродистые сланцы. Рудные тела месторождения приурочены к крыльям и пришарнирной части этой блоково-антиклинальной структуры. Следствием различного положения в ней Западного, Промежуточного и Восточного участков месторождения является их резкое различие в масштабах оруденения.

Западная Олимпиада включает три рудных тела, которые находятся в северном крыле антиклинали и локализованы в S-образном изгибе, образованном двумя лежащими сопряженными, сильно сжатыми складками 3-го порядка. Осевые поверхности этих складок субгоризонтальные с падением от северного до южного направления ($7-150^\circ$), шарниры вытянуты в субширотном направлении и полого погружаются на восток ($10-20^\circ$). Длина складок колеблется в пределах 450–850 м, размах крыльев – до 200 м, а амплитуда – до 70–200 м. Лежачие крылья складок и осевые перегибы флексур по карбонатно-углеродистому горизонту на контактах со сланцевыми породами основания осложнены межпластовыми пологими тектоническими зонами, вдоль которых развиты метасоматические изменения и сопутствующее вкрапленное Au-сульфидное оруденение. Оно локализовано в карбонатных, в меньшей степени в углеродистых породах, образуя единую стратиформного вида пластовую рудно-метасоматическую залежь. В поперечных сечениях ее форма повторяет конфигурацию S-образного складчатого смятия с пережимами на крыльях и седловидными раздувами в замковых частях. В продольных разрезах рудная залежь распадается на ряд разноуровневых седловидных с пластовыми линейными ответвлениями тел с общим субпараллельным их склонением в пределах тектоно-складчатой структуры на восток. При разведке по результатам опробования и в зависимости от кондиционных параметров в пределах единой залежи выделяются три рудных тела (№ 1, 2 и 3). В верхних частях и на выходе рудных тел на поверхность развиты линейные зоны окисленных руд (кора выветривания), прослеженные по падению первого тела более чем на 200 м, на третьем – до глубины 60 м. В объеме рудных тел распределение золота относительно выдержанное и однородное без значительных перерывов. Повышенные содержания золота обычно приурочены к их центральным частям, к контактовым зонам разнородных пород и межпластовым тектоническим зонам. Средние содержания золота в первичных рудах варьируют от 2,5 до 8,6 г/т, в окисленных – от 3,1 до 8,9 г/т.

Промежуточный участок является продолжением Западной Олимпиады на восток. В его пределах, на продолжении рудного тела № 1, выделено мощное, выдержанное «слепое» рудное тело, которое на глубине плавно переходит в нижнюю часть Восточной Олимпиады. Оно имеет слабоволнисто-пластовую форму мощностью от 18–40 м на юге до 53–55 м на севере. Длина оконтуренной части рудного тела по падению на юг ($35-40^\circ$) составляет 340–460 м, протяженность по склонению ($25-30^\circ$) с запада на восток – 740 м, среднее содержание золота – 2,7–3,0 г/т. Ниже и выше его по разрезу в прилегающих породах выявлены субпараллельные невыдержанной мощности рудные зоны, вмещающие мелкие линзовидные рудные тела, которые при прослеживании по восстанию с востока на запад выклиниваются и, вероятно, представляют собой рудные апофизы глубокой части Восточной Олимпиады. Кроме того, в пределах Промежуточного участка вскрыто на поверхности траншеями и прослежено по падению

бурением два рудных тела. Они имеют относительно простую по морфологии пластовую форму и приурочены к единой рудоконтролирующей системе межпластовых нарушений в контактовой зоне карбонатных и углеродистых пород, осложненной складчатостью. Мощность одного из них варьирует от 5,0 до 22,5 м, длина по падению – до 393 м, протяженность по склонению – 330–337 м, среднее содержание золота – до 3,7 г/т в зависимости от выбранных кондиций. Другое имеет мощность 3–20 м, длина по падению – 67–452 м, протяженность по склонению – более 700 м при средних содержаниях золота 2,3–2,8 г/т.

Восточная Олимпиада является главной частью месторождения: на ее долю приходится около 90 % всех запасов золота. Они сосредоточены в рудном теле № 4, отрабатываемом Восточным карьером. На сегодня оно открыто по падению – самое нижнее на начало 2018 г., рудное пересечение было получено на глубинах 1 350–1 550 м от поверхности. Участок расположен в призматической части Медвежинской антиклинали, осложненной сочленением нарушений субширотного, СВ и СЗ направлений. В замковой части структуры широко развиты внутрислоистые трещины, которые обусловили интенсивное разуплотнение пород и их повышенную проницаемость, что создало благоприятные условия для движения рудоносных растворов и образования промышленных концентраций золота.

В меридиональном разрезе структура рудовмещающей осадочно-метаморфогенной толщи представляет собой опрокинутую на север изоклиналичную антиформную дизъюнктивно-складчатую структуру, с замыканием выше границы современной поверхности. Ее ядро сложено породами силикатно-карбонатной пачки, крылья маркируются породами углеродистой пачки, а отложения карбонатной пачки занимают промежуточное положение. Таким образом, рудное тело в меридиональной плоскости представляет собой объединенные крылья (сдвоенная мощность) стратифицированного рудного горизонта в замковой части складки. Складчатая структура осложнена соскладчатыми разрывными нарушениями межпластового типа, особенно развитыми вдоль границ различных литологических пачек и имеющими важное рудоконтролирующее значение.

На поверхности в горизонтальном сечении рудное тело имеет седловидную форму с раздувом в пришарнирной части и неравномерными по длине крыльями. На глубину, сохраняя седловидную форму, оно круто столбообразно погружается в южном направлении под углом 65–75° (рисунок 1.7). Во внутреннем объеме рудное тело имеет разлинзованно-полосчатое, согласное с тектонической расслоенностью строение с чередованием богатых и бедных прослоев различной мощности. В сульфидных рудах содержания золота по рудным пересечениям варьируют от 0,2 до 165,4 г/т. В целом в пределах рудных интервалов золото распределено относительно равномерно при средних содержаниях около 4 г/т. В то же время по данным опробования, в рудном теле выделяются локальные пластово- и линзообразные зоны, в которых

среднее содержание достигает 5,8–8,6 г/т. Размеры таких зон обычно составляют первые десятки метров в вертикальных и горизонтальных сечениях. Как правило, такие рудные столбы локализованы на пересечениях тектонических зон, в участках тектонической напряженности с усложненной складчатостью, в зоне контакта литологически различных пород и характеризуются более интенсивно развитой минерализацией арсенопирита и стибнита.

По вещественному составу рудно-метасоматических образований в пределах Восточной Олимпиады выделяются два субширотных блока, которые отвечают северному и южному крылу антиформы, соответственно, Северный и Южный. Оруденение в Северном блоке локализовано преимущественно в слюдисто-кварц-карбонатных сланцах с преобладающим вкрапленным золото-арсенопиритовым типом оруденения. В Южном блоке рудные образования развиты в основном пределах пачки тектонизированных полосчатых мраморов мощностью около 150 м, которые на юго-востоке перекрываются углеродистыми тектоносланцами, развитыми по породам черносланцевой пачки. Руды здесь прожилково-вкрапленные и, в отличие от Северного блока, преимущественно золото-сурьмяной ассоциации с незначительной примесью арсенопирита (рисунок 1.7).

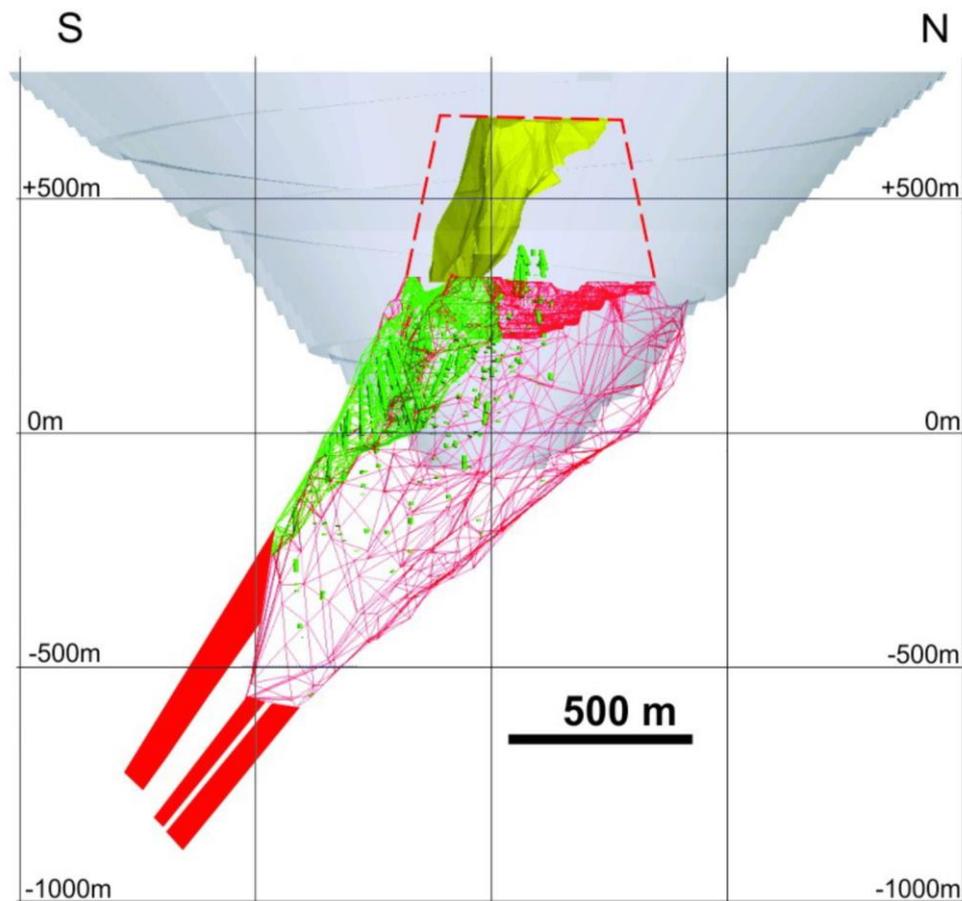


Рисунок 1.7 – Восточная Олимпиада: желтым – окисленные руды (отработаны); зеленым – $Sb > 0,4 \%$; красным (каркас) – рудные тела по борту $Au +0,75$ г/т; красным (заливка) – рудные тела по данным глубокого бурения по борту $+3$ г/т; красным (пунктир) – контур отработанных на 01.01.2018 запасов; серым – контур проектной открытой отработки

Вертикальный размах оруденения превышает 1 400 м. По глубине рудное тело не оконтурено. По данным бурения, на глубоких горизонтах содержания золота сохраняются. Подсчитанные в 2016 г. запасы ниже уровня проектируемого карьера (горизонт –60 м) для подземной отработки по борту 3 г/т до горизонта –570 м составили 79,5 млн т, при содержании 5,55 г/т (441,6 т золота). На начало 2018 г. оруденение с промышленными параметрами на Восточной Олимпиаде уже установлено на горизонте –800 м.

Литолого-стратиграфический состав пород месторождения. Породы месторождения представлены метаморфизованными стратифицированными отложениями кординской свиты (сверху вниз): углеродистые кварц-сланцевые сланцы, сланцеватые мраморы, двуслюдяные кварц-кальцитовые сланцы и кварц-гранат-двуслюдяные сланцы (рисунки 1.8–1.10).

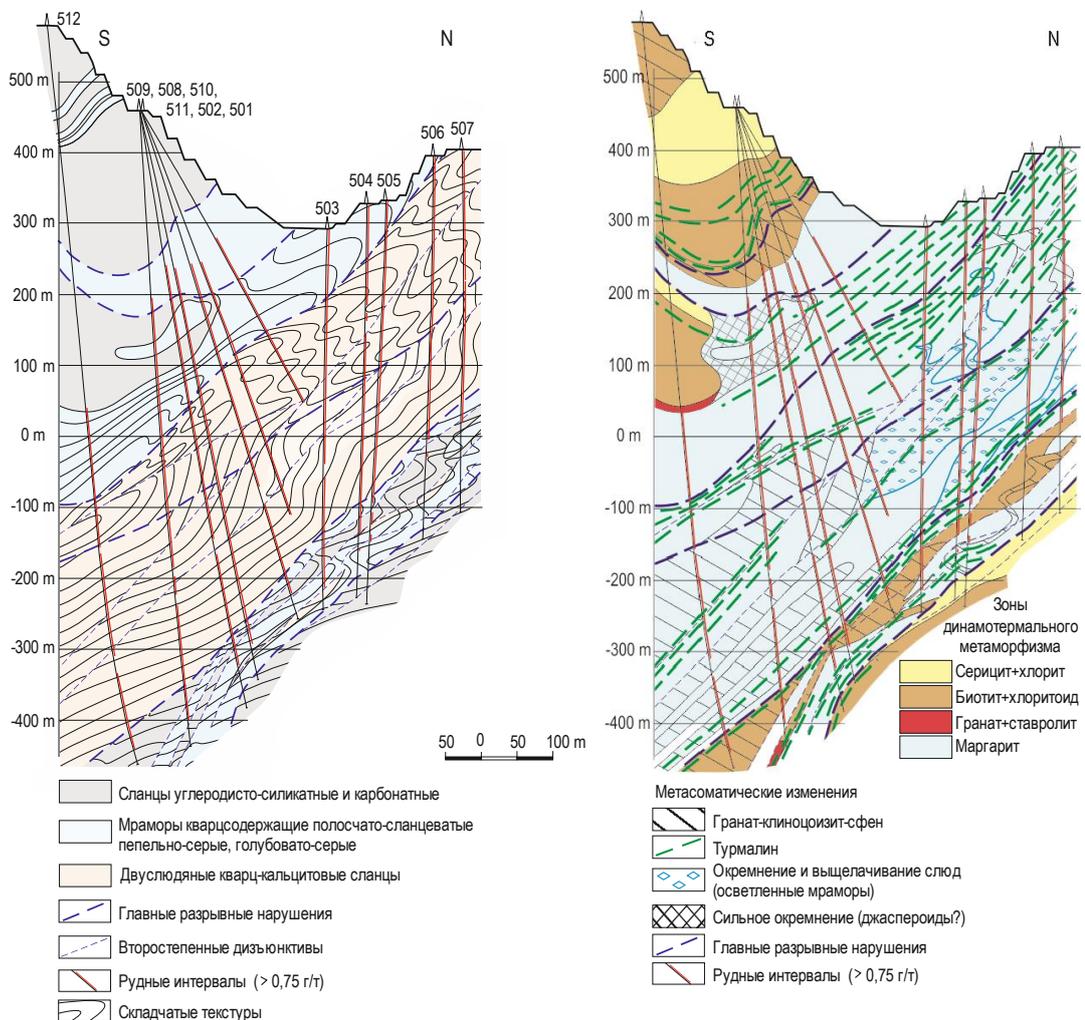


Рисунок 1.8 – Поперечный разрез по РЛ 25.5 (Восточная Олимпиада). Структурно-литологическая схема (слева) и схема метаморфической и гидротермальной зональности (справа) [Сазонов и др., 2019]

Стратифицированные породы месторождения в разной степени подвергнуты гидротермальным изменениям и содержат вкрапленность сульфидных минералов. Главными

рудовмещающими являются кварц-слюдисто-карбонатные (двуслюдяные кварц-кальцитовые) сланцы и существенно карбонатные породы (мраморы). В нижележащих кварц-двуслюдистых (кварц-гранат-двуслюдяных) и вышележащих кварц-слюдисто-углеродистых (углеродистых силикатных) сланцах оруденение отмечается только вблизи их контакта с карбонат-содержащими и карбонатными породами.

Углеродистые силикатные (углеродистые кварц-серицитовые и углеродистые биотит-хлоритоидные) сланцы черного цвета, с линзовидной сланцеватостью. Породы являются бластомилонитами (рисунки 1.9, *a–в*, 1.10, *a*). Обломки пород размером в первые миллиметры, округлой формы, пигментированы пылеватым углеродистым веществом (графитом) и закатываются по поверхностям кливажа. Обломочные фрагменты пород состоят из серицитомусковита (20–50 %), кварца (25–40 %), графита (5–10 %) и хлоритоида (5–25 %). В качестве примеси (до 10 %) встречаются турмалин, ильменит, рутил, пирит и пирротин. Единично отмечаются ставролит, гранат, биотит, плагиоклаз и кальцит.

В участках переслаивания углеродистых пород с кварцсодержащими мраморами появляются клиноцоизитовые углеродистые сланцы с содержанием клиноцоизита от 10 до 30 % объема породы. Размер его зерен достигает 0,5 мм по удлинению, он приобретает промежуточное положение между минералами основной ткани и порфиробластами.

Углеродистые двуслюдяные хлоритоидные бластомилониты вблизи разломов часто интенсивно окварцованы, содержат сыпь золотосодержащей арсенопиритовой и сурьмяной минерализации. Гидротермальная сульфидная минерализация сопровождается рекристаллизацией кварца и слабой хлоритизацией биотита.

Сланцеватые мраморы представляют собой серые, синевато-серые породы с широкой и средней полосчатостью, обусловленной интенсивностью окраски (рисунки 1.9, *г–е*, 1.10, *б*). Структура пород равномерно-мелкозернистая с размером зерен 0,20×0,07 мм. В составе пород существенно превалирует кальцит. Кварц, мусковит, хлорит, маргарит и пылеватый графит занимают не более 5–10 %. Рутил отмечается повсеместно, но его содержание менее процента. Отмечается постоянное присутствие сульфидов (пирротин и подчиненный пирит). Рудная минерализация проявлена в виде тонкой вкрапленности и гнездово-прожилковых образований, с размером наибольших зерен до 0,1 мм. В тонкозернистой массе породы развиты игольчатый и изометричный арсенопирит, в межзерновых швах – пылевидный графит, рутил, стибнит и бертьерит. Жилковидно-гнездовые обособления сульфидов представлены метазернами пирита, стибнитом, бертьеритом, пирротином, халькопиритом, сфалеритом, сурьмой самородной. Сульфидная минерализация сопровождается окварцеванием (доля гранобластового кварца возрастает до 15–30 %), появлением крупнозернистых агрегатов кальцита и кварца.

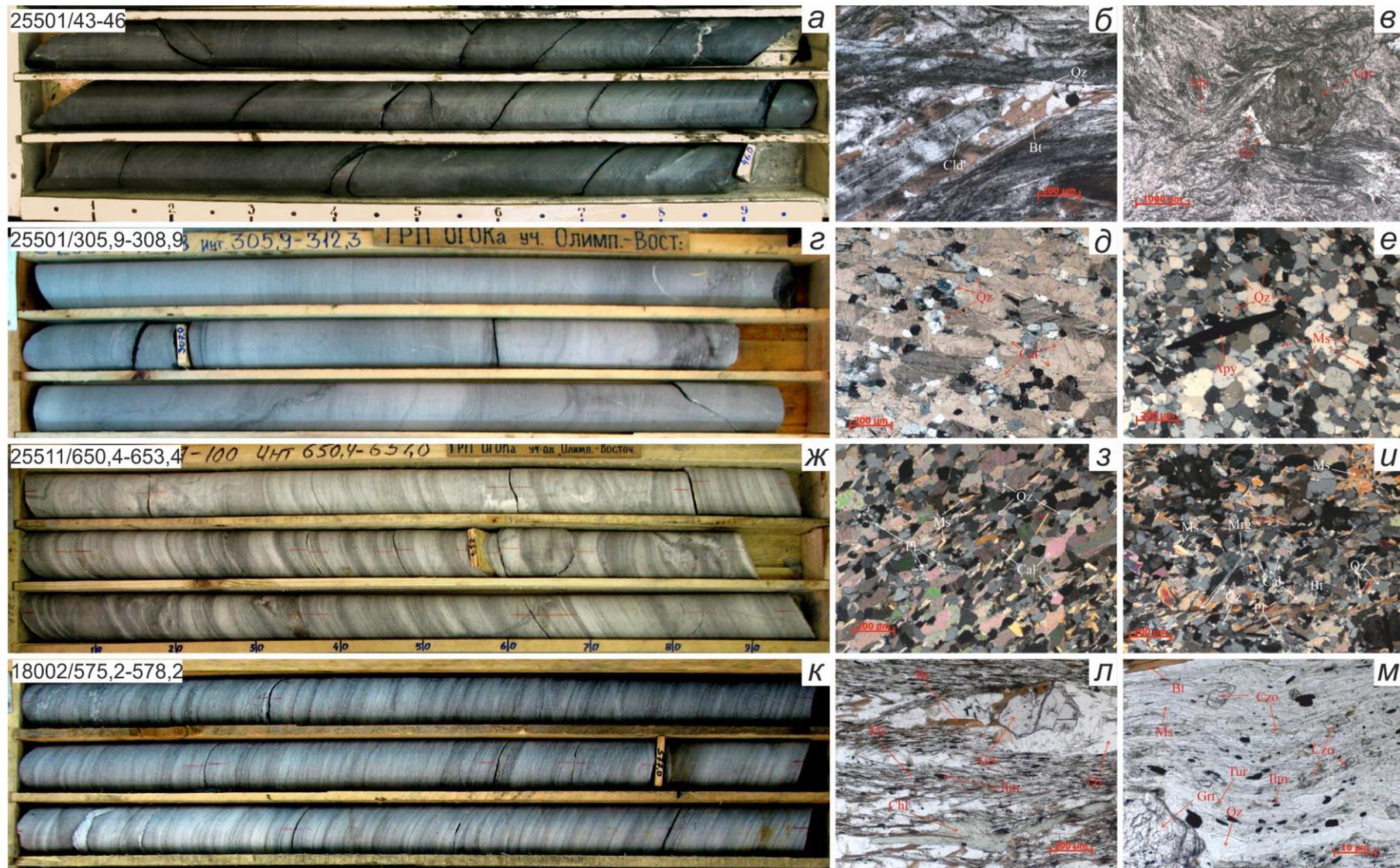


Рисунок 1.9 – Главные типы рудовмещающих пород Олимпиадинского месторождения (кern и шлифы). Описание на следующей странице

a–в – углеродистый бластомилонит: *a* (керн) – линзовидная механическая сланцеватость породы; *б* (шлиф) – биотит-хлоритоидный углеродистый бластомилонит с линзовидной механической сланцеватостью; *в* (шлиф) – гранат-хлоритоид-мусковитовый углеродистый бластомилонит; *г–е* – сланцеватые мраморы: *г* (керн) – широкая полосчатость породы; *д* (шлиф) – гранобластическая микроструктура кварц-кальцитового агрегата безрудной породы, *е* (шлиф) – апокарбонатный кварцит рудного интервала, в центральной части – игольчатый кристалл арсенопирита в сотовом агрегате кварца; *ж–и* – двуслюдяной кварц-кальцитовый сланец: *ж* (керн) – полосчатая, мелкоскладчатая текстура породы; *з* (шлиф) – лепидогранобластовая микроструктура сланца; *и* (шлиф) – окварцованный слюдяной кварц-карбонатный сланец с беспорядочной ориентировкой слюд; *к–м* – гранат-двуслюдяно-кварцевый сланец: *к* (керн) – механическая полосчатость сланца; *л* (шлиф) – порфиробласты граната в лепидобластовой основной ткани; *м* (шлиф) – клиноцоизит, мусковит, турмалин в измененном сланце

Единично здесь также отмечаются спутанно-волосовидные выделения графита (0,0001–0,0005×0,2 мм), пронизывающие агрегат породообразующих минералов. Обособления такого графита (0,3×0,5 мм) располагаются вдоль поверхностей сланцеватости, совместно с рассредоточенной вкрапленностью изометричного псевдодипирамидального арсенопирита, стибнита, пирротина, пирита и пластинчатого графита.

Двуслюдяные кварц-кальцитовые сланцы, как правило, светло-серо-зеленой окраски, иногда с коричневатым оттенком, и со средней и слабой сланцеватостью. Породы обладают тонкой (0,5–2,0 см), средней (5–10 см) и широкой (50–80 см) полосчатостью (рисунки 1.9, *ж–и*, 1.10, *в*). Среди минералов преобладают кальцит (15–40 %), кварц (10–40 %), плагиоклаз (5–20 %), мусковит (5–25 %), биотит (5–35 %), маргарит (до 1 %), турмалин (1–3 %), рутил (3–5 %), сульфиды (3–10 %). Для пород характерно линзовидно-пятнистое распределение минералов и псевдоморфные структуры. В участках с повышенным содержанием мусковита (до 25 %) минерал развивается в виде крупночешуйчатых псевдоморфоз по биотиту. В породах широко проявлена сульфидная минерализация, включающая почти все диагностированные на месторождении рудные минералы. Текстуры руд вкрапленные, прожилково-гнездовые.

Среди слюдяно-кварц-кальцитовых сланцев встречаются окварцованные и титанит-клиноцоизитовые кварц-кальцитовые метасоматиты. В пределах рудных интервалов гранат-титанит-клиноцоизитовые двуслюдяные кварц-кальцитовые сланцы подверглись мусковитизации, окварцеванию и сульфидизации. Первичными метаморфогенными минералами этих пород являются кварц, кальцит, андезин, биотит, мусковит, маргарит, хлорит. На заключительных стадиях метаморфизма проявился кальциевый метасоматоз с кристаллизацией граната, клиноцоизита, титанита, альбита, КПШ. Позднее (внутрирудное) окварцевание сопровождалось растворением и частичным переотложением клиноцоизита, титанита и граната; кристаллизацией лабрадор-анортита, перекристаллизацией кварца (с привнесом незначительного количества SiO₂), кальцита, появлением доломита и образованием кальцит-

серицитовых псевдоморфоз по андезину. По аналогии со сланцеватыми мраморами на участках с повышенным содержанием мусковита (до 25 %) минерал развивается в виде псевдоморфоз по биотиту, с сохранением реликтовых пакетов биотита. Псевдоморфозы сопровождаются обильной тонкой вкрапленностью рутила. На последнем этапе формирования пород проявилась сульфидизация (ранний пирротин и пирит, игольчатый арсенопирит, редкая сурьмяная минерализация). Арсенопирит очень часто прорастает биотит, но тяготения арсенопиритовой вкрапленности к биотитовым полоскам не отмечено.

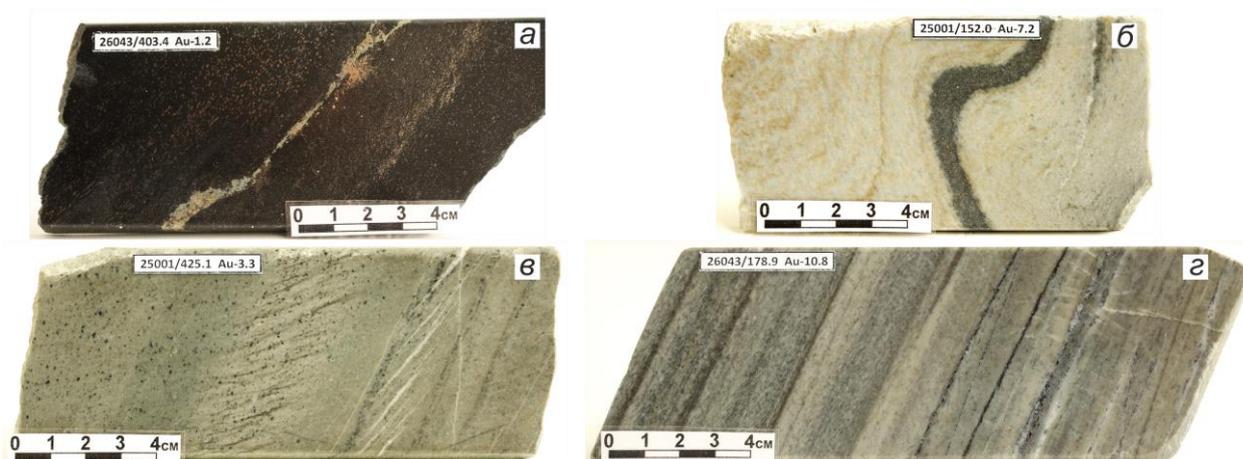


Рисунок 1.10 – Главные типы рудовмещающих пород Олимпиадинского месторождения (штупные образцы): *а* – углеродистый серицит-кварцевый сланец с гнездово-вкрапленной и прожилковой минерализацией (пирит, пирротин, примесь арсенопирита, халькопирита, сфалерита, тетраэдрита); *б* – кварцсодержащий мрамор с вкрапленно-полосчатой сульфидизацией (пирротин, пирит, арсенопирит, примесь халькопирита и ульманита); *в* – кварц-слюдисто-карбонатный сланец с трещинами кливажа и вкрапленной пирротин-пирит-арсенопиритовой минерализацией; *г* – полосчатый кварц-слюдисто-карбонатный сланец с просечковидно-вкрапленной пирротин-арсенопирит-сурьмянистой минерализацией

Изредка среди описываемых пород отмечаются параллельные линзы окварцованных и сульфидизированных мраморов, хорошо отличающихся по белой окраске. Для них характерна реликтовая полосчатость, обусловленная вкрапленностью сульфидов по поверхностям раздела полос. Структура их мелкозернистая, сахаровидная, с размером зерен $\sim 0,1-0,2$ мм. В составе этих пород преобладают перекристаллизованные и неравномерно распределенные кварц и кальцит, при этом кварц образует линзочки среди существенно кальцитовой ткани. Содержание мусковита, реликтовых плагиоклаза, хлорита и маргарита не превышает 10 %. Отмечается постоянное присутствие тонкого рутила ($<0,007$ мм) и реже – бледно-зеленого турмалина и апатита. В разрезе тел «обеленных» метасоматитов отмечены существенно кальцитовые (около 50 % объема), кварц-кальцитовые (~ 10 %) и кварцевые (~ 40 %) обособления, при этом последние сопровождают сульфидные образования в виде пятен мощностью от сантиметров до первых десятков сантиметров.

Для двуслюдяных кварц-кальцитовых сланцев характерно появление сегрегационных прожилков и гнезд кальцита с укрупнением зерен минерала в 5–10 раз. В сегрегациях совместно с кальцитом в ничтожном количестве отмечается кварц. К сегрегациям кварц-кальцитового состава приурочены сульфидные минералы поздних стадий рудообразования. Минеральный состав сульфидов чрезвычайно разнообразен, встречаются выделения сульфидов полиметаллов, минералов никеля и кобальта. Часты микровыделения золота, аурустибита, а также теллуридов. Рудный процесс привел к укрупнению зерен кальцита, кварца и повышению доли крупных зерен рутила. Игольчатый арсенопирит претерпевает рекристаллизацию с образованием звездчатых сростаний и псевдодипирамидальных кристаллов. Перекристаллизованный арсенопирит тесно ассоциирует с пиритом и пирротинном. Отмечаются трещинные выделения золота самородного в игольчатом арсенопирите, что может указывать на ремобилизацию «невидимого» золота в процессе метаморфизма руд [Fougerouse et al., 2016a, б]. Здесь же встречаются симплектиты пирротин-гудмундита. В прожилковых обособлениях кальцита развивается бертьерит в виде одиночных зерен и агрегатов размером в первые миллиметры.

Кварц-гранат-двуслюдяные сланцы расположены в нижней части разреза стратифицированной толщи месторождения и распространены в ядрах лежащих складок. Породы имеют серо-зеленый цвет с коричневатым оттенком (рисунки 1.9, *к-м*, 1.10, *г*). Для сланцев характерна нитевидная (0,1 см), тонкая (0,5–1,0 см) и широкая (>10 см) полосчатость с постепенными границами, выраженная в изменении цветовых оттенков в полосках. Около 50 % разреза толщи сланцев собрано в мелкую складчатость. Чуть меньше по объему в толще гранат-двуслюдяных сланцев занимают будинированные и милонитизированные породы. Для пород проявлен кливаж в сочетании с микроплойчатостью или микроразлинзованием.

Минеральный парагенезис основной ткани сланцев представлен биотитом (15–35 %), мусковитом (5–40 %), кварцем (20–40 %). В тонкозернистой (0,050–0,005 мм) основной ткани появляются микропорфиробласты сиреневого альмандина (0,5–1,3 мм) и зеленого хлорита (1,0–1,5 мм). Гранат распределен в породе равномерно, его содержание не превышает 3–5 %. Хлорит-рипидолит обычно овальной морфологии, группируется в цепочки одиночных чешуек, приуроченных к трещинам кливажа, секущим полосчатость. Количество порфиробласт хлорита сопоставимо с содержанием граната. Замки мелких складок и линзы скольжения характеризуются увеличением доли кварца, вплоть до мономинеральности. В светлоокрашенной части породы наряду с кварцем присутствует серицитизированный плагиоклаз № 28–35 (5–30 %, редко более). В незначительных количествах отмечается поздний метасоматический карбонат (до 5 %). Среди аксессуаров распространены турмалин (<2 %), апатит (<1 %), а также сульфиды (пирротин и подчиненный пирит). Часто встречается ильменит (до 3 %), с тенденцией к уменьшению его доли по мере увеличения содержаний сульфидов. Оруденелые гранат-

двуслюдяные сланцы мусковитизированы и окварцованы, однако макроскопически они незначительно отличаются от безрудных. В рудных интервалах для пород свойственна более крупная зернистость с обильным мусковитом и сульфидной минерализацией. Измененные породы характеризуются примесью карбоната в основной ткани и прожилках. Гранат часто замещается хлоритом. Количество биотита обычно уменьшается вплоть до полного исчезновения, а содержание мусковита увеличивается до 60–70 %. В мусковитизированной рудной толще отмечаются гнезда окварцованных пород с подчиненным количеством мусковита относительно кварца. Характерно присутствие пойкилобластов титанита. Минерал имеет пойкилобластовое строение с многочисленными включениями кварца, реже клиноцоизита и карбоната. Отмечены сростания титанита и пирротина, а также включения в нем пирротина. В некоторых случаях проявлены микронные прожилки пирротина, секущие пойкилобласты титанита. Редко в минерале присутствуют идиобласты игольчатого арсенопирита.

Кварц-гранат-двуслюдяные сланцы почти не содержат промышленное оруденение. Рудные тела сравнительно небольшого размера, характеризуются появлением субсогласной сланцеватости мономинеральной вкрапленности пирротина (от 0,1×0,3 до 0,2×0,6 мм), также отмечаются линзовидные сплошные агрегаты минерала. В ассоциации с пирротинном проявлены арсенопирит, халькопирит, рутил и титанит. В единичных случаях встречены тонкие каемки (<0,01 мм) герсдорфита. Халькопирит образует мелкие редкие включения (0,02–0,15 мм) в пирротине и выделения среди нерудных минералов в сростании с пирротинном. Арсенопирит образует неравномерную вкрапленность среди нерудных минералов в виде редких одиночных идиоморфных игольчатых кристаллов (от 0,02×0,15 до 0,03×0,35 мм) и густо вкрапленных массивных агрегатов среди сульфидизированных участков пород. Арсенопирит встречается во включениях в пирротине, ассоциирует с пиритом. Пирит присутствует обычно в прожилках кварц-карбонатного состава, нередко совместно с арсенопиритом. Он образует одиночные зерна (десятые доли миллиметра) и кристаллически-зернистые агрегаты. Иногда отмечена цементация арсенопирита пиритом.

Метасоматиты. В пределах зон динамотермального метаморфизма проявлены гидротермально-метасоматические изменения. Наблюдается пространственная связь зон золоторудной минерализации и метасоматических изменений. Метасоматические преобразования вмещающих пород на Олимпиадинском месторождении широко проявлены [Ли, 2003; Vorisenko et al., 2014; Сазонов и др., 2019], что обусловлено пестрым литологическим составом вмещающих пород и неоднократным разновозрастным гидротермально-метасоматическим процессом. Типичными изменениями пород рудно-минерализованной зоны являются кальциевый и кремнистый метасоматоз, рутилизация, турмалинизация, графитизация

(битумизация) и сульфидизация. Наиболее тесная пространственная связь золота характерна для сульфидизированных пород [Сазонов и др., 2019].

В рудном поле широко развит предрудный кальциевый метасоматоз. Карбонатизированные породы приурочены к участкам милонитизации и переслаивания химически неоднородных литологических пачек углеродистых, карбонатных, силикатно-карбонатных и силикатных пород. Макроскопически эти породы практически неотличимы от неизмененных – в них сохраняется реликтовая полосчатость, цвет, зернистость, при этом отмечаются новообразования клиноцоизита, цоизита, титанита, граната, калишпата и альбита. Кислотный метасоматоз кремнистого подотряда сопровождает рудные тела и приводит к образованию зон пятнистого окварцевания в карбонатных и карбонатсодержащих породах. Зоны окварцевания незначительны по мощности. Среди кислотных метасоматитов в пределах рудных тел отмечаются существенно кальцитовые породы, вероятно образовавшиеся в результате отгонки извести на фланги окварцованных пород. Участками развиты «обеленные» окварцованные мраморы, представляющие продукты кислотного выщелачивания железо-магнезиальных породообразующих минералов. Кислотный метасоматоз внутрирудный, он проявился после образования игольчатого арсенопирита, между ранней арсенопиритовой и более поздней галенит-сфалеритовой минерализацией. Вышеописанные кислотные метасоматиты находят много общего с джаспероидами, однако процесс окварцевания карбонатной матрицы развит недостаточно полно [Сазонов и др., 2019].

Заметную роль в метасоматических преобразованиях пород рудного поля играет боровый метасоматоз (турмалинизация). Процесс характеризуется присутствием в повышенных количествах турмалина, который образует слабо выраженные полосы вдоль зон рассланцевания, дизъюнктивных и пликативных нарушений в сланцевой толще рудной зоны. Турмалин имеет дравит-увит-шерловый состав и характеризуется идиоморфными кристаллами (0,01–0,08 мм) с беспорядочной ориентировкой относительно сланцеватости либо полосчатости. Наблюдения показывают, что боровый метасоматоз развивался в предрудный этап и прямой корреляции с золотой минерализацией не имеет.

Главным процессом, приведшим к формированию Олимпиадинского месторождения, является сульфидизация. Предполагается, что образование сульфидной вкрапленности осуществлялось метасоматическим путем и выполнением микротрещин. Минеральный состав метасоматитов, несущих золото-сульфидное оруденение, чаще всего имеет мусковит-кварц-кальцитовый состав со значительными вариациями содержаний этих минералов. Сульфидная минерализация по видовому составу и взаимоотношениям минералов практически идентична на всех участках рудного поля. Основным концентратором золота является тонкоигольчатый арсенопирит. Этот минерал может присутствовать в скарноидах, кварц-карбонатных с

клиноцоизитом, существенно кварцевых и существенно карбонатных метасоматитах, в то же время устойчивой корреляции между содержаниями метасоматических минералов и арсенопирита не наблюдается.

Формирование метасоматических ассоциаций клиноцоизит + титанит в метапелитах и гранат + клиноцоизит + актинолит + титанит в метамергелях [Винклер, 1979] происходило при температурах 320–480 °С и давлениях 1,3–3,5 кбар. Температура образования мусковита из кварц-мусковит-карбонатных метасоматитов рудных тел, определенная по парагонит-фенгитовому геотермобарометру [Добрецов, 1977], составила 290–380 °С, давление – 1,0–3,5 кбар.

Интересна и дискуссионна роль углеводородов в рудообразовании – метановых, нафтеновых, ароматических, смол, асфальтенов, которые обнаружены методом люминесцентной микроскопии в ассоциации с сульфидами продуктивных комплексов Восточной Олимпиады в концентрациях 0,02–0,06 %. Во флюидных включениях в жильном кварце и в рудных метасоматитах методом газовой хромато-масс-спектрометрии выявлены алифатические, циклические, кислородсодержащие и гетероциклические углеводороды. Примечательным является случай, имевший место 15 июня 2018 г. при проходке скважины 2 dh-49 буровой установкой, расположенной на 200-м горизонте карьера Восточный. При достижении глубины 260 м было зафиксировано выделение метана (до 9,5 %) и углекислоты, продолжавшееся до 17 июня 2018 г.

Геохимия рудного тела. Золоторудные тела Олимпиадинского месторождения сопровождаются эндогенными геохимическими ореолами, которые распространены в стороны и вверх от рудных тел на $n \times (10–100)$ м. Они имеют линейно-вытянутую полосовидную и удлиненно-овальную форму, подчиненную складчатой структуре вмещающей толщи пород и продольным межпластовым разрывным нарушениям. Кроме золота контрастные ореолы образуют лишь три элемента – As, Sb, W. Выделяются геохимические ореолы Ag, Pb, Co, Ni, Mn и Zn, но их аномалии не всегда четко выражены и значительно уступают основным спутникам золота по размерам. Интенсивность и размер ореолов во многом зависят от литологических и физико-химических свойств вмещающих пород и структурно-тектонических условий. Наиболее яркие и значительные по масштабам ореолы на Олимпиадинском месторождении сопровождают рудные тела в кварц-слюдисто-карбонатных сланцах и мраморизованных известняках, которые отличаются повышенной химической активностью и проницаемостью, а также в зоне их тектонически нарушенного контакта с перекрывающими кварц-слюдяно-углеродистыми сланцами. С удалением от зоны контакта и переходом в слабопроницаемые углеродистые сланцы

интенсивность и размеры ореолов заметно уменьшаются. То же самое наблюдается и в подстилающих карбонатные породы кварц-гранат-сланцевых сланцах.

На Восточной Олимпиаде в поперечной зональности хорошо проявлено асимметричное строение первичных геохимических ореолов [Ли, 2003], которое находит свое выражение и в минеральном составе главных рудных ассоциаций (рисунок 1.11). В висячем боку рудной залежи ведущую роль играют Sb, As и Mn. В лежащем боку наблюдается заметно меньшая роль Sb, при этом увеличивается относительное количество W, Co, Ni и Pb. Осевая геохимическая зональность по падению рудного тела на протяжении 700 м в интервале от -400 до +100 м имеет следующий вид (снизу вверх): Au–As–Mo–Bi–W–Zn–Sn–(Ni, Co)–(Ti, Cu)–Sb–Ag.

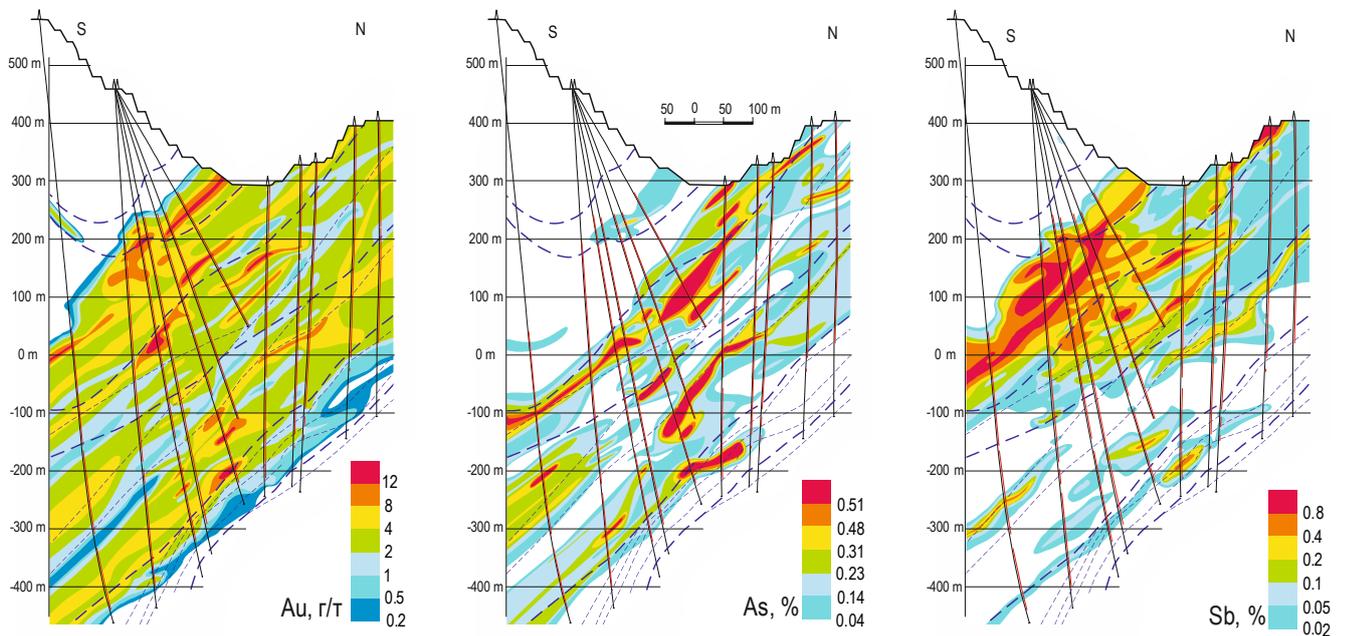


Рисунок 1.11 – Распределение Au, As, Sb в поперечном разрезе по РЛ 25.5 (Восточная Олимпиада)

Геохимические поля в окисленных рудах отражают отмеченную выше зональность минерально-геохимических парагенезисов и характеризуются высоконтрастными геохимическими ассоциациями элементов: Au (Sb, W, As, Pb, Ag); Au, W, Sb (As, Pb, Cu); Sb, Au (W, As).

ГЛАВА 2. РУДНАЯ МИНЕРАЛОГИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЯ

В главе приведены сведения о золото-сульфидной минерализации гидротермально измененных пород. Показаны основные минеральные комплексы руд и последовательность их образования.

При подготовке главы использованы результаты геологических исследований, выполненных автором совместно с А. М. Сазоновым, К. В. Лобановым, Е. А. Звягиной, С. И. Леонтьевым, А. В. Мацюшевским, А. Ю. Некрасовым, А. Б. Бородушкиным, В. А. Поперековым, В. В. Журавлевым, С. С. Ильиным, Ю. А. Калининим, А. А. Савичевым, Н. А. Некрасовой, А. С. Якубчуком и опубликованных в работах [Сазонов и др., 2019; Sazonov et al., 2020].

2.1 Минералогия и стадийность формирования руд

В разделе приводятся сведения о первичных и окисленных рудах месторождения. Охарактеризована минералогия руд и показана стадийность формирования первичных золото-сульфидных руд. Дана характеристика самородного золота в различных типах руд.

2.1.1 Первичные руды

В первичных (сульфидных) рудах заключены основные запасы благородного металла Олимпиадинского месторождения. Рудные тела локализованы в зонах кварц-слюдяно-карбонатных метасоматически измененных пород, в которых содержание вкрапленной сульфидной минерализации варьирует от 2 до 5–7 %. Главными минералами оруденелых пород являются: карбонаты (кальцит, анкерит) – 35–40 %, кварц – 30–43 %, слюды (мусковит – 8–10 %, биотит – 10–15 %) и хлорит (магнезиальный) – $n \times 1$ %. Содержание остальных минералов незначительно, за исключением клиноцоизита (до 7,5 вес. %). Минералогия рудных (сульфидных) минералов разнообразна, на сегодня диагностировано более 30 минералов (сульфиды, сульфосоли, стибниды, сульфоарсениды, сульфостибниды, теллуриды, самородные элементы и др.). Валовый химический состав сульфидных руд отвечает минеральному и характеризуется преобладанием SiO_2 , CaO , Al_2O_3 , CO_2 , MgO и $\text{Fe}_{\text{общ}}$. Содержание данных компонентов варьирует в широких пределах, как и мышьяка и сурьмы, количество которых зависит от развитой в рудах минеральной ассоциации. Главным полезным элементом руд является золото, с попутными серебром и сурьмой.

2.1.1.1 Типы руд, минералогия и стадийность образования

Как было отмечено выше, на месторождении диагностировано порядка 30 рудных минералов: сульфоарсениды, стибниды, сульфосоли, сульфостибниды, теллуриды и самородные металлы; среди которых преобладают пирротин, арсенопирит, стибнит, пирит (таблица 2.1). Остальные минералы, за исключением золота, присутствуют в подчиненном количестве.

Таблица 2.1 – Минеральный состав первичных сульфидных руд Олимпиадинского месторождения

Минерал	Формула	Сод., мас. %	Распространенность
Кальцит (сидерит, доломит)	$\text{CaCO}_3, \text{FeCO}_3, \text{MgCO}_3$	41–55	Главный Второстепенные
Кварц	SiO_2	36–56	Главный
Слюды (серицит, биотит, мусковит, маргарит, хлоритоид)	$\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2;$ $\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe})_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH}, \text{F})_2$	1,0–6,7	Распространенный Второстепенные
Флюорит	CaF_2	Ед. з.*	Редкий
Графит	C		
Рутил	TiO_2		
Ильменит	FeTiO_3		
Магнетит	$(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+})\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$		
Гематит	Fe_2O_3		
Арсенопирит	FeAsS		
Пирротин	FeS	0,06–1,00	Второстепенный
Халькопирит	CuFeS_2	Ед. з.	Редкий
Галенит	PbS		
Сфалерит	ZnS		
Кобальтин	CoAsS		
Герсдорфит	NiAsS		Весьма редкий
Киноварь	HgS		
Пирит	FeS_2		Редкий
Марказит	FeS_2		
Мельниковит	FeS_2		Весьма редкий
Висмутин	Bi_2S_3		
Алабандин	MnS		
Пентландит	$(\text{Fe}, \text{Ni})_9\text{S}_8$		
Виоларит	$\text{Fe}^{2+}\text{Ni}^{3+}_2\text{S}_4$		
Молибденит	MoS_2		
Кубанит	CuFe_2S_3		
Валлериит	$4(\text{Fe}, \text{Cu})\text{S} \cdot 3(\text{Mg}, \text{Al})(\text{OH})_2$		
Борнит	Cu_5FeS_4		
Кобальтин	CoAsS		
Макинавит	$(\text{Fe}, \text{Ni})_9\text{S}_8$		
Стибнит	Sb_2S_3		0,03
Гудмундит	FeSbS	Ед. з.	Редкий
Бертьерит	FeSb_2S_4		Второстепенный
Плагинит	$\text{Pb}_5\text{Sb}_5\text{S}_{17}$		Редкий
Ульманит	NiSbS		
Виллиамит	$(\text{Co}, \text{Ni})\text{SbS}$		Весьма редкий
Костибит	CoSbS		
Брейтгауптит	NiSb		
Халькостибит	CuSbS_2		
Бурнонит	CuPbSbS_3		
Джемсонит	$\text{Pb}_4\text{FeSb}_6\text{S}_{14}$		
Нисбит	NiSb_2		

Окончание таблицы 2.1

Минерал	Формула	Сод., мас. %	Распространенность
Тетраэдрит	$Cu_{12}Sb_4S_{13}$	Ед. з.	Редкий
Золото	Au	До 4 г/т	Главный
Ауростибит	$AuSb_2$	Знаки	Второстепенный
Сурьма	Sb		
Свинец	Pb	Ед. з.	Весьма редкий
Ртуть	Hg		
Теллуриды висмута	$BiTe$		
Алтаит	$PbTe$		
Колорадоит	$HgTe$		
Шеелит	$CaWO_4$		
Вольфрамит	$(Mn, Fe)WO_4$		Весьма редкий

*Ед. з. – единичные зерна

Основная часть сульфидных минералов и золота самородного представлена в виде тонкой вкрапленности субмикронных зерен. Лишь некоторые минералы, как правило поздних стадий, образуют массивные (сливные) выделения, в первую очередь это минералы сурьмы (стибнит – бертьерит), пирротин и поздний арсенопирит. Содержание золота по результатам опробования в рудах варьирует от 0,2 до $n \times 10$ г/т. Как правило золото тонкое в ассоциации с сульфидами и нерудными минералами, однако встречаются крупные, гнездовые его выделения, сопровождающиеся ураганскими содержаниями (до кг/т) (рисунок 2.1). Распределение золота неравномерное с коэффициентом вариации от 78 до 96 %.

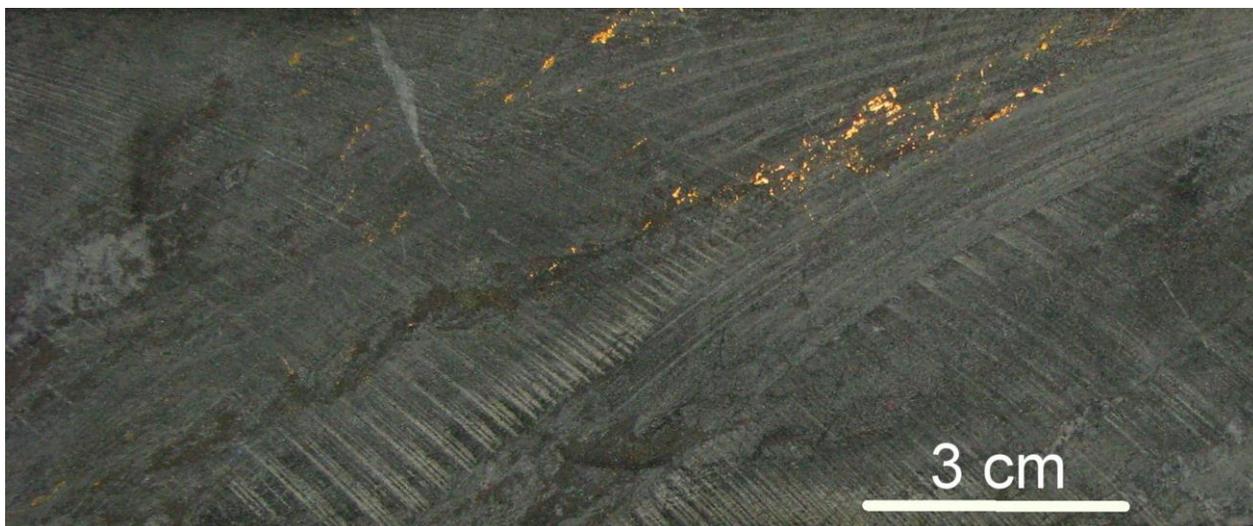


Рисунок 2.1 – Самородное золото в ассоциации с минералами золото-мышьяк-сурьмяных руд в углеродизированных кварц-двуслюдяно-карбонатных сланцах (спил керн, Восточная Олимпиада, скважина 23505, интервал 305,0–305,3 м)

Стадийность минералообразования. На основании детального изучения рудной минералогии месторождения выделен ряд минеральных комплексов, которые отвечают разновозрастному проявлению гидротермальной активности рудной системы, разделенному тектоническими перерывами минералообразования [Сазонов и др., 2019] (таблица 2.2).

Ранний вкрапленный сульфидный комплекс золото-мышьяковых руд представлен тонкоигольчатым арсенопиритом, пиритом, пирротином и сульфидами полиметаллов. Комплекс картируется в окварцованных и мусковитизированных метасоматитах, двуслюдяно-кварц-карбонатных сланцах. Это наиболее ранние ассоциации на месторождении, несущие тонкое «невидимое» золото, которое концентрируется в основном в игольчатом арсенопирите.

Таблица 2.2. Схема последовательности рудного минералообразования

Ассоциация Минерал	Ранних сульфидов	Сульфидов полиметаллов	Поздних сульфидов	Пострудных минералов
УВ	—	—	—	
Кварц	—	—	—	—
Карбонаты		—	—	—
Флюорит				—
Вольфрамит* (Fe,Mn)WO ₄	—			
Шселит* CaWO ₄	—			
Пирротин Fe ₍₁₋₃₎ S	—	—	—	
Арсенопирит FeAsS	—	—	—	
Золото (Au,Ag)	—	—	—	
Пирит FeS ₂	—	—	—	
Халькопирит CuFeS ₂	—	—	—	
Сфалерит ZnS		—	—	
Галенит PbS		—	—	
Кубанит CuFe ₂ S ₃		—	—	
Борнит Cu ₃ FeS ₄		—	—	
Тетраэдрит (Cu,Fe) ₁₂ Sb ₄ S ₁₃		—	—	
Плагионит Pb ₂ Sb ₂ S ₁₇			—	
Кобальтин CoAsS			—	
Герсдорфит (Ni,Co)AsS			—	
Виллиамит (Co,Ni)SbS			—	
Макинавит (Fe,Ni) ₇ S ₈			—	
Ульманит NiSbS			—	
Брейтгаузит NiSb			—	
Алтаит PbTe			—	
Колорадоит HgTe			—	
Хеллейит Bi ₂ Te ₃			—	
Марказит FeS ₂			—	
Гудмундит FeSbS			—	
Бертьерит FeSb ₂ S ₄			—	
Джемсонит Pb ₃ FeSb ₆ S ₁₄			—	
Ауростибит AuSb ₂			—	
Стибнит Sb ₂ S ₃			—	
Сурьма Sb			—	
Ртуть Hg			— ?	

Примечание. Толстой линией указаны главные минералы стадий, тонкой – второстепенные; *По данным предшественников

Поздний золото-сурьмяный (стибнит-бертьеритовый) комплекс проявлен со значительным отрывом и наложен на парагенезисы раннего комплекса, он развит преимущественно в Южном блоке Восточной Олимпиады в зоне влияния Медвежьего разлома (см. рисунки 1.7, 2.2). Текстуры руд, как правило, вкрапленно-прожилковые, гнездовые, с нередкими массивными, сливными выделениями сурьмяных минералов и с более крупным, редко с видимым самородным золотом и ауростибитом.

Минералогия конца стадии поздних сульфидов очень разнообразна, помимо наиболее распространенного в месторождениях сурьмы стибнита, здесь развиты также бертьерит, гудмундит, самородная сурьма и в подчиненном количестве тетраэдрит, джемсонит, халькопирит. Существующие парагенезисы указывают на сложную эволюцию рудной системы,

поскольку некоторые из перечисленных ассоциаций нестабильны и реагируют на изменение условий переходом в другие минералы, как это было показано на других месторождениях [Barton, 1971; Tatsuka, Morimoto, 1977; Seal et al., 1992; Normand, Gauthier, Jebrak, 1996; Williams-Jones, Normand, 1997; An, Zhu, 2010].

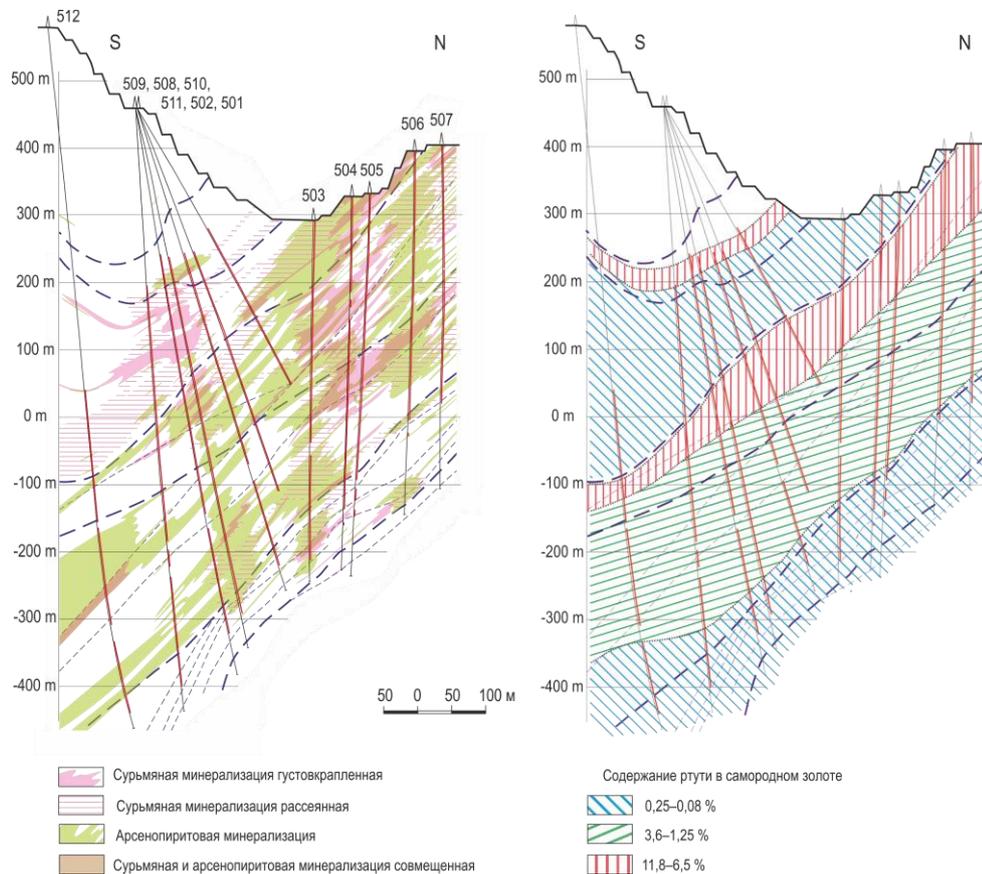


Рисунок 2.2 – Поперечный разрез по РЛ 25.5 (Восточная Олимпиада). Схема распространения главных рудных минеральных ассоциаций (слева) и содержание ртути в золоте (справа)

На основании анализа взаимоотношения минералов сурьмы и фазовой диаграммы в системе Fe–Sb–S [Williams-Jones, Normand, 1995] можно предположить, что формирование минерализации происходило в узком температурном поле при общем снижении фугитивности серы до минимальных значений (рисунок 2.3) по генерализованной последовательности: бертьерит → стибнит → самородная сурьма. Стоит отметить, что сложность взаимоотношений минералов стадии допускает неоднозначность в трактовке последовательности их образования.

Так, можно выделить несколько различных ассоциаций гудмундита, который встречается в виде хорошо ограненных идиоморфных кристаллов, в тесных симплектитовых сростаниях с тетраэдритом и халькопиритом, а также в виде симплектитов гудмундит-пирротинового состава на границах бертьерита. Нередко в этих ассоциациях отмечаются джемсонит и самородная сурьма (рисунок 2.3). В связи с этим предполагается, что в течение стадии гудмундит имел

несколько зарождений, образованных разными путями. Так, наиболее ранний гудмундит мог формироваться как продукт распада тетраэдрита по реакции [Williams-Jones, Normand, 1997]:

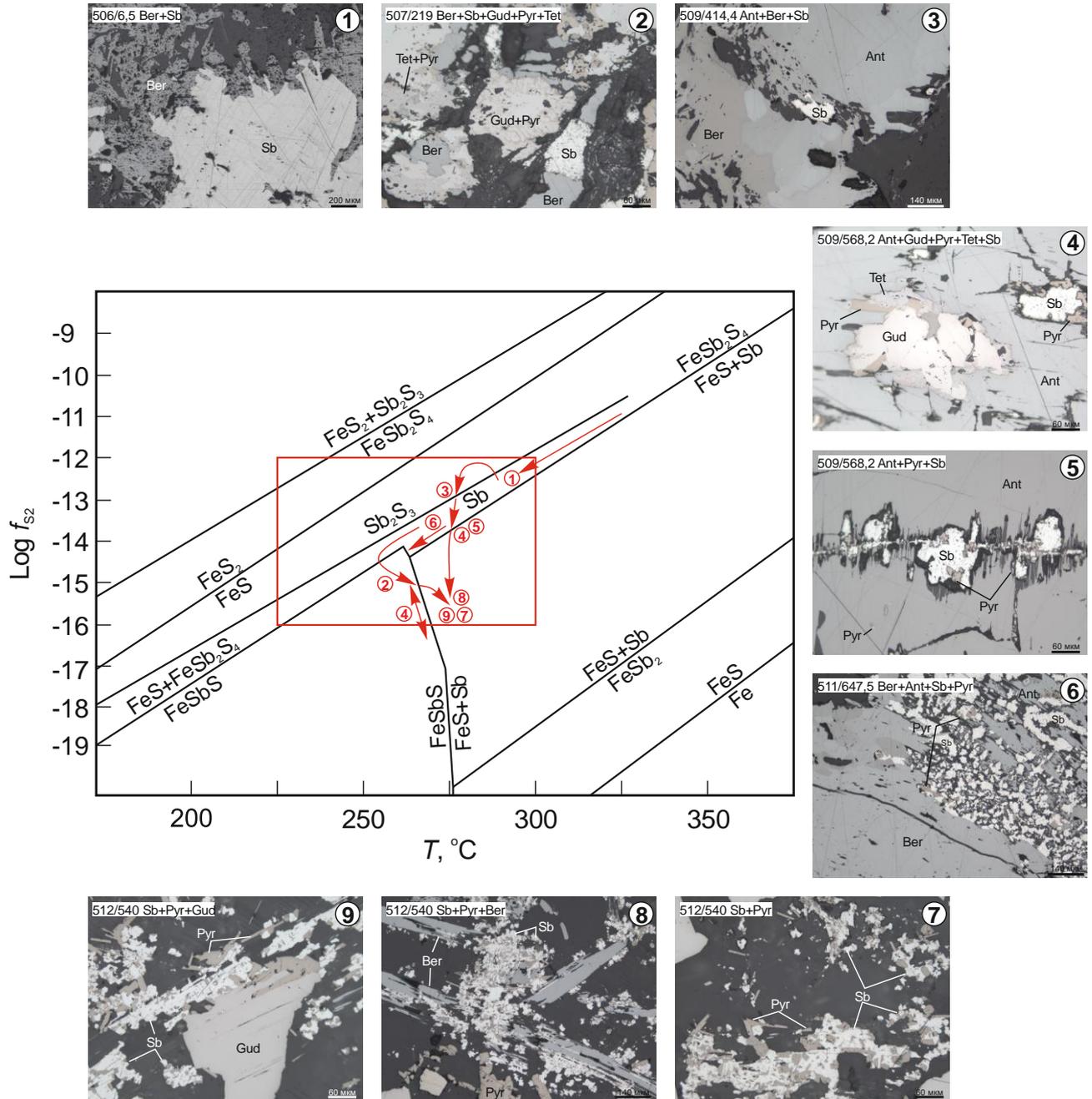
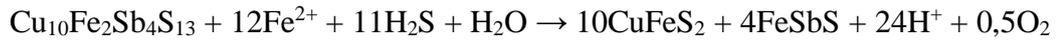
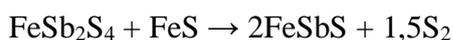


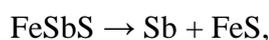
Рисунок 2.3 – Ассоциации сурьмяных минералов месторождения на фазовой диаграмме [Williams-Jones, Normand, 1995]. Красный прямоугольник отвечает T – $\text{Log}f_{\text{S}_2}$ полю образования парагенезисов (T – [Гибшер и др., 2019б]; $\text{Log}f_{\text{S}_2}$ – [Баранова и др., 1997]). Стрелками показаны предполагаемые пути эволюции системы, приведшие к ассоциациям, изображенным на фотографиях (обозначены цифрами)

Симплектиты гудмундит-пирротинового состава могут быть объяснены разложением уже выделившихся сурьмяных минералов, например в результате реакции бертьерита и пирротина [Williams-Jones, Normand, 1997]:



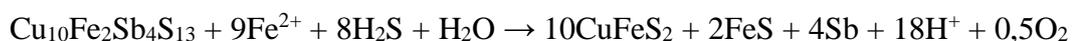
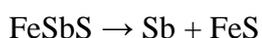
Выделение хорошо ограненных кристаллов гудмундита требует истощения раствора относительно сурьмы и существенно низких значений фугитивности серы (поскольку поле стабильности гудмундита граничит с промежуточным полем стибнита), что возможно на заключительных стадиях эволюции системы. Однако, как показано для Квебекского месторождения сурьмы, кристаллы гудмундита могут формироваться непосредственно из раствора при высоком рН, поскольку только в этом случае система может прийти в условия стабильности гудмундита, минуя поле стибнита [Williams-Jones, Normand, 1997]. Это, а также проявление такой минерализации на удалении от других минералов сурьмы указывает на неоднозначное положение идиоморфного гудмундита в схеме минералообразования.

Наконец, возможен распад уже выделившегося гудмундита на пирротин и самородную сурьму по реакции [Williams-Jones, Normand, 1997]:



а также обратные превращения вышеописанных реакций, что значительно затрудняет парагенетический анализ.

Известно, что самородная сурьма стабильна при относительно низкой фугитивности кислорода и серы [An, Zhu, 2010], поэтому основная ее часть, вероятно, образовалась в конце стадии в равновесии с пирротинном (рисунок 2.3). При этом часть этой сурьмы могла возникнуть при распаде стибнита, как это было показано на месторождении Альфа Гравелотти (Южная Африка) [An, Zhu, 2010]. Однако не исключено, что сурьма, хотя и в малых количествах, могла образовываться на протяжении всей стадии, например как продукт разложения гудмундита, бертьерита или тетраэдрита [Williams-Jones, Normand, 1997; An, Zhu, 2010]:



Интересна тесная ассоциация бертьерита и джемсонита, проявленная в виде их сростаний, а также тонких включений джемсонита в бертьерите, ориентированных вдоль его пластических двойников. Учитывая данные о повышенном содержании свинца в составе бертьерита месторождения (см. главу 3), можно выдвинуть гипотезу, что джемсонит выделялся совместно с бертьеритом, а также при его очищении от примесей.

Участки наложения разновозрастных минеральных комплексов характеризуются повышенными содержаниями золота с образованием рудных столбов. С этим же комплексом, возможно, ассоциирована основная часть шеелита. Предполагается, что под влиянием поздней минерализации произошел рудный метаморфизм ранних сульфидов с их перекристаллизацией, ремобилизацией и переотложением золота.

Пострудный прожилковый флюорит-карбонатный минеральный комплекс широко развит в пределах рудного поля, однако интенсивность его проявления достаточно невелика. Предполагается, что с ним может быть связана ртутная минерализация, развитая в тектонитах южной части Восточной Олимпиады (рисунок 2.4).



Рисунок 2.4 – Самородная ртуть на сколе керна по трещинам в кварц-мусковит-карбонатном сланце (Восточная Олимпиада, скважина 25012, глубина 240 м, диаметр керна 63,5 мм)

Представленная выше схема стадийности отвечает в большей степени процессу рудообразования Восточной Олимпиады и учитывает не только минеральные парагенезисы, но и промышленные типы руд, выделяемые на месторождении. В дополнение данной схемы стоит указать наличие ранних прерудных ассоциаций кварц-сланцевого состава, не несущих золотого оруденения, однако играющих определенную роль в формировании облика месторождения [Гибшер и др., 2019а, б].

Текстуры и структуры руд. Рудные минералы на месторождении представлены в виде полосчатой вкрапленности зернистых агрегатов, располагающихся вдоль трещин кливажа, механической сланцеватости и полосчатости пород. Также развиты прожилковые и гнездовые выделения сульфидов мощностью от первых миллиметров до первых сантиметров (рисунок 2.5). Преобладающими структурами руд являются тонкозернистые метакристаллические с элементами перекристаллизации и укрупненно-зернистыми гнездово-агрегатными скоплениями вблизи разлинзованно-будинированного жильного кварца в шовных тектонических межслоевых зонах.

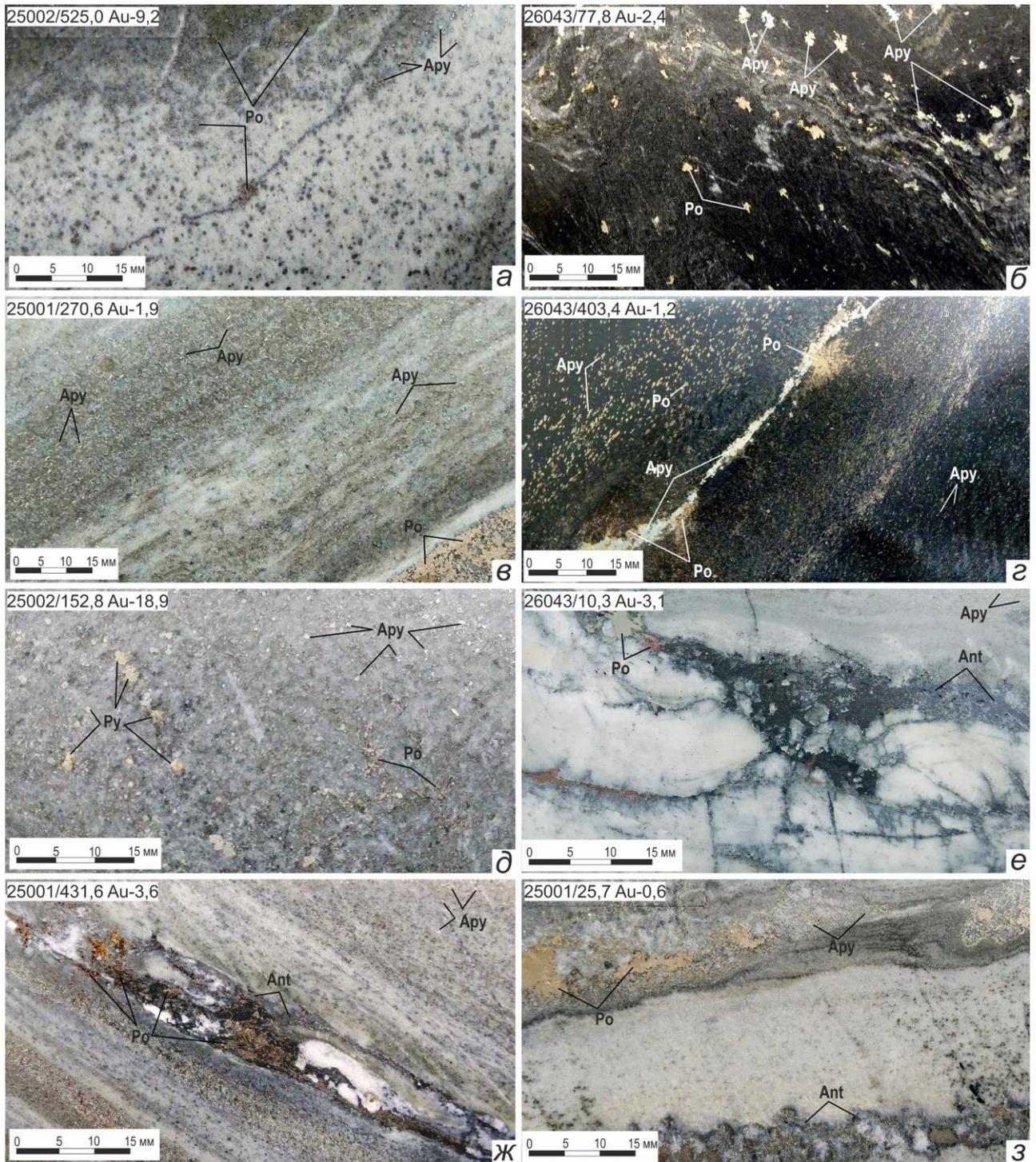


Рисунок 2.5 – Текстуры и структуры руд Олимпиадинского месторождения: *а* – кристаллическая вкрапленность футляровидного арсенопирита в слюдяно-кварц-карбонатном сланце, гнезда пирротина в трещинах кливажа; *б* – плосчатый углеродистый бластомилонит с кристаллически-зернистой вкрапленностью пирротина и дипирамидального арсенопирита; *в* – неравномерное распределение игольчатого арсенопирита в двухслюдяном кварц-кальцитовом сланце. Справа внизу – прожилковый агрегат пирротина; *г* – полосчатое распределение пирротин-арсенопиритовой вкрапленности в углеродистом сланце, в центре – кварц-карбонатный прожилок с пирротин и арсенопиритом; *д* – пирит-пирротин-арсенопиритовая вкрапленность в сланцеватом мраморе; *е* – брекчированный жильный кварц, в цементе и по трещинам – стибнит-пирротин-арсенопирит; *ж* – стибнит-пирротин-карбонатный прожилок в двухслюдяном кварц-карбонатном сланце с вкрапленностью пирротина и игольчатого арсенопирита; *з* – полосчатый слюдяно-кварц-карбонатный сланец, по контактам полосчатости – пирротин и стибнитовая минерализация

Золото-сульфидная минерализация контролируется зонами пликативных и дизъюнктивных дислокаций, сопровождающих основные разрывные нарушения межпластового типа. Визуально рудные тела выделяются по появлению обильной сульфидной минерализации, в основном арсенопирита, пирита, пирротина и стибнита, однако границы рудных тел определяются опробованием. Среди сопутствующих минералов, не представляющих промышленного интереса, выделяются рутил, титанит, вольфрамит, шеелит, образующих тонкую вкрапленность среди основной ткани метасоматических пород.

Типы руд. По технологическим свойствам, преобладанию главных рудных компонентов, а также условиям образования на месторождении выделяются золото-мышьяковистые (золото-арсенопиритовые, или золото-сульфидные) и золото-сурьмяные руды, а также совмещенные (наложенные) золото-мышьяк-сурьмяные (см. рисунок 2.2).

Золото-мышьяковые руды приурочены к интервалам рудного тела с доминирующим комплексом ранних сульфидов и сульфидов полиметаллов (пирит + пирротин + арсенопирит + сульфиды полиметаллов). Среднее содержание золота в данном типе руд составляет 3,9 г/т. Сульфидная минерализация в золото-мышьяковистых рудах довольно однообразна, преобладают игольчатый и тонкопризматический арсенопирит, пирротин и пирит, при подчиненном количестве халькопирита, сфалерита, борнита и кубанита (рисунок 2.6). Арсенопирит здесь представлен в виде рассеянной тонкой вкрапленности игольчатых кристаллов (от первых микрометров до 1,5 мм по удлинению) среди основной слюдисто-кварц-кальцитовый ткани руды. Содержание минерала варьирует в пределах 0,1–5,0 %, в среднем составляя 1,0–1,5 %. Наиболее типичными являются его сростания с пирротинном в виде футлярообразных (скелетных) кристаллов арсенопирита с включениями пирротина, иногда по зонам и пирамидам роста.

Отмечается преобладание пирротина над арсенопиритом в рядовых и бедных рудах. Пирротин широко распространен за пределами рудоносных участков практически по всему маркирующему рудовмещающему горизонту с более интенсивным развитием в углеродсодержащих сланцах и очень редок в подстилающих гранат-двуслудяно-кварцевых сланцах. Наряду с мелко- и тонковкрапленными выделениями пирротина нередко сегрегируется в полосы шириной от первых миллиметров до 7–8 см с более крупнозернистыми структурами агрегатов, а также образует сплошные грубозернистые скопления в краевых частях линзовидных обособлений крупнокристаллического кварца. Среднее содержание пирротина в рудах составляет 1,5–3,0 %. Пирротин представлен в большинстве случаев сростаниями магнитной моноклинной и немагнитной гексагональной модификаций.

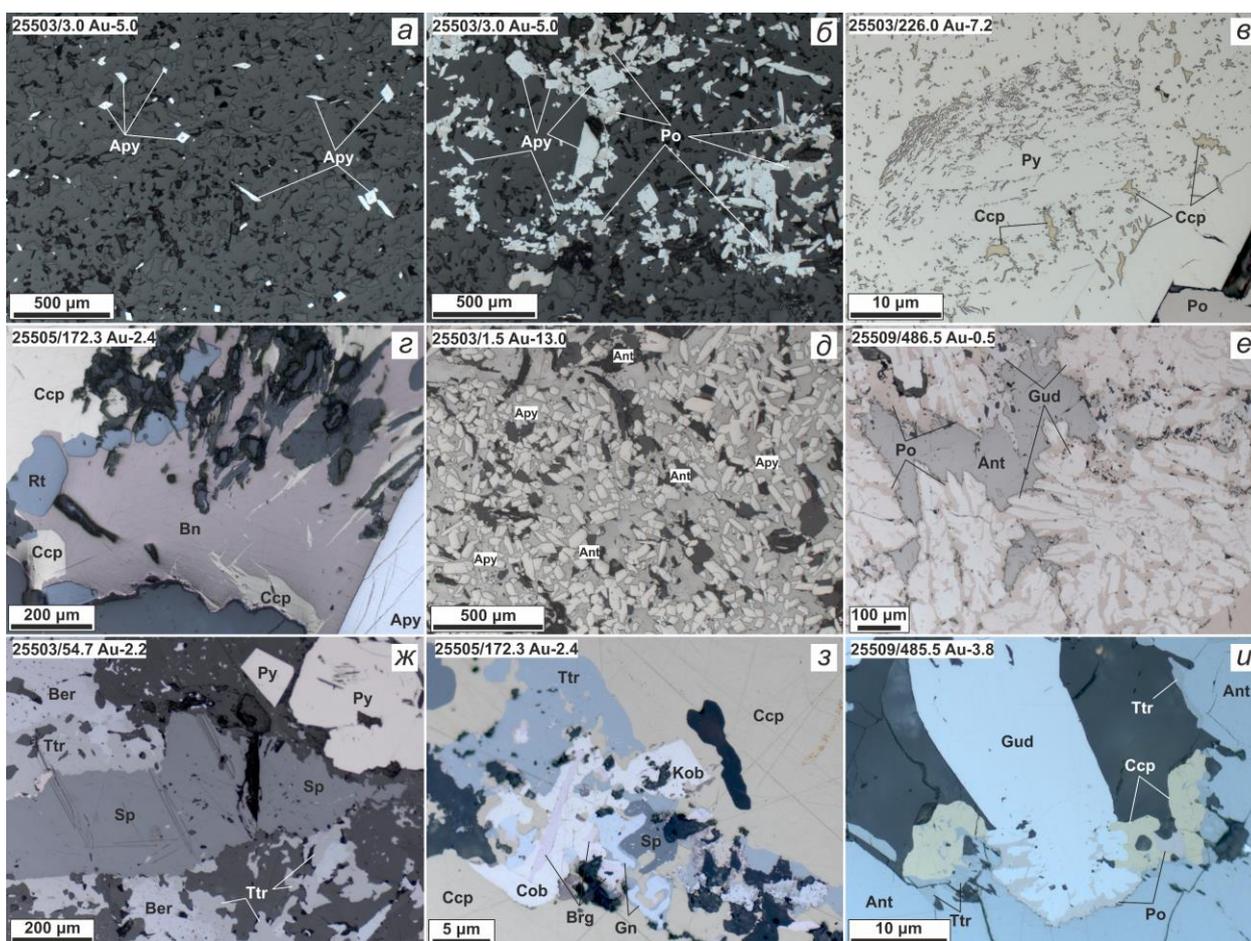


Рисунок 2.6 – Ассоциации рудных минералов: *а–г* – ранние сульфиды: *а* – игольчатые кристаллы раннего арсенопирита (Apy) в кварц-карбонатной массе; *б* – ассоциация ксеноморфного пирротина (Po) и перекристаллизованного игольчатого арсенопирита; *в* – метакристалл пирита (Py) с многочисленными тонкими включениями халькопирита (Ccp); *г* – замещение халькопирита борнитом (Bn), гипидиоморфные кристаллы рутила (Rt) по границе борнита и халькопирита, проникновение борнита в трещины катаклаза арсенопирита; *д–и* – сурьмяные минералы: *д* – многочисленные игольчатые кристаллы арсенопирита, сцементированные стибнитовым (Ant) агрегатом; *е* – симплектитовый сросток пирротина и гудмундита (Gud) в ассоциации со стибнитом; *ж* – сросток сфалерита (Sp), тетраэдрита (Ttr) и бертьерита (Ber), слева – пирит; *з* – взаимопрорастания кобальтина (Kob), сфалерита, брейтгауптита (Brg), галенита (Gn) и тетраэдрита в халькопирите; *и* – пирротин, халькопирит и тетраэдрит по контакту гудмундита со стибнитом

Видимое золото субмикронного размера в данном типе руд отмечается единично, обычно в местах совмещения ранней арсенопиритовой и более поздней минерализации сульфидов полиметаллов. Золото, как правило, встречается в виде микронных включений в пирите, пирротине, арсенопирите, а также агрегатов размерами до 10–30 мкм в трещинах и на поверхностях зерен. Наиболее золотоносным является арсенопирит, который кроме макроскопических выделений может содержать и «невидимое» золото в количестве (по данным А. Д. Генкина) до 4,7 кг/т [Генкин, 1998; Генкин и др., 2002; Сазонов и др., 2016б, в; Кирик и др., 2017]. Золото, встречающееся совместно с пирротинном в виде микронных выделений в центральных частях зерен арсенопирита, располагается либо на контакте минералов, либо в

полях пирротина, где нередко сопровождается реликтами карбонатов, слюд и кварца. Частицы золота характеризуются высокой пробой – 985–1 000 ‰.

Золото-мышьяк-сурьмяные руды отвечают рудным интервалам, содержащим минерализацию всех стадий. Содержание золота в таких рудах достигает 5,4 г/т. Сульфидная минерализация здесь очень разнообразна и представлена тесными сростаниями минералов систем Co–As–S, Ni–As–S, Ni–Sb–S, Pb–Sb–S, Cu–Sb–S, Co–Sb–S, Hg–Te, Bi–Te, ассоциирующих со стибнитом, арсенопиритом, пирротином, халькопиритом, золотом, аурустибитом. Для минералов данного типа руд характерным является наличие симплектитовых, реакционных и каемочных структур (рисунок 2.6). В рудах собственно золото-сурьмяных, содержащих стибнит и бертьерит и в незначительных количествах пирит, марказит, пирротин, а также единичные зерна самородной сурьмы, тетраэдрита, халькопирита, джемсонита, содержание золота снижается до 2,9 г/т. Отсутствие в рудах арсенопирита и других мышьяковых минералов коррелирует с уменьшением в них содержания золота. Арсенопирит в данной ассоциации имеет псевдодипирамидальную или короткопризматическую (до 5 мм в поперечнике) морфологию. Для минерала установлены примеси (мас. %): Sb – до 1,02; Co – до 2,96; Ni – до 0,74; Hg – до 0,07. Очень редко здесь появляется данаит.

В рудах данного типа наиболее часто встречаются видимые микроскопически выделения золота в трещинах и гнездах совместно с минералами сурьмы и теллуридами. Среди богатых руд поздней ассоциации самородное золото и аурустибит образуют сростания и включения в стибните, бертьерите, тетраэдрите, ульманите, халькопирите, карбонатах, слюдах; встречаются тонкие сростания с минералами кобальта и теллуридами висмута и ртути. Форма выделений золота и аурустибита – ксеноморфная, каемочная, каплевидная, пластинчатая, размеры выделений от долей микрон до 70×120 мкм. Цвет золота этой ассоциации ярко-желтый до соломенно-желтого, красновато- и розовато-желтого. Аурустибит в рудах данного типа распространен в подчиненном количестве и проявляется в основном в ассоциации со стибнитом, бертьеритом, сульфостибнидами, карбонатами и поздним кварцем. В качестве элементов-примесей в золоте установлено присутствие сурьмы (1–57 %), меди (до 41 %), ртути (2–37 %), в меньшей степени – серебра (1–10 %, редко до 25 %), никеля (0,8–3,7 %). Частицы золота с примесями ртути, меди, никеля обычно имеют неоднородный состав с колебаниями концентраций этих элементов в пределах одного зерна. Единичные зерна благородного металла из золото-сурьмяной ассоциации представлены частицами низкой пробы однородного строения (734–825 ‰) с повышенным содержанием сурьмы (12,4–16,6 %) и примесью никеля (0,89–6,50 %), а также весьма низкопробной разности с содержанием 23,55–35,05 % Au и 3,94–8,85 % Ni. Золото с повышенной концентрацией ртути приурочено к подошве и кровле рудного тела мышьяк-сурьмяных руд (см. рисунок 2.2).

2.1.1.2 Золото в первичных рудах

Золото в первичных сульфидных рудах распространено широко. Золото в основном тонкое, пылевидное. Рациональный анализ показывает около 15 % свободного золота в измельченной до $-0,074$ мм руде. До 45 % благородного металла присутствует в цианируемой форме в сростках с минералами руд. Количество упорного, неизвлекаемого цианированием, золота в сульфидных рудах достигает 39–60 %. Компанией «Полюс» оно извлекается с использованием собственной технологии биоокисления [Совмен и др., 2009; Belyi, Chernov, Solopova, 2018]. Микронные частицы самородного золота содержатся во включениях в кварце (35 %), арсенопирите (35 %), пирите и марказите (15 %), пирротине (5 %), бертьерите и стибните (5 %), карбонатах (5 %), гудмундите (ед. з.), халькопирите (ед. з.), тетраэдрите (ед. з.), гудмундит-пирротинином симплектите (ед. з.) и мусковите (ед. з.) (рисунок 2.7). Зерна золота самородного отмечают по границам: арсенопирита с пирротинином; арсенопирита с нерудными минералами; пирита с гудмундитом; халькопирита с нерудными минералами; пирита, пирротина и халькопирита; сфалерита, халькопирита и тетраэдрита; гудмундит-пирротинином симплектита и хедлейита.

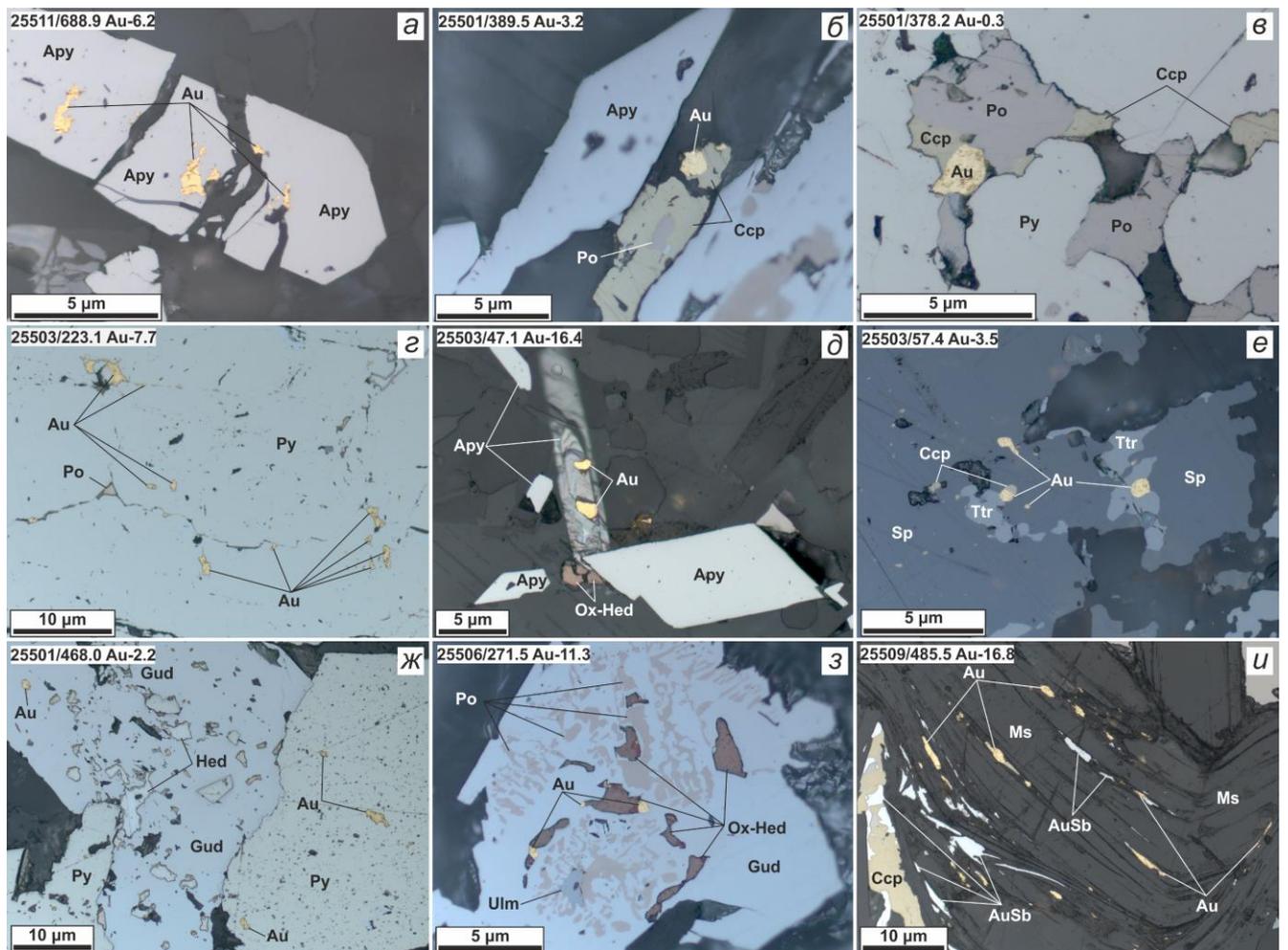


Рисунок 2.7 – Ассоциации золотой минерализации:

a-z – ранние сульфиды золото-мышьяковой ассоциации: *a* – катаклазированный кристалл призматического арсенопирита (Apy) в кварц-карбонатной массе, включения золота (Au) и его трещинные выделения в арсенопирите; *b* – ассоциация арсенопирита, пирротина (Po), халькопирита (Csp) и золота, золото в срастании с халькопиритом; *v* – агрегаты халькопирита, пирротина и золота во включениях в пирите (Py); *z* – трещинные выделения золота и пирротина в пирите; *d-u* – ассоциации минералов сурьмяной стадии: *d* – псевдодипирамидальные и игольчатые кристаллы арсенопирита в кварц-карбонатном матриксе, на гранях арсенопирита – выделения золота и хедлейита (Ox-Hed) (окислен с поверхности аншлифа); *e* – сфалерит (Sp) с мельчайшими включениями халькопирита и тетраэдрита (Ttr); *ж* – агрегат метакристаллов пирита и гудмундита (Gud), в гудмундите амебообразные включения хедлейита (Hed), золото во включениях в пирите и в гудмундите; *з* – симплектитовый агрегат гудмундита и пирротина с включениями ульманита (Ulm), хедлейита (окислен с поверхности аншлифа) и золота (по границам хедлейита и гудмундита); *и* – удлиненные выделения золота и аурустибита (AuSb) в трещинах спайности мусковита (Ms)

Преимущественные размеры золота около 10 мкм. Единичные зерна достигают 1 мм и более (см. рисунок 2.1). Форма частиц – неправильная, пластинчатая, прожилковидная, каплевидная и губчатая. Золото месторождения высокопробное – 910–997 ‰. Примеси представлены серебром, медью и ртутью (0,2–5,9 ‰). Золото, ассоциирующее со стибнитом и бертьеритом, имеет губчатое строение и пробу 647–757 ‰. Примесями в этом золоте являются серебро (15–22 ‰) и ртуть (9–13 ‰). В рудах выявлены частицы железистого, железисто-ртутистого и медистого золота. Медистое золото ассоциирует с минералами полисульфидной ассоциации, а железистое и железисто-ртутистое – со стибнит-бертьеритовой минерализацией.

2.1.2 Окисленные руды

Зона окисления первичных сульфидных руд в пределах Восточной Олимпиады охватывала почти всю площадь рудного тела (около 45 000 м²) и уходила на глубину более 400 м от современной поверхности. В вертикальных сечениях золотоносная зона окисления представляла собой крупное столбообразное тело, которое с глубиной постепенно уменьшалось в размерах и полностью выклинивалось на горизонте +280 м. Содержание золота в окисленных рудах достигало 447,2 г/т. Их отработка была закончена в 2007 г., за это время добыто 17,3 млн т руды при среднем содержании 11,1 г/т (193,3 т золота).

На севере, в субширотном сегменте рудного тела Восточной Олимпиады, зона окисления отличалась меньшей (до 130 м) мощностью. В зоне Главного разлома северо-восточного простирания окисленные руды имели гораздо большую мощность и продуктивность на золото, в них выделялись субвертикальные «рудные столбы» [Ли, 2003], содержавшие более 50 г/т Au, и резко обогащенные W, Pb, Ag, Sb [Савичев, Гавриленко, 2003].

Наиболее мощное и богатое золотом трубообразное тело характеризовалось аномально высоким содержанием ртути (до 0,2 мас. %) и сурьмы (до 1 мас. %), но пониженными – мышьяка,

а также титана, железа, хрома и других сидерофилов. Типичные гидрослюдистые окисленные руды Олимпиады представляли собой окрашенные в различные тона бурого, красного, темно-серого, оранжевого цвета контрастно обособленные породы [Яблокова, Коновалова, Сандомирская, 1986; Бернатонис, 1999]. По гранулометрическому составу в них преобладала глинистая фракция (64 %), меньшую часть занимали дресвяная (10 %), песчаная (10 %) и алевритовая (16 %).

Минеральный состав окисленных руд изучался многими геологами [Яблокова, Коновалова, Сандомирская, 1986; Сергеев, 1991; Бернатонис, 1999; Генкин и др., 1994; Песков, 2000]. Главными минералами являлись гидрослюды (40–70 %), гидроксиды железа (1–36 %), кварц (5–35 %), каолинит (до 14 %) и хлорит (до 10 %). Отмечались реликтовые эпидот, кальцит, биотит, актинолит, хлоритоид, клиноцоизит, гранаты, плагиоклазы, ставролит, силлиманит, циркон, рутил, анатаз, брукит и титанит.

Окисленные руды содержали около 10 % рудных минералов, среди которых выделено более 30 видов (без учета реликтовых сульфидов). Преобладали оксиды (гематит, лепидокрокит) и гидроксиды железа и марганца, реже – сурьмы (сенармонтит, сервантит, валентинит, стибиконит) и вольфрама (тунгстит, гидротунгстит). Среди марганцевых минералов описаны литиофорит, тодорокит и псилломелан с повышенными концентрациями Ва (до 3,0 мас. %), Со, Си, Ni, Zn (0, *n* мас. %) и лантаноидов (REE) (0,03–0,04 % в литиофорите). В составе натечного гетита присутствовали примеси As (до *n* %), Р, W, Hg (0, *n* мас. %). Также определялись скородит, глет, церуссит, англезит, гипс и барит.

Изучено 27 образцов окисленных руд из скважины 464, расположенной в восточной части Восточной Олимпиады (см. приложение). Скважина забурена вертикально и пересекла всю толщу окисленных руд, остановившись в структурном элювии коренных пород. Образцы отобраны из интервала глубин 48–302 м и представляют собой материал глинистой размерности различных оттенков бурого, красного и серого цветов.

В разрезе окисленных руд месторождения выделены три геолого-геохимические зоны. Верхняя часть разреза (Верхняя зона) от 0 до ~135 м характеризуется насыщенным оранжевым, красно-оранжевым цветом, который с глубиной (к границе зоны) переходит в серо-коричневый. Средняя часть разреза (Средняя зона) от глубины ~135 до ~213 м имеет серо-коричневый с желтоватым оттенком цвет в кровле, который изменяется до светло-серо-коричневого и темно-малиново-красного к подошве. Низ разреза (Нижняя зона) до глубин ~300 м отличается наиболее однородной окраской в коричнево-желтый цвет, который с глубиной становится немного темнее. Ниже 300 м в разрезе окисленных руд зафиксированы выветрелые коренные породы серо-голубого цвета (рисунок 2.8).

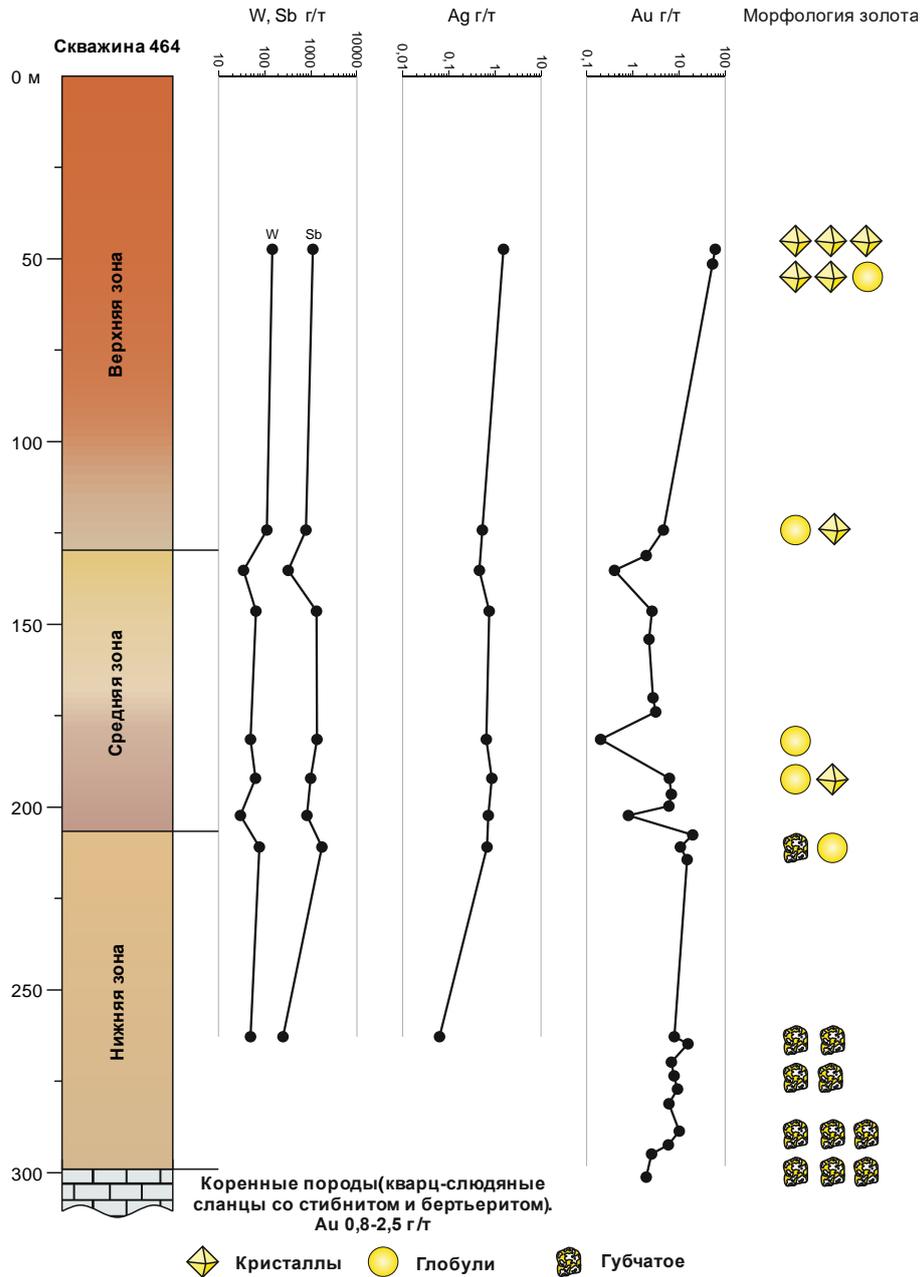


Рисунок 2.8 – Структура разреза окисленных руд

Содержание Au в изученных пробах варьирует от 0,2 до 61,1 г/т, а его распределение по разрезу неоднородно. Наиболее богатой является верхняя часть разреза (Верхняя зона), где количество Au резко возрастает до ~60 г/т. В нижней зоне также наблюдаются высокие (~20 г/т) содержания металла. Средняя зона характеризуется изменчивым содержанием Au от 0,2 до 7,0 г/т. При этом границы выделенных зон трассируются скачкообразным изменением содержания металла (рисунок 2.8).

Доля Ag не превышает 1,5 г/т, минимальные содержания установлены внизу разреза, а максимальные вверху. Sb и W характеризуются сходным распределением по разрезу скважины. Во всех зонах содержание металлов находится на достаточно высоком (250–1 750 г/т Sb и 30–

150 г/т W) уровне. Однако, наблюдается резкое снижение их содержаний на границах зон (рисунок 2.8).

Изученные пробы окисленных руд состоят из кварца, гидрослюд, каолинита и (гидр)оксидов Fe. Помимо них присутствуют реликтовые хлоритоид, хлорит, монацит, рутил, шеелит, турмалин. Единично встречены окисленные с поверхности реликты сульфидов (пирит, пирротин, арсенопирит, стибнит).

Среди гипергенных минералов отмечаются сервантит, тунгстибит, трипугиит, коронадит, биндгеймит, оксикальциоромеит (рисунок 2.9, *a–e*). Неоднократно на границе средней и верхней зон (интервалы 125,0–126,5 и 132,0–134,0) встречены явно новообразованные выделения оксида церия (церианит) в ассоциации с (гидр)оксидами железа и оксидами марганца. Морфология гипергенных образований минерала в основном почковидная, натечная и глобулярная, реже отмечаются зернистые агрегаты неправильной формы (рисунок 2.9, *z*). Нередко новообразованный церианит обрастает зерна кварца или других минералов. Пробы с многочисленными находками минерала отличаются увеличением значения цериевой аномалии до ~1,08, при общем отрицательном ее характере в средней и нижней зонах (~0,75–0,90).

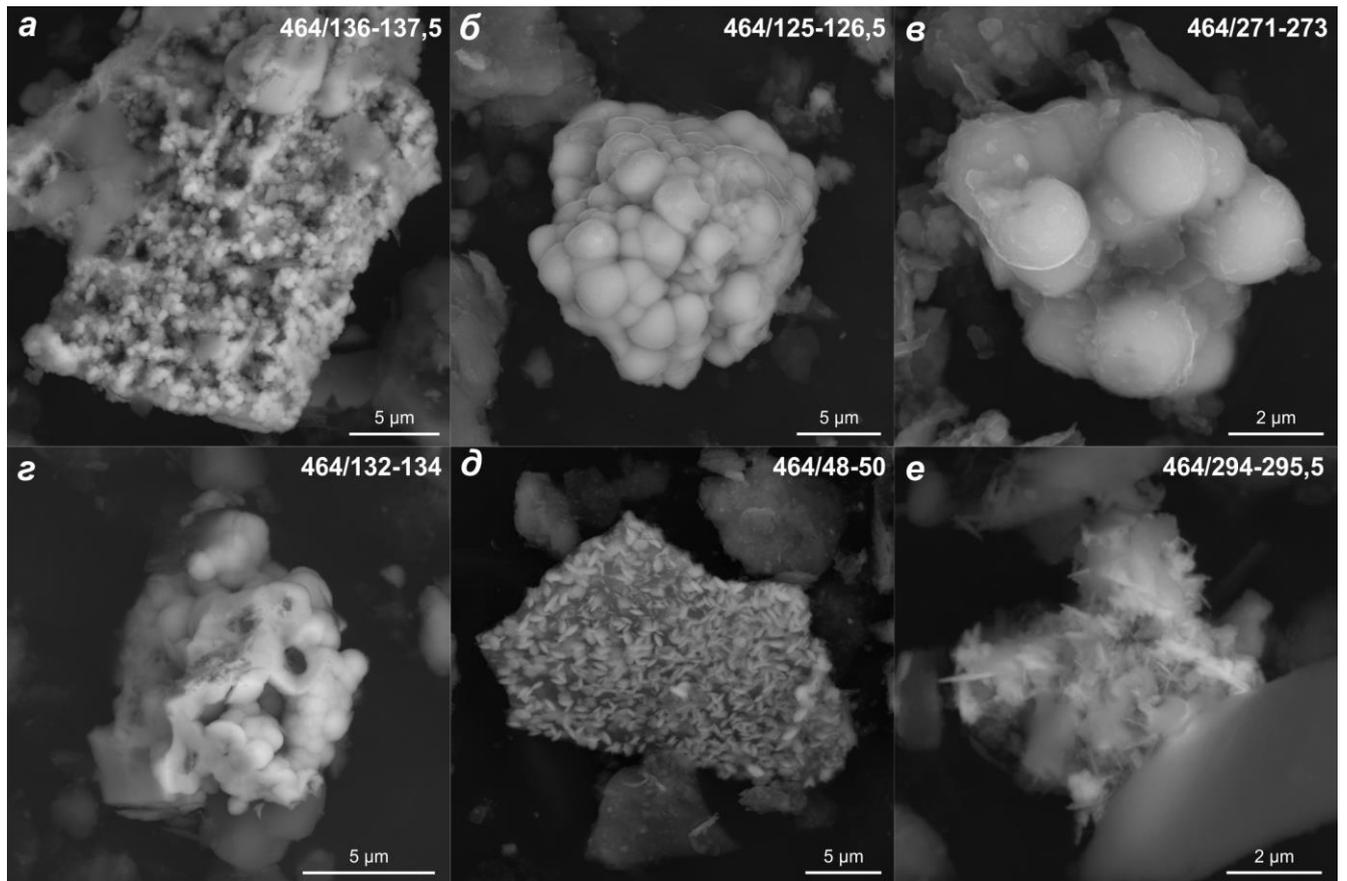


Рисунок 2.9 – Гипергенные минералы окисленных руд: *a* – глобулярный тунгстибит; *б* – почковидный сервантит; *в* – почковидный оксикальциоромеит (?); *г* – почковидный церианит; *д* – хлопьевидный лепидокрокит(?) на кварце; *е* – игольчатые выделения киновари (?)

Преобладающими гипергенными минералами являются (гидр)оксиды железа, в составе которых почти постоянно присутствует примесь As (0,4–3,2 мас. %), S (до 2,1 мас. %), W (0,2–3,0 мас. %), Sb (0,5–4,9 мас. %) и P (0,2–1,3 мас. %). При этом примесь W, а также повышенные концентрации Sb, As отмечаются в основном в верхней части разреза. Максимальные содержания S и P характерны для средней зоны. Морфология выделений (гидр)оксидов железа разнообразна от натечных форм на реликтовых минералах, до хлопьевидных и чешуйчатых выделений (рисунок 2.9, *д*), а также расщепленных кристаллов. Чаще всего, вторичные минералы железа нарастают на ядра реликтового кварца и слюд, но нередко встречаются и отдельные их зерна, а также агрегаты.

В нижней части разреза толщи окисленных руд также часто отмечались выделения неправильной игольчатой, комковатой и хлопьевидной морфологии (рисунок 2.9, *е*), в составе которых преобладали O (23,0 мас. %), S (11,3 мас. %), Fe (4,1 мас. %), Cu (7,7 мас. %) и Hg (52,0 мас. %). Предполагается, что это может быть гипергенная киноварь. Образование киновари возможно, как в процессе сульфидизации самородной ртути, находки которой неоднократно фиксировались на Олимпиаде [Sazonov et al., 2020].

Золото из зоны окисления Олимпиады, согласно ряду предшествующих исследований, тонкодисперсное, основная его часть (63,7–91,8 %) сосредоточена в классе –74 мкм, более крупное (до 0,5 мм) составляет не более 4–5 % [Генкин и др., 1994]. По данным этих авторов, значительная часть золота (78,3–92,1 %) связана с гидроокислами железа, а 0,9–3,1 % Au находится в водорастворимой форме. В окисленных рудах присутствует реликтовое первичное и новообразованное золото [Генкин и др., 1994]. Доля первичного золота незначительна, преобладает новообразованное, среди которого выделяются остаточное и переотложенное. Вторичное остаточное золото образуется *in situ* при окислении и разложении золотосодержащих минералов. Оно тесно ассоциирует с гидроксидами сурьмы и железа: его микрочастицы присутствуют в псевдоморфозах гетита по кристаллам арсенопирита. Губчатые и прожилковидные агрегаты, комковидные золотины и нитевидные выделения размером в несколько микрометров обнаруживаются в трипугиите и биндгеймите, которые замещают бертьерит. При травлении таких золотин отчетливо проявляются структуры рекристаллизации [Генкин и др., 1994]. Вторичное переотложенное золото встречается редко и связано с локальными инфильтрационными скоплениями сурьмяных оксидов в верхней части зоны окисления. Переотложенные золотины ассоциируют с натечными выделениями трипугиита и стибиоконита, выполняющими трещины в выветрелых метасоматитах. Золото присутствует в виде глобул размером 0,3–4,0 мкм, рассеянных по поверхности скрытокристаллических почек трипугиита. Золото из зоны окисления высокопробное (>980 ‰), среди примесей присутствуют ртуть (0,1–3,7 мас. %) и в количествах до 0,2 мас. % Ag, Cu, Mn, W и Sb [Генкин и др., 1994].

В изученных пробах окисленных руд месторождения обнаружено более 300 частиц гипергенного и реликтового самородного золота различной морфологии размером от ~30 нм до ~5–7 мкм, редко больше. Распределение и количество свободных частиц золота согласуется с валовым его содержанием в пробах.

Часто отмечались явно новообразованные изометричные кристаллы самородного золота (рисунок 2.10, а, б). Их размер выдержан, в среднем составляя 1,3 мкм в диаметре, при вариациях от 1,0 до 1,7 мкм (иногда до 2,5 мкм). В огранке кристаллов присутствуют несколько простых форм, обычно это комбинация куба {100}, октаэдра {111} и ромбододекаэдра {110}, нередко к ним добавляются грани тетрагон-триоктаэдра {221} (?). В одном случае (рисунок 2.10, б) наблюдаются все возможные для вида симметрии $m\bar{3}m$ формы – к указанным добавляются тетрагексаэдр, тригонтриоктаэдр, гексоктаэдр.

К следующему морфологическому типу гипергенного золота можно отнести глобулярные частицы (рисунок 2.10, в). Диаметр наиболее представительных глобул варьирует от 1,2 до 2,3 мкм. Поверхность этих образований кажется слегка шероховатой либо нанопористой. В эту же группу отнесены округлые частицы субнанометрового размера (от 20 до 500–800 нм), за счет которого сложно различить их истинную форму. Подобные нанообразования самородного золота встречаются очень часто. Единично обнаружены частицы дисковидной формы (рисунок 2.10, г) с диаметром ~1 мкм при видимой толщине около 250 нм, которые могут быть уплощенными по L_4 кристаллами, по-видимому, также гипергенными.

Значительно большими размерами (~4–5 мкм, толщиной в пределах 100–200 нм) обладают редкие частицы неправильной морфологии, являющиеся, вероятно, реликтовым золотом (рисунок 2.10, д). Своеобразные их очертания позволяют предполагать, что это трещинные выделения гипогенного золота первичных сульфидных руд.

Одним из наиболее распространенных морфологических типов является губчатое золото (рисунок 2.10, е, ж). Размер таких золотин изменяется в наибольших пределах (от ~1 до ~6 мкм). Очертания зерен неправильные, «рваные», пористые. Размеры разветвленных частичек минерала и пустот находятся в пределах 20–100 нм. Вероятно, это реликтовое золото, которое подверглось выносу элементов-примесей и частичному растворению. Одним из механизмов его формирования может являться замещение распространенного в первичных рудных парагенезисах аурустибита исключительно высокопробным золотом и стибнитом, который впоследствии окислялся до сенармонтита, сервантита, валентинита, которые, вымываясь, оставляли «губчатые» пустоты.

Встречается золото неправильных очертаний со следами выкрошенных минеральных включений (?), с размерами в диапазоне 1–4 мкм (рисунок 2.10, з). Можно предположить, что это также реликтовое золото первичных руд, однако это могут быть и кристаллы с менее выраженной

огранкой и индукционными поверхностями. Единично также отмечено червеобразное зерно золота (рисунок 2.10, *и*) со следами растворения (?).

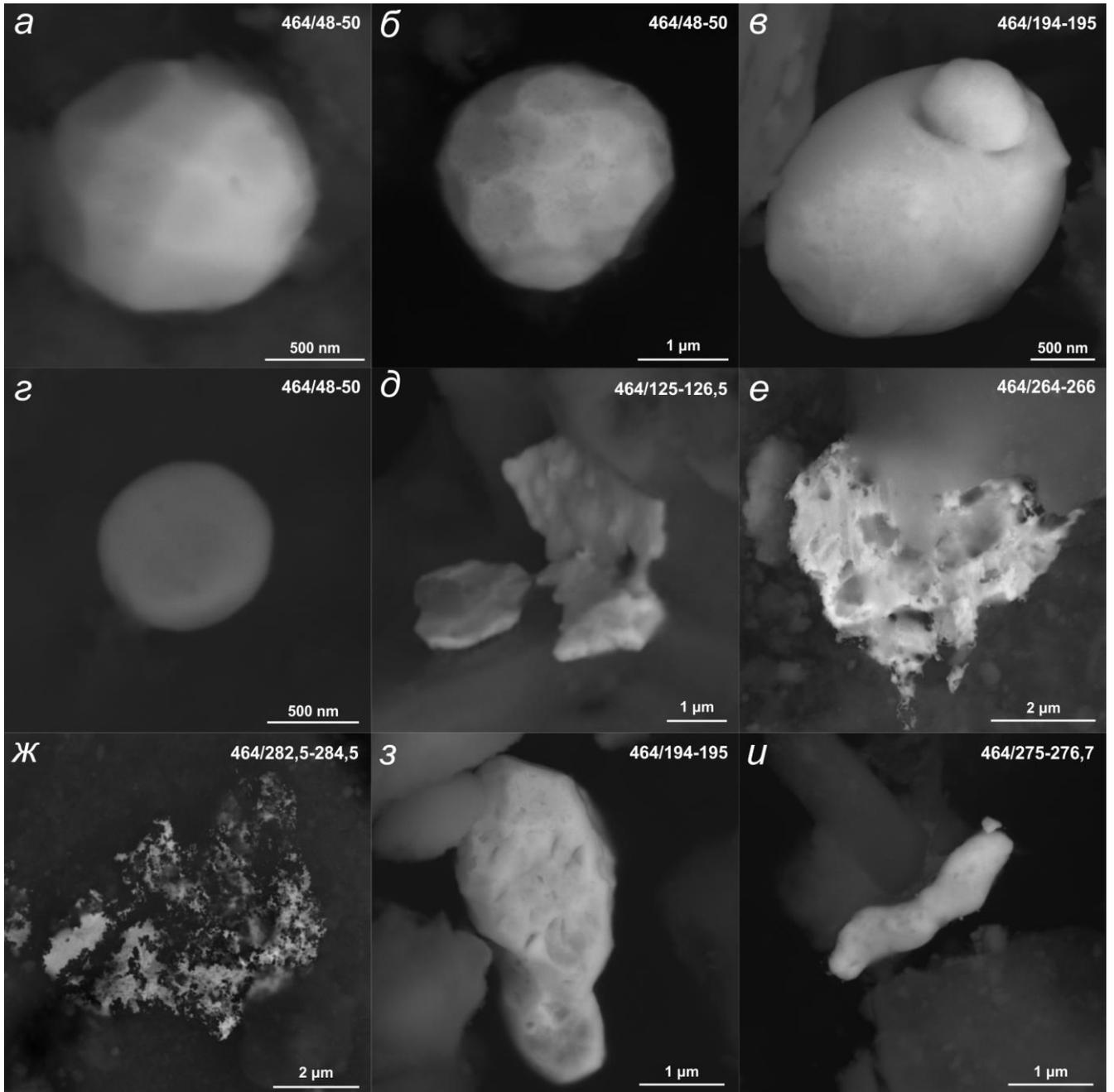


Рисунок 2.10 – Морфология самородного золота окисленных руд: *а–б* – кристаллы; *в* – глобулярное золото; *г* – дисковидное золото; *д* – реликтовое золото; *е–ж* – губчатое золото; *з* – золото неправильной морфологии; *и* – червеобразное золото

Распределение основных (наиболее распространенных) морфологических типов золота по разрезу не однородно (рисунок 2.8). Так, большая часть кристаллов золота приурочена к верхней зоне. В средней части разреза кристаллы встречаются единично, а в нижней не обнаруживаются вовсе. В отличие от золота с кристаллографической огранкой, губчатое золото распространено преимущественно в нижней части разреза, ближе к коренным породам. Такую же тенденцию

проявляет золото неправильной морфологии. Глобулярное золото единично встречается в верхней и средней зонах, а наиболее часто отмечается на границах геолого-геохимических зон. Немногочисленные зерна реликтового золота спорадически встречаются по всему разрезу.

В пробе, отобранной из выветрелых коренных пород, подстилающих окисленные руды месторождения, обнаружены кальцитовые агрегаты с включениями окисленных минералов сурьмы и губчатого золота (рисунок 2.11). Здесь в тесном срастании отмечается губчатое золото с примесью сурьмы (до ~38 мас. %) и предположительно сервантит. Образование этой ассоциации возможно при разложении аурустибита и/или аурустибита и сосуществующих минералов сурьмы (стибнит). Вероятно, подобные образования отвечают начальному этапу выветривания золото-сурьмяных руд месторождения.

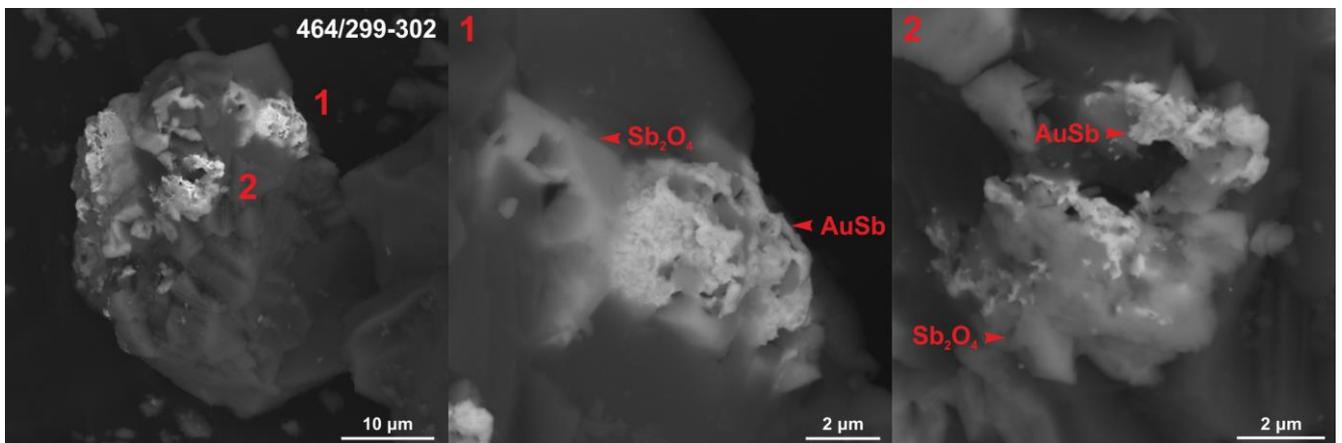


Рисунок 2.11 – Продукты распада аурустибита на губчатое золото и сервантит в карбонатном матриксе выветрелых коренных руд месторождения

Самородное золото из проб окисленных руд чаще всего обособлено в виде самостоятельных частиц, однако неоднократно наблюдались его тесные срастания с вторичными минералами железа (особенно в верхней зоне разреза). На рисунке 2.12 представлены неправильной формы зерна (~10–100 мкм) (гидр)оксидов железа с многочисленными включениями самородного золота (до 30 знаков). Размеры подобных включений варьируют в широких пределах – от первых сотен нанометров до 3–4 мкм. Как правило, золото в такой ассоциации имеет округлые, гладкие очертания, единично отмечен кристалл уплощенной формы (рисунок 2.12, б). Кроме этого встречено включение ртутистого золота в трипугиите.

Методом SEM-EDS полуколичественно (ввиду малых размеров) определен химический состав обнаруженного самородного золота. Для подавляющего большинства химических анализов благородного металла окисленных руд характерно наличие в составе O, Fe, Al, Si (реже K, Ca, Mg, Mn, Na). Это связано с присутствием на частицах золота оксидных и силикатных пленок, а также с паразитическим сигналом матрицы, на которой лежат золотинки, поэтому примеси этих элементов не рассматривались.

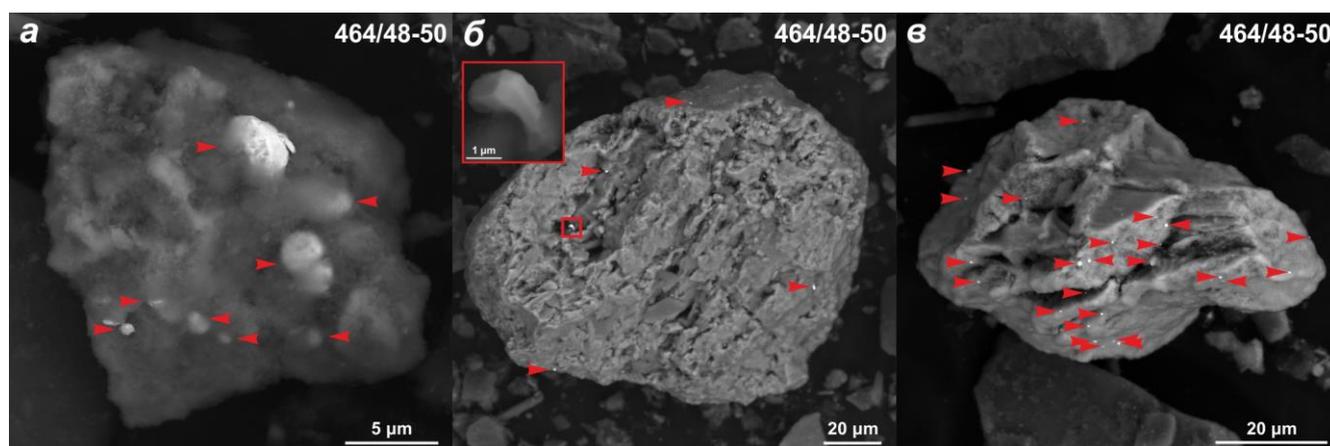
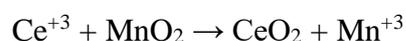


Рисунок 2.12 – Включения золота (красные стрелки) в (гидр)оксидах железа. Размер золотинок варьирует от 250 нм до 4 мкм.

Из более 300 определений химического состава в шестнадцати анализах отмечена примесь Cu (0,8–10,7 мас. %); в семнадцати Sb (0,5–35,2 мас. %); в двух Ag (3,1–4,2 мас. %); в пяти Hg (1,0–11,6 мас. %). При этом в золотилах в основном присутствует только один примесной элемент. Пониженная пробность характерна для губчатого золота и золота неправильной формы нижней части разреза, также только здесь отмечено золото с примесью ртути. Все изученные кристаллы не содержали указанных примесей, за одним исключением (2,9 мас. % Cu).

Новообразование кристаллографических и глобулярных золотинок могло происходить при окислении коренных руд. Активное окисление сульфидов первичных руд вело к образованию серно-кислых растворов и увеличению концентрации сульфат-иона и водород-иона, что определило снижение pH и увеличение redox-потенциала. При этом диссоциация карбоната руд могла приводить к нейтрализации кислой среды в больших масштабах [Craw, 2000], также, как и поступление метеорных окисленных вод с нейтральным pH. Комбинация этих факторов приводила к флуктуациям redox условий и кислотности-щелочности среды в пределах интенсивно окисляющегося тела сульфидных руд. Подобная флуктуирующая область наиболее вероятна для границы средней и верхней зон.

На существование здесь геохимического барьера указывает не только появление многочисленных новообразованных кристаллов самородного золота, но и наличие гипергенного церианита. Здесь же происходит резкое увеличение значений Ce^* (до ~1,1), что вероятно обусловлено окислением элемента до малорастворимого Ce^{+4} , и удаление его из водных растворов в виде CeO_2 [Chudaeva, Chudaev, 2011; Radomsкая et al., 2017] по следующим реакциям [Braun et al., 1990; Koppi et al., 1996; Bau, 1999; Ohta, Kawabe, 2001; Seto, Akagi, 2008]:

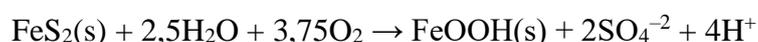
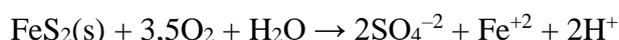


Кинетика реакций сильно зависит от pH и Eh, а также от участия железooksисляющих бактерий [Moffett, 1990; Akagi, Masuda, 1998]. При этом сообщается, что Ce в отличии от

большинства REE обладает большим родством к Mn [Kawabe, 1999], и меньшим к Fe [Bau, 1999], что также отмечено в изученных пробах. По данным диаграммы устойчивости Се-содержащих соединений в координатах Eh–pH [Akagi, Masuda, 1998], церианит стабилен в слабо восстановленных до сильно окисленных условиях с pH от 3 до 14. Однако, отрицательная Се-аномалия в растворе (и, как следствие, положительная в твердой фазе) характерна для более узкого поля стабильности CeO_2 с Eh ~0,1–1,1 и pH ~3–7. С другой стороны, существуют данные о том, что отрицательная аномалия Се встречается только в щелочных водах [Elderfield, Upstill-Goddard, Sholkovitz 1990].

Повышенные содержания церия могут быть объяснены различными путями, в том числе не исключен вариант обогащения им коренных пород месторождения в догипергенный этап. В этом случае, верхняя зона может соответствовать полю развития определенной пачки пород, отличной по составу от нижележащих. Однако, в данном случае наиболее важен факт образования церианита, как указание на конкретные окислительные условия, существовавшие в подошве верхней зоны, при которых церий не был способен к миграции и осаждался в минеральном виде.

Окисление сульфидов первичных руд могло происходить по реакциям [Reith et al., 2007; Craw, Kerr, 2017; Kalinin et al., 2018, 2019]:



При этом одним из конечных членов этих реакций является тиосульфат-ион, эффективный при растворении и транспортировке золота в близнеитральных окислительных условиях. Предполагается, что комплексообразование золота с ним наиболее вероятно при окислении орогенных месторождений [Craw, MacKenzie, Grieve, 2015; Craw, Kerr, 2017].

Наличие тиосульфатных радикалов способствует растворению, мобилизации и переотложению как золота, высвобождающегося из сульфидов при их окислении, так и самородного Au^0 коренных руд. Однако эти комплексы метастабильны в окислительной среде, что приводит к быстрому осаждению Au^0 (совместно с (гидр)оксидами железа) и мешает переносу золота на большие расстояния [Шабынин, 1967; Kalinin et al., 2019; Kalinin, Savchenko, Selivanova, 2019].

Растворение, миграция и повторное осаждение золота с тиосульфатными комплексами может происходить по следующим реакциям [Webster, 1986; Stezeryanskii, V'yunov, Omelchuk, 2015; Craw and MacKenzie, Grieve, 2015; Kerr, Craw, 2017]:



При этом химическое осаждение золота из тиосульфатных комплексов возможно как путем их восстановления при миграции в еще не окисленные сульфидные руды, так и посредством дальнейшего окисления с образованием гидроксидов железа.

Извлеченное из сульфидных минералов наноразмерное Au^0 могло также переноситься в виде коллоидов [Голева, Кривенко, Гуц, 1970].

Считается, что бактерии способны восстанавливать наночастицы золота из тиосульфатных комплексов как внутри, так и вне клеток [Reith et al., 2009]. Взаимодействие $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{-3}$ с бактериями ведет к осаждению его наночастиц, которые в дальнейшем способны агрегировать в октаэдрические μ -кристаллы и/или сферические частицы [Lengke, Southam, 2006; Reith, Stewart, Wakelin, 2012]. При этом показано, что подобные бактерии встречаются в большинстве климатических обстановок [Reith et al., 2013, 2018], а их участие признается одним из важнейших факторов в ремобилизации и переотложении золота в экзогенных условиях [Fairbrother et al., 2012; Reith et al., 2013; Craw, MacKenzie, Grieve, 2015]. В окисленных рудах Олимпиадинского месторождения П. В. Бернатонисом обнаружены бактерии видов *Th. ferrooxidans*, *Th. thiooxidans*, *Th. thiocyanooxidans*, *Th. thioparus* и *Th. denitrificans* [Бернатонис, 1999].

В сильноокислых окисленных хлоридно-сульфатных водах, обогащенных трехвалентным железом, также возможно существование хлоридных комплексов золота [Kalinin et al., 2019]. В окислительных условиях также стабильны гидроксокомплексы золота [Craw, Kerr, 2017]. Высока вероятность совместного существования в наиболее окисленной верхней части хлоридных комплексов как золота, так и ртути, как это для ртути было установлено ранее [Бернатонис, 1999].

В нижней части разреза, где возможна восстановительная обстановка, наиболее вероятно образование гидросульфидных комплексов золота [Kalinin et al., 2009, 2019; Craw, Kerr, 2017], а появление здесь губчатого золота объясняется процессом выщелачивания примесей (*de-alloying*), который экспериментально показан в работе [Schofield et al., 2008]. Образование губчатого золота неоднократно наблюдалось и в природе, как в зоне гипергенеза при окислении и разложении теллуридов и антимонидов золота, а также AuAg сплавов [Makovicky, Chovan, Bakos, 2007; Tolstykh et al., 2019; Kalinin et al., 2019; Anisimova, Kondratieva, Kardashevskaya, 2020], так и в гипогенных условиях при воздействии щелочных и нейтральных флюидов с температурами 140–200 °C [Zhao et al., 2009; Okrugin et al., 2014]. Освобождение золота от примесей при этом процессе сопровождается увеличением его свободной поверхности, что способствует его дальнейшему растворению.

Все это позволяет утверждать, что формирование окисленных руд происходило при сложных геохимических условиях, в которых золото вело себя как подвижный элемент, способный к вторичному обогащению.

Образование окисленных руд связывают либо с развитием линейной коры выветривания мел-палеогенового возраста по оруденелым карбонатным и углеродистым породам [Яблокова, Коновалова, Сандомирская, 1986; Сергеев, 1991], либо с поздней низкотемпературной метасоматической деятельностью вплоть до голоценового возраста [Песков, 2000]. По всей видимости, оба процесса на Олимпиаде имели место, причем вероятно неоднократное наложение гидротермальных и газовых эманаций как на первичные руды, так и на уже существовавшие продукты выветривания. В отличие от устоявшейся в литературе мел-палеогеновой оценки возраста линейных кор выветривания на Енисейском кряже, мы склонны полагать, что интервал времени близповерхностного минералообразования на Олимпиаде может составлять сотни миллионов лет и первоначально был инициирован активизацией зон глубинных разломов при столкновении Сибирского кратона с Казахстанским микроконтинентом на границе девона и карбона. По данным [Стороженко и др., 2002], в продуктах окисленных руд месторождения с глубин 5–28 м были обнаружены палеоген-четвертичные споро-пыльцевые спектры, постепенно сменяющиеся на глубине 30–60 м спектрами мезозойского, а с 50–110 м – палеозойского (пермь, карбон, верхний девон) облика. Верхнедевонский возраст ((368±23) млн лет Sm-Nd и (364±7) млн лет Rb-Sr по флюориту) на Енисейском кряже установлен для «телетермальной» минерализации (кальцит, барит, целестин, ангидрит, флюорит, реальгар, смитсонит, церуссит, самородное серебро), наложенной на неопротерозойские орогенные золотые руды крупного месторождения Благодатное [Sazonov et al., 2009] и предполагается нами как начало формирования уникальной по своему составу зоны окисления месторождения Олимпиада.

2.2 Заключительные замечания

На месторождении выделяются первичные (сульфидные) и окисленные руды. Отработка окисленных руд завершена в 2008 г. Запасы коренных сульфидных руд в настоящее время составляют около 1 000 т, а рудные подсечения зафиксированы на глубинах около 1 500 м, что позволяет предполагать прирост запасов за счет глубоких горизонтов.

Окисленные руды представляли собой преимущественно рыхлые образования пестрых цветов, сложенные реликтовыми (кварц, слюды, сульфиды и т. д.) и гипергенными (оксиды и гидроксиды железа, сурьмы, вольфрама, мышьяка и другими) минералами. Содержание золота в окисленных рудах по сравнению с коренными увеличено в ~2 раза. Золото в коре выветривания представлено реликтовой и новообразованной формами. Оно значительно обеднено всеми элементами-примесями, а пробность варьирует в пределах 790–1 000 ‰.

Коренные руды месторождения представлены прожилками и вкрапленностью сульфидных минералов в метасоматически измененных карбонатизированных породах. Всего на

месторождении диагностировано более 30 минеральных видов (сульфоарсениды, стибниды, сульфосоли, сульфостибниды, теллуриды и самородные металлы), среди которых преобладают пирротин, арсенопирит, стибнит, пирит. Остальные минералы, за исключением золота, присутствуют в крайне малых количествах.

По парагенетическим отношениям рудных минералов выделяется последовательный ряд стадийного минералообразования, разделенный тектоническими перерывами. Ранний комплекс соответствует парагенезису игольчатого арсенопирита, пирита, пирротина и редких сульфидов полиметаллов. Золото этой стадии в основном тонкое упорное и ассоциирует с игольчатым арсенопиритом. В стадии сульфидов полиметаллов значительную роль играли сфалерит, халькопирит, галенит, борнит. Арсенопирит здесь подвергнут перекристаллизации с образованием призматических и псевдодипирамидальных кристаллов. Золото укрупняется в размерах, что может быть связано с метаморфизмом руд первой стадии и ремобилизацией золота из игольчатого арсенопирита. Поздняя рудная стадия отвечает ассоциации сурьмяных минералов (стибнит, бертьерит и др.). Золото здесь крупное, появляется ауристибит и самородная сурьма. Наложение разновозрастных ассоциаций друг на друга ведет к образованию рудных столбов с повышенными содержаниями благородного металла. На месторождении выделяются золото-мышьяковистые, золото-сурьмяные и смешанные золото-мышьяк-сурьмяные руды, отвечающие разновозрастным ассоциациям минералов.

Золото на месторождении тонкое и мелкое и ассоциирует с сульфидами. Свободного золота около 15 %, большая его часть (до 45 %) присутствует в цианируемой форме в сростках с минералами руды. Количество в сульфидных рудах упорного, неизвлекаемого цианированием, золота достигает 39–60 %. Раннее золото высокой пробы – 910–997 ‰, с примесью серебра, меди и ртути (0,2–5,9 %). Золото, ассоциирующее со стибнитом и бертьеритом, имеет губчатое строение и пробу 647–757 ‰. Примесями в этом золоте являются серебро (15–22 %) и ртуть (9–13 %). В рудах выявлены частицы железистого, железисто-ртутистого и медистого золота. Медистое золото ассоциирует с минералами полисульфидной ассоциации, а железистое и железисто-ртутистое – со стибнит-бертьеритовой минерализацией.

ГЛАВА 3. ГЕОХИМИЯ РУДНЫХ МИНЕРАЛОВ

Типохимизм рудных минералов изучен на основании 19 определений редких и рассеянных элементов методом ICP-MS и порядка 200 точечных анализов халькофильных, сидерофильных элементов и благородных металлов методом LA-ICP-MS. Основные результаты опубликованы в работе [Сильянов и др., 2020].

3.1 Распределение редких и рассеянных элементов

Для определения концентраций редких и рассеянных элементов отобраны пробы золота самородного, арсенопирита, пирротина, пирита и стибнита из керна разведочных скважин (РЛ 25.5) и карьера Восточного участка месторождения (см. приложение, рисунки П1, П2). Элементы-примеси определены методом ICP-MS из навески, описание подготовки проб и аналитической техники приведено в приложении.

Анализ распределения малых элементов в рудных минералах с последующими генетическими выводами проведен для ряда месторождений золота [Афанасьева, Иванова, Румбо, 1997; Горячев и др., 2008; Некрасова и др., 2010; Волков, Мурашов, Сидоров, 2016; Знаменский, 2017; Сильянов и др., 2018б; Guangzhou et al., 2009; Kun et al., 2014; Xiaohu et al., 2014; Le Vaillant et al., 2018] и показывает свою состоятельность. Считается, что состав микроэлементов и REE рудных минералов (сульфидов и золота) наследует микроэлементный состав и REE-характеристики рудообразующего флюида [Kun et al., 2014]. Предполагается, что REE накапливаются во флюидных включениях [Li N., et al., 2018], также возможно их концентрирование в дефектах кристаллической структуры, изоморфное вхождение (для HREE) и сорбция на поверхности кристаллов (для LREE) [Римская-Корсакова, Дубинин, 2003]. Возможность вхождения лантанидов в структуру сульфидов подтверждается близостью ионных радиусов REE и главных катионов сульфидов [Morgan, Wandless, 1980]. Не исключена возможность концентрирования REE в минеральных микровключениях, однако состав REE в силикатной фазе микровключений является частью общего баланса лантаноидов флюида, из которого кристаллизовался сульфид, и поэтому валовый состав REE в минерале можно рассматривать как отражение состава рудообразующего флюида [Guangzhou, et al., 2009].

Минералогическая характеристика образцов. Изученные арсенопириты разделены на ранний, игольчатый (504/6,5) и поздние – дипирамидальный и призматический (503/453, 503/458,5, 503/473,5, 506/334,7, 511/322, 511/591,4), таблица 3.1.

Таблица 3.1 – Основные характеристики изученных образцов

№ обр.	Минерал, формула	Микровключения ¹
23505/305	Золото Au	–
0175-ИГ-514	Золото Au _{0,9} Ag _{0,1}	–
503/453	Арсенопирит (дипирамидальный) ² Fe _{0,983} As _{1,004} S _{0,996}	Джемсонит, гудмундит, аурустибит, золото, рутил, мусковит, хлорит, кордиерит (?)
503/458,5	Арсенопирит (дипирамидальный) Fe _{0,984} As _{0,977} S _{1,023}	Пирротин, золото, аурустибит, брейтгауптит, ульманит, рутил, карбонат, апатит, хлорит, мусковит, Се-монацит
503/473,5	Арсенопирит (призматический) Fe _{0,978} As _{1,021} S _{0,979}	Джемсонит, буланжерит, аурустибит, гудмундит, золото, карбонат, апатит, кварц, мусковит, хлорит, цоизит, тремолит-актинолит
504/6,5	Арсенопирит (игольчатый) Fe _{0,968} As _{0,948} S _{1,052}	Пирит, бертьерит, гудмундит, золото, пирротин, джемсонит, кварц, мусковит, флюорит
506/334,7	Арсенопирит (призматический) Fe _{0,982} As _{0,974} S _{1,026}	Пирротин, халькопирит, золото, галенит, рутил, апатит, биотит, мусковит, цоизит, альбит, циркон, Се-монацит
511/322	Арсенопирит (дипирамидальный) Fe _{0,980} As _{1,012} S _{0,988}	Гудмундит, стибнит, бертьерит, рутил, кварц, апатит, хлорит, мусковит
511/591,4	Арсенопирит (призматический) Fe _{0,975} As ₁ S ₁	Рутил, карбонат, кварц, мусковит, хлорит, циркон, торианит
503/7,4	Пирит (Fe _{0,998} Co _{0,001} Ni _{0,001}) ₁ S ₂	Пирротин, тетраэдрит, джемсонит, халькопирит, арсенопирит, рутил, апатит, карбонат, мусковит, хлорит, Се-монацит
503/51,8	Пирит Fe _{1,007} S ₂	Гудмундит, джемсонит, арсенопирит, пирротин, колорадоит, рутил, карбонат, кварц, хлорит, мусковит
507/165	Пирит Fe _{1,003} (S _{1,999} As _{0,001}) ₂	Галенит, арсенопирит, халькопирит, пирротин, карбонат, кварц, хлорит, мусковит, ангидрит, цоизит
511/483,6	Пирит (Fe _{0,998} Co _{0,002}) ₁ (S _{1,988} As _{0,012}) ₂	Сурьма самородная, бертьерит, гудмундит, пирротин, тетраэдрит, кварц, карбонат, хлорит, мусковит
511/538,7	Пирит (Fe _{0,994} Co _{0,004}) _{0,998} S ₂	Джемсонит, сфалерит, пирротин, галенит, рутил, карбонат, апатит, кварц, мусковит
503/7,4	Пирротин Fe _{6,969} S ₈	Ульманит, арсенопирит, пирит, халькопирит, джемсонит, бертьерит, гудмундит, рутил, апатит, карбонат, кварц, хлорит, мусковит
505/58	Пирротин Fe _{6,993} S ₈	Рутил, карбонат, кварц, хлорит
506/274,7	Пирротин Fe _{7,026} S ₈	Джемсонит, бертьерит, тетраэдрит, пирит, халькопирит, брейтгауптит, сурьма самородная, ульманит, карбонат, биотит
511/538,7	Пирротин Fe _{7,022} S ₈	Брейтгауптит, ульманит-виллиамит, рутил, кварц, карбонат, мусковит
ОС-1	Стибнит Sb ₂ S ₃	Джемсонит, колорадоит, пирит, Ni-арсенопирит, рутил, карбонат, кварц, хлорит, мусковит

¹По данным электронно-микроскопического изучения 20 зерен из каждой пробы.

²Для арсенопирита в скобках указана морфология кристаллов.

Рассмотренные образцы минерала характеризуются постоянным дефицитом катионов (таблица 3.1). Соотношение анионов варьирует от наиболее стехиометричных разностей, где пропорции серы и мышьяка стремятся к 1:1 (503/453, 511/591,4), до крайне нестехиометричных с преобладанием серы (503/458,5, 504/6,5, 506/334,7) или мышьяка (503/473,5, 511/322). Пирит

имеет близкий к стехиометричному состав (таблица 3.1). Для ряда образцов отмечается примесь никеля и/или кобальта (503/7,4, 511/483,6, 511/538,7), реже в составе минерала присутствует мышьяк (507/165, 511/483,6). Пирротины по химическому составу близки к моноклинной разновидности и рассчитываются на формулу Fe_7S_8 , с незначительными вариациями в катионной части (таблица 3.1). Изученный образец стибнита показывает высокую стехиометрию, формула, рассчитанная по среднему химическому составу ($n = 24$, $S = 29,14$ и $Sb = 73,75$ мас. %), имеет вид Sb_2S_3 (таблица 3.1). Самородное золото, рассматриваемое в данной работе, отвечает высокой пробности (899–1 000 ‰) и характеризуется примесью только серебра в количестве до 10 % (таблица 3.1). Электронно-микроскопическое изучение зерен минералов также показывает наличие микровключений (таблица 3.1).

Рассеянные элементы. Большинство рассматриваемых образцов характеризуются наличием (относительно других элементов) положительных аномалий W, Sn и отрицательных Rb, Sr, Ba, V (рисунок 3.1, таблица 3.2). Олово концентрируется во всех образцах примерно в равных количествах на уровне кларковых содержаний (UC).

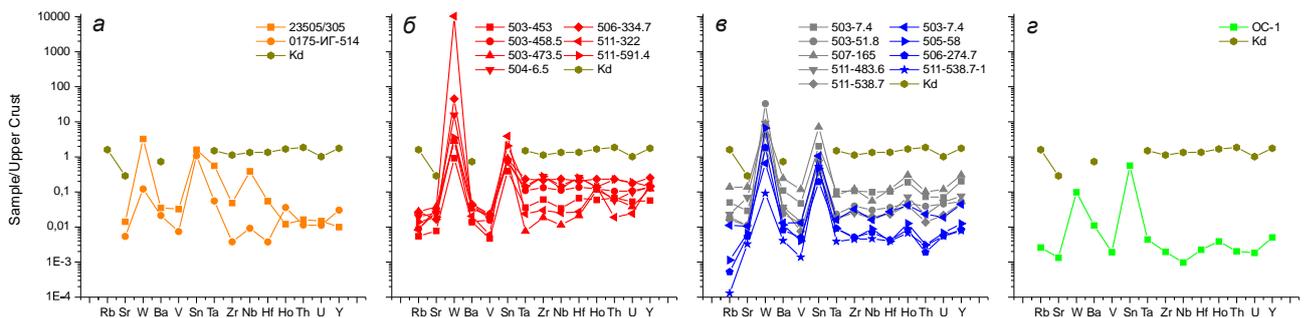


Рисунок 3.1 – Спайдер-диаграммы распределения рассеянных элементов в изученных образцах. Значения нормированы на состав верхней коры [Rudnick, Gao, 2003]. Состав пород кординской свиты взят из работы [Лиханов, Ревердатто, Вершинин, 2006] (среднее по двум образцам (E-8 и E-10)): *а* – золото и вмещающие породы; *б* – арсенопирит и вмещающие породы; *в* – пирит (серые), пирротин (синие) и вмещающие породы; *г* – стибнит и вмещающие породы

Поведение вольфрама в целом схоже и отличается преимущественной концентрацией в рассматриваемых образцах. Для ряда проб свойственно близкларковое (UC) содержание элемента (503/453, 503/458,5, 503/473,5, 504/6,5, 503/7,4, 503/7,4, 505/58, 506/274,7, 23505/305). Самородное золото (0175-ИГ-514), пирротин (511/538,7) и стибнит (OC-1) характеризуются пониженными концентрациями тугоплавкого элемента (~ на порядок относительно UC). Для арсенопиритов месторождения золота Жеванг (Китай) установлено обогащение вольфрамом, что связывают с деятельностью магматогенных флюидов [Kun et al., 2014]. В то же время Н. Н. Баранова с коллегами при изучении Au-Sb-W минерализации Олимпиады предположили, что увеличение количества вольфрама во флюиде связано с повышением его солёности, а также

с уменьшением мольной доли N_2 [Баранова и др., 1997], это также может влиять на баланс элемента в изученных минералах.

Рубидий, стронций, барий и ванадий показывают удивительно стабильную тенденцию к диплетированию в рудных минералах месторождения. Их концентрации во всех образцах ниже таковых для верхней коры на 1–3(4) порядка. Относительно вмещающих пород кординской свиты прослеживается такая же тенденция для рубидия, стронция и бария, при этом в породах корды устанавливается относительное преобладание рубидия над стронцием, а в рудных минералах прослеживается обратная тенденция.

Высокозарядные элементы (Ta, Zr, Nb, Hf, Ho, Th, U, Y) характеризуются наиболее разнообразным поведением. В целом для них присуще стабильное диплетирование относительно состава верхней коры, в то время как вмещающие породы кординской свиты отличаются близкларковыми содержаниями. Выделяется группа рудных минералов со схожим распределением HFSE относительно пород кординской свиты: они (арсенопирит – 503/453, 503/458,5, 506/334,7; пирит – 503/7,4, 503/51,8; пирротин – 503/7,4, 511/538,7) характеризуются прямолинейным трендом содержаний Ta, Zr, Nb, Hf, Ho, Th, U, Y, для остальных образцов отмечается пилообразное их распределение. По поведению гольмия можно выделить две группы. Первая характеризуется его положительной аномалией (арсенопириты – 503/473,5, 511/322; пириты – 503/7,4, 507/165, 511/483,6, 511/538,7; все пирротины; золото – 0175-ИГ-514; стибнит – ОС-1), для остальных образцов гольмий не проявляет признаков фракционирования. Стоит также отметить наличие существенных положительных аномалий тантала и ниобия для самородного золота месторождения (рисунок 3.1, *а*), для сульфидов подобные аномалии не характерны (рисунок 3.1, *б–з*).

Редкоземельные элементы. Общее содержание редкоземельных элементов в рассмотренных образцах изменяется от 0,99–1,70 до 41,15–65,59 ppm (таблица 3.3). По средним значениям наблюдается тренд снижения концентраций REE от стибнита (41,15 ppm) к арсенопириту (19,65 ppm), пириту (14,16 ppm) и пирротину (3,46 ppm). Для золота самородного устанавливаются широкие вариации Σ REE (1,40–65,59 ppm). В рассмотренных образцах основная доля приходится на LREE (73–99%), а среди остальных лантанидов преобладают MREE, за исключением самородного золота (0175-ИГ-514) и стибнита (ОС-1), где проявлена тенденция накопления HREE относительно MREE (таблица 3.4).

Таблица 3.2 – Содержание рассеянных элементов в изученных образцах, ppm

Элемент	Золото		Арсенопирит							Пирит					Пирротин				Стибнит
	23505/305	0175-ИГ-514	503/453	503/458,5	503/473,5	504/6,5	506/334,7	511/322	511/591,4	503/7,4	503/51,8	507/165	511/483,6	511/538,7	503/7,4	505/58	506/274,7	511/538,7	ОС-1
Rb	0,00	0,00	0,46	0,76	2,30	1,64	2,24	0,70	1,18	4,20	1,58	11,43	1,94	1,35	0,94	0,10	0,04	0,01	0,22
Sr	4,54	1,73	2,49	8,52	12,03	8,08	5,31	10,88	6,16	9,31	3,56	43,95	22,20	3,52	3,36	2,12	1,69	1,05	0,42
W	6,14	0,23	1,74	5,66	5,30	29,64	85,58	19554	6,66	3,22	62,61	16,66	17,22	8,08	1,24	12,62	3,49	0,17	0,19
Ba	21,90	13,35	8,64	8,90	20,66	23,78	27,85	12,76	25,45	68,74	14,85	151	23,10	21,07	8,13	7,20	5,11	2,54	6,87
V	3,17	0,72	0,46	1,52	2,04	1,74	2,27	0,59	2,06	4,58	1,21	11,33	1,39	0,74	1,29	0,39	0,48	0,13	0,19
Sn	3,35	2,25	0,82	1,55	1,86	1,60	1,76	8,18	4,31	4,22	1,69	14,95	1,46	0,77	2,24	0,98	0,41	1,09	1,18
Ta	0,50	0,05	0,03	0,10	0,01	0,12	0,21	0,02	0,13	0,09	0,02	0,07	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,003	0,004
Zr	9,30	0,73	11,66	25,77	3,58	53,59	41,72	5,76	53,75	20,78	7,71	23,27	4,97	4,97	6,23	0,93	0,99	0,87	0,38
Nb	4,66	0,11	0,41	1,35	0,14	1,53	2,81	0,30	1,81	1,19	0,37	0,66	0,20	0,24	0,19	0,11	0,08	0,06	0,01
Hf	0,29	0,02	0,35	0,72	0,11	1,38	1,09	0,14	1,35	0,55	0,19	0,63	0,13	0,12	0,15	0,02	0,02	0,02	0,01
Ho	0,01	0,03	0,05	0,10	0,09	0,11	0,19	0,11	0,11	0,16	0,04	0,25	0,06	0,03	0,03	0,01	0,01	0,01	0,003
Th	0,17	0,12	0,71	1,10	0,68	0,60	2,43	0,20	2,40	0,76	0,41	1,07	0,23	0,14	0,24	0,03	0,02	0,03	0,02
U	0,04	0,03	0,14	0,29	0,10	0,27	0,48	0,07	0,51	0,19	0,12	0,32	0,14	0,06	0,05	0,02	0,02	0,01	0,005
Y	0,21	0,64	1,19	2,89	2,59	2,89	5,34	3,45	2,99	4,28	1,12	6,41	1,61	1,00	0,93	0,26	0,18	0,16	0,11

Таблица 3.3 – Содержание REE в изученных образцах, ppm

Элемент	Золото		Арсенопирит							Пирит					Пирротин				Стибнит
	23505/305	0175-ИГ-514	503/453	503/458,5	503/473,5	504/6,5	506/334,7	511/322	511/591,4	503/7,4	503/51,8	507/165	511/483,6	511/538,7	503/7,4	505/58	506/274,7	511/538,7	ОС-1
La	0,445	17,982	2,140	3,124	10,493	2,114	5,909	1,950	7,992	4,427	5,918	4,663	2,006	0,826	2,281	0,189	0,265	0,675	38,817
Ce	0,758	28,382	3,658	4,856	9,981	4,157	11,739	2,308	16,314	10,021	2,151	10,600	3,100	1,830	4,698	0,399	0,408	0,627	1,775
Pr	0,060	3,335	0,409	0,583	2,139	0,358	1,057	0,378	1,652	0,957	0,209	1,068	0,297	0,179	0,448	0,035	0,038	0,052	0,085
Nd	0,196	11,388	1,435	2,029	8,329	1,233	3,695	1,533	6,399	3,639	0,760	4,191	1,161	0,696	1,663	0,138	0,154	0,197	0,067
Sm	0,037	2,173	0,269	0,406	1,391	0,232	0,610	0,380	1,257	0,704	0,157	0,961	0,260	0,146	0,296	0,037	0,029	0,034	0,015
Eu	0,010	0,450	0,056	0,105	0,151	0,054	0,112	0,064	0,183	0,120	0,029	0,216	0,055	0,022	0,053	0,021	0,007	0,006	0,005
Gd	0,035	1,304	0,233	0,430	1,128	0,251	0,598	0,456	0,998	0,710	0,211	0,987	0,264	0,146	0,243	0,039	0,031	0,034	0,062
Tb	0,006	0,108	0,039	0,069	0,137	0,051	0,108	0,080	0,126	0,117	0,030	0,171	0,043	0,025	0,032	0,007	0,006	0,005	0,016
Dy	0,040	0,350	0,245	0,465	0,616	0,405	0,778	0,548	0,594	0,757	0,211	1,081	0,276	0,158	0,166	0,048	0,032	0,030	0,275
Ho	0,008	0,028	0,049	0,102	0,094	0,111	0,192	0,114	0,114	0,156	0,040	0,252	0,060	0,035	0,035	0,011	0,007	0,006	0,003
Er	0,022	0,050	0,131	0,337	0,205	0,317	0,577	0,318	0,332	0,467	0,117	0,730	0,173	0,101	0,098	0,030	0,018	0,016	0,012
Tm	0,003	0,006	0,020	0,061	0,025	0,054	0,100	0,043	0,055	0,075	0,018	0,118	0,027	0,017	0,015	0,004	0,003	0,002	0,002
Yb	0,018	0,033	0,135	0,442	0,125	0,337	0,646	0,232	0,361	0,455	0,114	0,765	0,183	0,107	0,090	0,030	0,015	0,016	0,011
Lu	0,003	0,005	0,021	0,082	0,016	0,051	0,101	0,031	0,058	0,073	0,018	0,125	0,028	0,017	0,012	0,004	0,003	0,002	0,003
∑REE	1,64	65,59	8,84	13,09	34,83	9,73	26,22	8,44	36,44	22,68	9,98	25,93	7,93	4,31	10,13	0,99	1,01	1,70	41,15

Таблица 3.4 – Индикаторные отношения для изученных образцов

Показатели	Золото		Арсенопирит							Пирит					Пирротин				Стибнит
	23505/305	0175-ИГ-514	503/453	503/458,5	503/473,5	504/6,5	506/334,7	511/322	511/591,4	503/7,4	503/51,8	507/165	511/483,6	511/538,7	503/7,4	505/58	506/274,7	511/538,7	ОС-1
$\sum REE$	1,64	65,59	8,84	13,09	34,83	9,73	26,22	8,44	36,44	22,68	9,98	25,93	7,93	4,31	10,13	0,99	1,01	1,70	41,15
$\sum LREE$	1,46	61,09	7,64	10,59	30,94	7,86	22,40	6,17	32,36	19,04	9,04	20,52	6,56	3,53	9,09	0,76	0,87	1,55	40,74
$\sum MREE$	0,05	2,62	0,33	0,51	1,54	0,29	0,72	0,44	1,44	0,82	0,19	1,18	0,31	0,17	0,35	0,06	0,04	0,04	0,02
$\sum HREE$	0,14	1,88	0,87	1,99	2,35	1,58	3,10	1,82	2,64	2,81	0,76	4,23	1,05	0,61	0,69	0,17	0,11	0,11	0,39
$\sum L/\sum H$	10,72	32,46	8,76	5,33	13,19	4,98	7,23	3,38	12,26	6,78	11,93	4,85	6,24	5,81	13,18	4,43	7,61	13,89	105,75
Eu/Eu* ¹	0,82	0,82	0,68	0,77	0,37	0,68	0,56	0,47	0,50	0,52	0,49	0,68	0,64	0,46	0,61	1,70	0,68	0,50	0,48
Ce/Ce* ¹	1,12	0,89	0,95	0,87	0,51	1,16	1,14	0,65	1,09	1,18	0,47	1,15	0,97	1,15	1,12	1,18	0,98	0,81	0,24
Tm/Tm* ¹	1,08	0,89	0,96	1,03	1,00	1,08	1,07	1,02	1,04	1,06	1,01	1,03	0,98	1,07	1,03	0,94	1,04	0,89	1,32
TE3 ²	0,04	0,15	0,01	0,06	0,02	0,05	0,06	0,02	0,11	0,02	0,09	0,05	0,04	0,03	0,12	0,05	0,08	0,02	7,09
TE4 ²	0,05	0,12	0,03	0,03	0,05	0,07	0,06	0,02	0,03	0,04	0,03	0,02	0,01	0,04	0,08	0,07	0,08	0,07	0,24
La _n /Yb _n ³	16,67	371,91	10,79	4,80	57,09	4,26	6,21	5,70	15,03	6,61	35,41	4,14	7,44	5,22	17,23	4,35	11,76	28,66	2 320,24
La _n /Sm _n ³	7,50	5,17	4,96	4,80	4,71	5,69	6,05	3,20	3,97	3,93	23,59	3,03	4,82	3,53	4,81	3,20	5,67	12,39	1 661,20
Gd _n /Yb _n ³	1,58	32,11	1,40	0,79	7,31	0,60	0,75	1,59	2,23	1,26	1,50	1,04	1,17	1,10	2,19	1,06	1,63	1,74	4,41
La _n /Yb _n ⁴	1,30	28,96	0,84	0,37	4,45	0,33	0,48	0,44	1,17	0,51	2,76	0,32	0,58	0,41	1,34	0,34	0,92	2,23	180,69
La _n /Sm _n ⁴	1,78	1,23	1,18	1,14	1,12	1,35	1,44	0,76	0,94	0,93	5,61	0,72	1,15	0,84	1,14	0,76	1,35	2,94	394,73
Gd _n /Yb _n ⁴	0,85	17,22	0,75	0,42	3,92	0,32	0,40	0,85	1,20	0,68	0,80	0,56	0,62	0,59	1,17	0,57	0,87	0,93	2,37
Y/Dy	5,22	1,82	4,86	6,22	4,21	7,14	6,86	6,30	5,03	5,65	5,29	5,92	5,83	6,34	5,58	5,46	5,63	5,43	0,38
Y/Er	9,67	12,75	9,04	8,59	12,64	9,13	9,24	10,85	9,01	9,16	9,59	8,78	9,30	9,89	9,48	8,83	9,84	10,12	8,86
Th/U	4,44	4,26	4,94	3,80	6,59	2,27	5,10	3,05	4,71	4,01	3,30	3,37	1,70	2,45	4,79	1,78	1,32	2,13	4,27
Hf/Sm	7,92	0,01	1,31	1,77	0,08	5,94	1,79	0,38	1,07	0,78	1,21	0,66	0,50	0,84	0,49	0,56	0,77	0,63	0,82
Nb/La	10,46	0,01	0,19	0,43	0,01	0,72	0,48	0,16	0,23	0,27	0,06	0,14	0,10	0,29	0,08	0,56	0,32	0,08	0,0003
Th/La	0,39	0,01	0,33	0,35	0,06	0,29	0,41	0,10	0,30	0,17	0,07	0,23	0,12	0,17	0,11	0,17	0,08	0,05	0,001
Sm/Nd	0,19	0,19	0,19	0,20	0,17	0,19	0,17	0,25	0,20	0,19	0,21	0,23	0,22	0,21	0,18	0,27	0,19	0,17	0,22

¹Аномалии церия и европия рассчитаны по формулам: $Ce/Ce^* = Ce_n/\sqrt{(La_n \cdot Pr_n)}$ и $Eu/Eu^* = Eu_n/\sqrt{(Sm_n \cdot Gd_n)}$ [Monecke, Kempe, Götze, 2002]. Аномалия тулия рассчитана аналогично: $Tm/Tm^* = Tm_n/\sqrt{(Er_n \cdot Yb_n)}$.

²Расчет тетрадного эффекта фракционирования REE (TE3, TE4) произведен по формулам, взятым из работы [Monecke et al., 2002].

³Отношение значений, нормированных на хондрит [McDonough, Sun, 1995].

⁴Отношение значений, нормированных на состав вмещающих пород кординской свиты (среднее по двум образцам (Е-8 и Е-10) [Лиханов, Ревердатто, Вершинин, 2006].

Ранее отмечена корреляция между количеством микровключений и концентрациями REE в минерале [Сильянов и др., 2018б]. Анализ взаимоотношения суммы примесей и относительного количества минеральных включений в рассмотренных образцах подтверждает подобную тенденцию. Наиболее богат включениями арсенопирит, а остальные минералы более свободны от них, что согласуется с данными о суммарных содержаниях лантанидов. Повышенные концентрации REE в стибните могут быть, в свою очередь, связаны с процессом вовлечения в образование сурьмяных парагенезисов флюида иного источника, который мог быть значительно обогащен лантанидами относительно раннего флюида [Афанасьева, Иванова, Румбо, 1997]. Арсенопирит в рудах месторождений Енисейского кряжа проявлен в виде метакристаллов и футляровидных образований. Отмечена тенденция концентрирования арсенопиритом минералов, содержащих редкие и рассеянные элементы (циркон, монацит, торит, апатит) [Сильянов и др., 2018б].

При нормировании на хондрит [McDonough, Sun, 1995] большинство рассмотренных минералов характеризуется пологой формой распределения REE с преобладанием LREE над HREE ($\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE} = 3,38\text{--}13,18$; $\text{La}_n/\text{Yb}_n = 4,14\text{--}35,41$) и равномерным распределением HREE ($\text{Gd}_n/\text{Yb}_n = 0,60\text{--}2,23$), см. таблица 3.3, 3.4, рисунок 3.2. Подобная форма хондрит-нормированных спектров и низкие содержания лантанидов могут указывать на вовлечение в процесс рудообразования метаморфогенного флюида [Горячев и др., 2008; Волков, Мурашов, Сидоров, 2016]. Наиболее крутой наклон спектров отмечается для образцов самородного золота (0175-ИГ-514), арсенопирита (503/473,5), пирротина (511/538,7) и стибнита (ОС-1). Отношения $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$ и La_n/Yb_n для них изменяются в пределах 13,19–105,75 и 28,66–2 320,24 соответственно. Для этих образцов также свойственно сильное фракционирование HREE ($\text{Gd}_n/\text{Yb}_n = 1,74\text{--}32,11$).

Относительно вмещающих пород все рассмотренные сульфиды и золото значительно диплетированы REE (рисунок 3.2). Форма спектров большинства образцов в целом сходна с распределением лантанидов в породах кординской свиты, что может указывать на вынос металлов из пород при рудообразовании [Kun et al., 2014]. Однако спектры образцов арсенопирита (503/458,5, 503/473,5, 504/6,5) и самородного золота (0175-ИГ-514) значительно отличаются от таковых для вмещающих пород (рисунок 3.2). Обращает на себя внимание арсенопирит (511/322), отношения $\Sigma\text{HREE}/\Sigma\text{REE} = 0,22$, $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE} = 3,38$ и $\text{Sm}/\text{Nd} = 0,25$ которого близки нижнекоровым ($\Sigma\text{HREE}/\Sigma\text{REE} = 0,23$, $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE} = 3,28$ и $\text{Sm}/\text{Nd} = 0,25$). Стибнит характеризуется наиболее отличной формой хондрит-нормированного спектра. Минерал имеет отчетливую омега-образную форму спектра с преобладанием La-Pr и Gd-Dy (таблица 3.3, 3.4, рисунок 3.2).

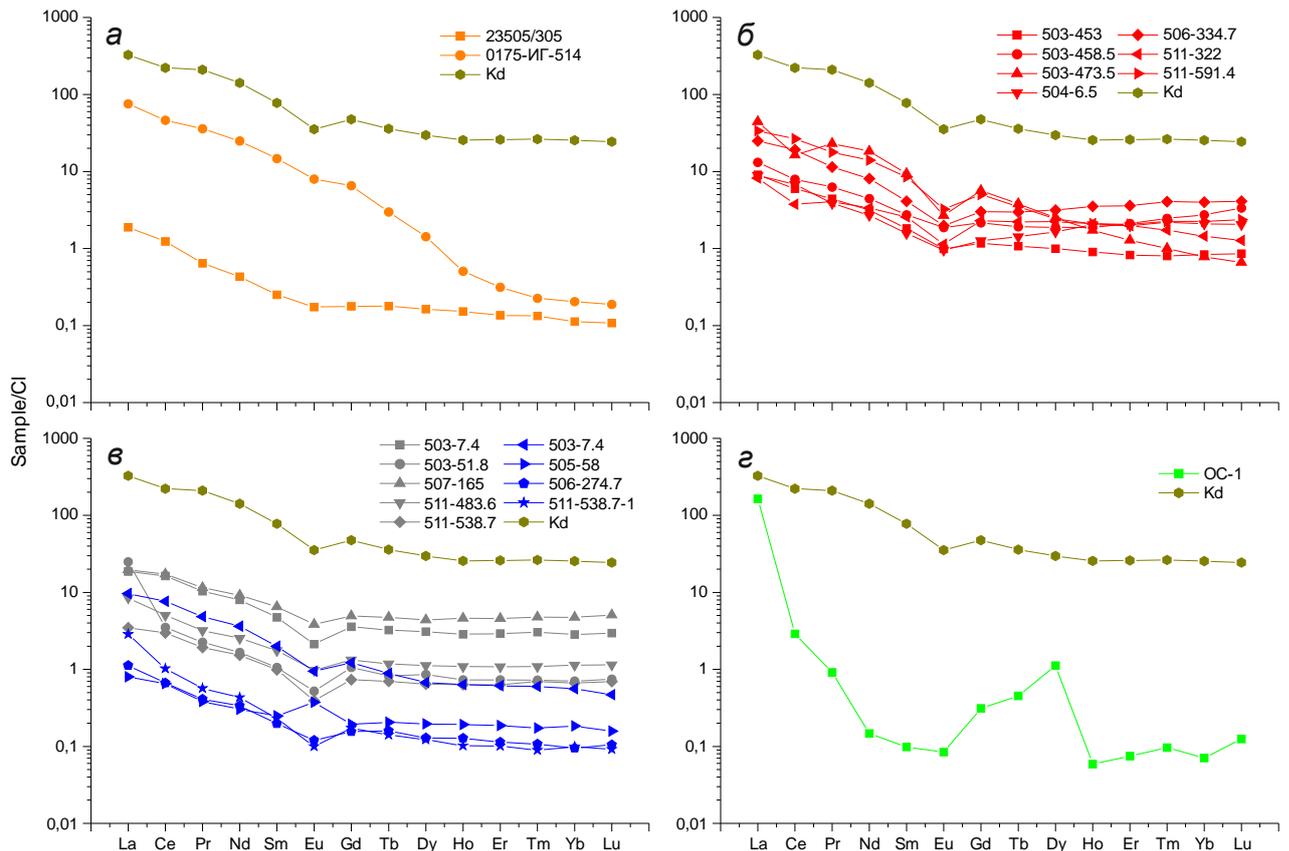


Рисунок 3.2 – Распределения REE в изученных образцах (значения нормированы на хондрит [McDonough, Sun, 1995]: *а* – золото и породы кординской свиты; *б* – арсенопирит и породы кординской свиты; *в* – пирит, пирротин и породы кординской свиты; *г* – стибнит и породы кординской свиты

Подобные результаты были получены З. Б. Афанасьевой с коллегами при изучении REE-систематики в шеелитах Олимпиады [Афанасьева, и др., 1997]. Авторы показывают, что на месторождении выделяется две группы минерала: первая, ассоциирующая с золото-арсенопиритовой минерализацией, характеризуется низкими содержаниями лантанидов и плоским графиком распределения хондрит-нормированных значений; для второй группы шеелитов в ассоциации с сурьмяными парагенезисами присуще высокое содержание MREE, которое проявлено в виде «горба» на хондрит-нормированном спектре, аналогично спектрам, показанным в данной работе для стибнита.

При нормировании содержаний REE в сульфидах и золоте на состав неизменных пород кординской свиты происходит выполаживание спектров арсенопиритов (503/453 и 511/591,4) и пирротина (503/7,4, 506/274,7), а также самородного золота (23505/305), в численном отношении это выражается в приближении к единице значений $La_n/Yb_n = 0,84-1,34$; $La_n/Sm_n = 0,94-1,78$ и $Gd_n/Yb_n = 0,75-1,20$ соответственно (таблица 3.4, рисунок 3.3), что указывает на наследование состава REE вмещающих пород [Борисов и др., 2011]. Спектры остальных образцов проявляют тенденцию к концентрированию HREE. Исключение составляют: образец самородного золота (0175-ИГ-514), форма спектра которого в области La–Eu носит плоский характер, а от европия

до лютеция не отличается от значений, нормированных на хондрит; образец пирита (503/51,8), отличие которого от спектра, нормированного на Cl, заключается в более низких значениях лантанидов от церия до диспрозия; образец арсенопирита (503/473,5) и стибнита (OC-1), спектры которых практически идентичны спектрам значений, нормированных на хондрит (рисунок 3.3).

Отношения Sm/Nd варьируют в пределах 0,17–0,27 (таблица 3.4) и для большинства образцов приближаются к таковым для верхней коры (UC = 0,17), однако образцы арсенопирита (511/322), пирита (507/165), пирротина (505/58) и, в меньшей степени, пирита (511/483,6) и стибнита (OC-1) характеризуются значением Sm/Nd, близким к таковому в нижней коре (LC = 0,25).

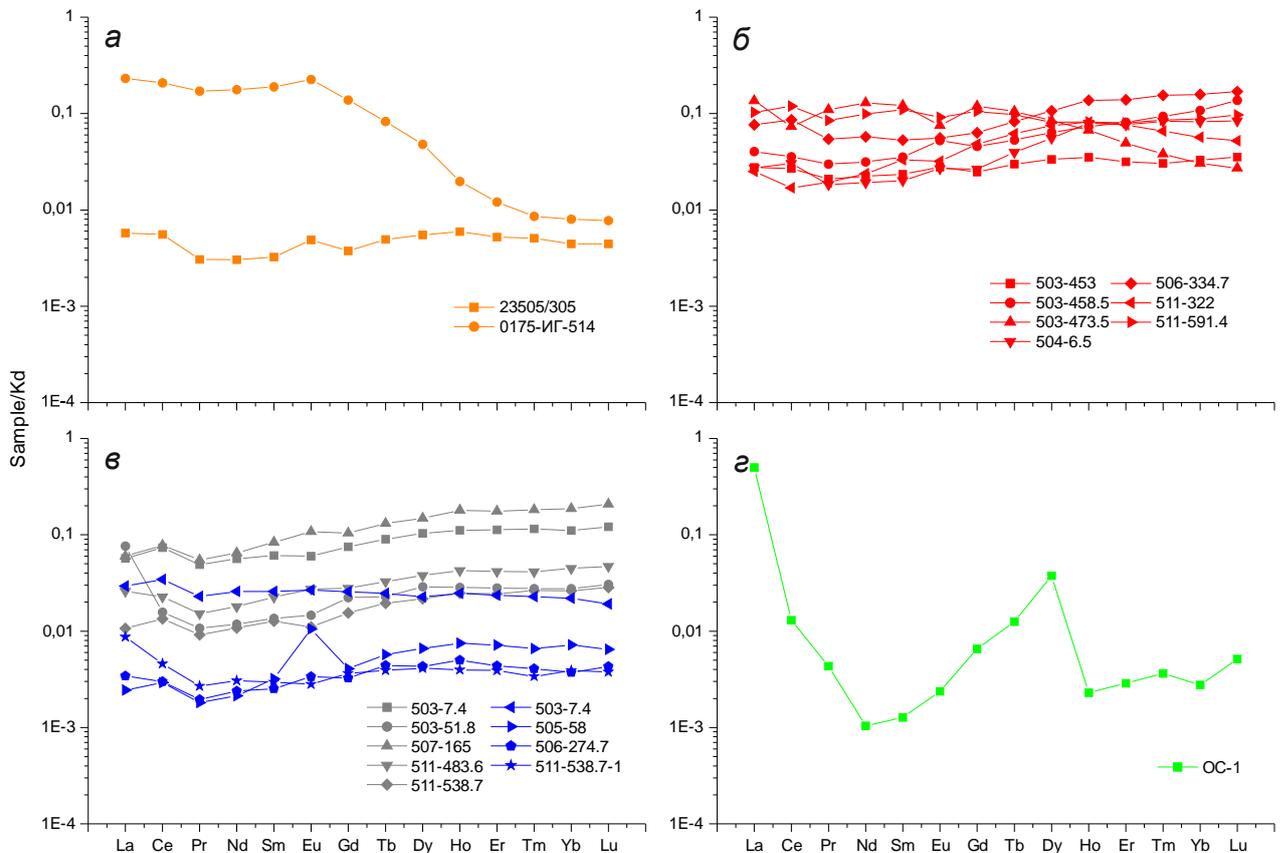


Рисунок 3.3 – Распределения REE в изученных образцах (значения нормированы на состав пород кординской свиты (среднее по двум образцам (Е-8 и Е-10) [Лиханов, Ревердатто, Вершинин, 2006]: а – золото; б – арсенопирит; в – пирит и пирротин; г – стибнит

Также единично установлены слабые тетрадные эффекты (ТЕ) фракционирования REE в третьей (ТЕ3) и четвертой (ТЕ4) тетраде (см. таблица 3.4, рисунок 3.2) (величины ТЕ3 и ТЕ4 рассчитаны по уравнениям из работы [Monecke et al., 2002]). Для образца самородного золота 0175-ИГ-514 установлены слабые ТЕ3 М типа и W типа для ТЕ4. Для арсенопирита (511/591,4) и пирротина (503/7,4) характерен ТЕ3 W типа, а для стибнита (OC-1) – ТЕ3 и ТЕ4 М типа (рисунок 3.2). Присутствие подобных эффектов связывается с магматической или высокотемпературной дифференциацией вещества [Monecke et al., 2002]. Наличие

фракционирования в четвертой тетраде может быть объяснено появлением аномалии тулия, которая диагностирована для стибнита (ОС-1) с положительным знаком ($Tm/Tm^* = 1,32$) и золота самородного (0175-ИГ-514) с отрицательным ($Tm/Tm^* = 0,89$). Отрицательная аномалия тулия ($Tm/Tm^* = 0,89$) проявлена и для пирротина 511/538,7, однако величина ТЕ4 для образца не столь высока. Положительная аномалия тулия была отмечена ранее для самородного золота Енисейско-Восточно-Саянской провинции [Некрасова и др., 2010] и для пирротина месторождения Панимба [Сильянов и др., 2018б].

При анализе взаимоотношений суммы REE и величины Eu аномалии был выявлен слабый отрицательный тренд зависимости этих величин для образцов арсенопирита месторождения Олимпиада. Данный тренд теряется при добавлении на график образцов сульфидов железа, стибнита и самородного золота, и не проявлен в отдельности для этих минералов. Подобная зависимость характерна для магматических образований и отмечена для метасоматитов Наталкинского месторождения, рудообразующие флюиды которого являются преимущественно магматическими [Горячев и др., 2008].

Аномалии европия и церия характеризуются значительными вариациям в знаке и в абсолютных значениях (рисунок 3.2, таблица 3.4). Можно выделить следующие группы образцов по особенностям Eu/Eu^* и Ce/Ce^* . Для первой характерны отрицательные аномалии европия ($Eu/Eu^* = 0,46-0,82$) и положительные церия ($Ce/Ce^* = 1,09-1,18$). Особенностью второй группы является наличие слабоположительной аномалии церия и значительно положительной европия ($Eu/Eu^* = 1,70$; $Ce/Ce^* = 1,18$). Третья отличается отрицательными аномалиями как европия, так и церия ($Eu/Eu^* = 0,37-0,82$; $Ce/Ce^* = 0,24-0,98$). Подобные инверсии знаков и абсолютных значений аномалий европия и церия интерпретируются сменой редокс-потенциала и кислотности/щелочности в процессе минералообразования [Прокофьев и др., 2010; Знаменский, 2017]. Положительная аномалия европия, проявленная в образце пирротина 505/58, может быть также объяснена поступлением порций флюида из нижних частей континентальной коры, которая обогащена Eu^{2+} [Taylor, McClellan, 1985]. Стоит отметить, что для этого образца отношение Sm/Nd также близко к нижнекоровому. Положительные аномалии европия могут также служить свидетельством высокотемпературного ($>200-250$ °C) фракционирования лантаноидов [Вау, 1991].

Индикатором редокс-потенциала среды также является отношение Th/U , абсолютные значения которого в изученных образцах выше единицы и изменяются от 1,32 до 6,59, указывая на восстановительный характер флюида [Волков, Мурашов, Сидоров, 2016]. Полученные данные о распределении REE и HFSE позволяют говорить о том, что сульфиды и золото преимущественно концентрируют легкие лантаниды, но дилетированы HFSE, на что указывают отношения Hf/Sm , Nb/La и Th/La , значения которых обычно меньше единицы (таблица 3.4), за

исключением отношения Hf/Sm для отдельных образцов. Такое поведение REE и HFSE свидетельствует о том, что гидротермальный флюид был обогащен хлоридными комплексами [Kun et al., 2014]. Обогащение флюида фтором ведет к одновременному концентрированию REE и HFSE, при этом отношения Hf/Sm, Nb/La и Th/La становятся больше единицы. Такая тенденция отмечена для образца самородного золота (23505/305), для которого Hf/Sm = 7,92 и Nb/La = 10,46 максимальны; отношение Th/La здесь меньше единицы (0,39), но оно является одним из наиболее высоких для всех образцов. Недавние исследования флюидных включений в жильном кварце месторождения показывают наличие только хлоридных комплексов [Гибшер и др., 20196], подобные результаты получены и в более ранних исследованиях [Прокофьев и др., 1994; Баранова и др., 1997; Генкин и др., 2002]. Однако прецизионные определения состава газовой фазы флюидных включений в кварце и сульфидах, выполненные методом газовой хромато-масс-спектрометрии [Гибшер и др., 20196], устанавливают наличие таких фторсодержащих углеводородов, как 1-фторбутан C₄H₉F и 1,1-дихлор-1-фторэтан C₂H₃Cl₂F, что согласуется с полученными данными.

3.2 Распределение халькофильных, сидерофильных элементов и благородных металлов

Фактической основой раздела служат *in situ* определения содержаний элементов-примесей в рудных минералах месторождения (арсенопирит, пирит, пирротин, сфалерит, халькопирит, ульманит, тетраэдрит, бертьерит, стибнит, гудмундит, джемсонит, самородная сурьма), выполненные методом LA-ICP-MS в количестве ~200 шт. Анализы проведены в аншлифах (всего 62 образца), изготовленных из руд скважины 503, расположенной на РЛ 25.5 и пересекающей рудное тело № 4 (см. приложение, рисунки П1, П2). Описания подготовки проб, а также методики аналитических исследований приведены в приложении.

Применение метода LA-ICP-MS в области геохимии золоторудных месторождений на сегодня является одним из наиболее актуальных и мощных инструментов, позволяющих проводить парагенетический анализ микроэлементов, определять основные минералы-носители и концентраторы благородного металла, его ассоциации и источники. Также стоит отметить, что данный метод лишен недостатков ICP-MS по навеске, а именно усреднения результатов и сложности в контроле заражения микровключениями посторонних фаз. Метод LA-ICP-MS был использован при изучении многих месторождений золота и показал свою состоятельность и эффективность [Sung et al., 2009; Large, Bull, Maslennikov, 2011; Gregory et al., 2015; Meffre et al., 2016; Maslennikov et al., 2017; Augustin, Gaboury, 2019; Wu et al., 2019; Large, Maslennikov, 2020; Gourcerol, Kontak, Petris, 2020 и др.].

3.2.1 Микроэлементный состав рудных минералов

Ниже будут даны сведения о микроэлементном составе проанализированных минералов с учетом их положения в ряду последовательно образующихся рудных комплексов месторождения и их генераций.

При анализе определены содержания ^{51}V , ^{53}Cr , ^{55}Mn , ^{57}Fe , ^{59}Co , ^{60}Ni , ^{65}Cu , ^{66}Zn , ^{69}Ga , ^{72}Ge , ^{75}As , ^{77}Se , ^{95}Mo , ^{103}Rh , ^{105}Pd , ^{107}Ag , ^{111}Cd , ^{115}In , ^{118}Sn , ^{121}Sb , ^{125}Te , ^{182}W , ^{185}Re , ^{193}Ir , ^{195}Pt , ^{197}Au , ^{202}Hg , ^{205}Tl , ^{208}Pb , ^{209}Bi . Часть из этих элементов имеют сквозное распространение, встречаясь в существенных концентрациях в большинстве минералов: ^{59}Co , ^{60}Ni , ^{65}Cu , ^{66}Zn , ^{75}As , ^{77}Se , ^{107}Ag , ^{121}Sb , ^{125}Te , ^{197}Au , ^{208}Pb , ^{209}Bi . Другая часть показывает значимые концентрации только в определенных минералах, имеющих «сродство» с этим элементом, например ^{55}Mn , ^{69}Ga , ^{115}In , ^{202}Hg в сфалерите. Содержания некоторых элементов (^{53}Cr , ^{103}Rh , ^{105}Pd , ^{185}Re , ^{193}Ir , ^{195}Pt) во всех анализах оказались ниже предела обнаружения.

Пирротин. Сделано 25 точечных анализов разновозрастных генераций минерала, соответствующих стадии ранних сульфидов (8 анализов), сульфидов полиметаллов (13 анализов) и поздних сульфидов (4 анализа).

Для пирротинов месторождения характерно наименьшее количество примесей. Так, из всего набора определяемых элементов только кобальт и никель присутствуют почти во всех анализах в количествах $\sim 0,4\text{--}393,0$ и $\sim 15\text{--}1\,135$ ppm. Примерно в половине анализов также отмечены незначительные концентрации Sb ($\sim 0,2\text{--}12,0$ ppm) и Pb ($\sim 0,4\text{--}6,5$ ppm). В единичных анализах присутствуют, ppm: Cu – 2,7; Zn $\sim 5,3\text{--}9,0$; Ge $\sim 0,8\text{--}2,0$; As $\sim 3,5\text{--}40,0$; Se $\sim 8,5\text{--}15,0$; Sn $\sim 0,3\text{--}0,6$; Bi $\sim 0,1\text{--}2,4$. Примеси, судя по временным LA-ICP-MS спектрам, входят в минерал изоморфно, однако наличие единичных пиков может указывать на включение посторонних минеральных фаз (рисунок 3.4).

Изученные пирротины характеризуются незначительным преобладанием серы в своем составе ($\text{Fe/S} = 0,87\text{--}8,88$); их составы не проявляют существенного различия в зависимости от положения в схеме стадийности (рисунок 3.4). Содержания кобальта и никеля прямо коррелируют друг с другом и показывают общий тренд обеднения от ранних генераций минерала к поздним, при этом отношение Co/Ni остается примерно на одном уровне, со значениями в среднем $\sim 0,5$. В распределении остальных микропримесей не отмечается каких-либо закономерностей, возможно, ввиду малого объема аналитической выборки.

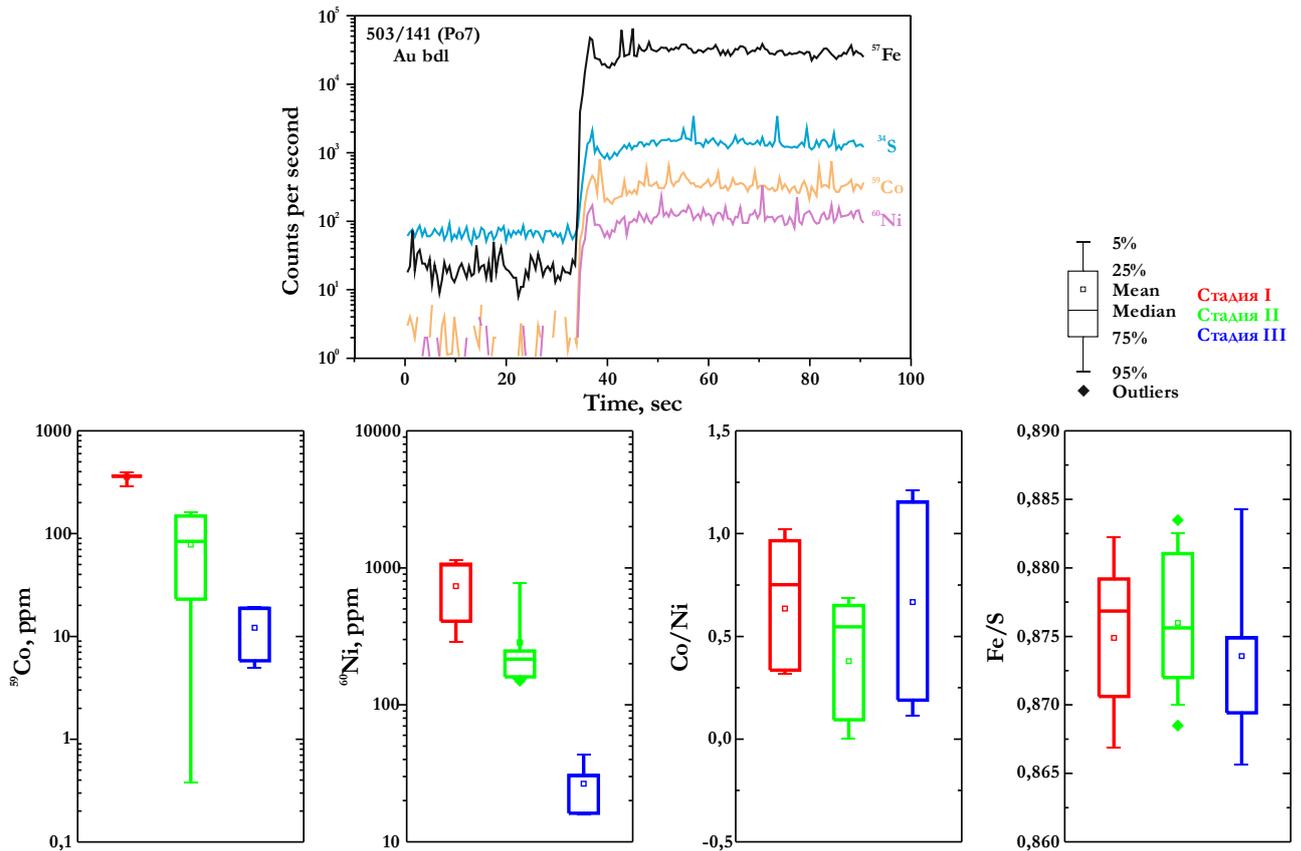


Рисунок 3.4. Типичные LA-ICP-MS спектры (сверху) и содержание элементов-примесей в разновозрастных генерациях пирротина месторождения (внизу)

Существует довольно ограниченное количество данных о распределении элементов-примесей в гидротермальных пирротинах золоторудных месторождений. Имеющиеся источники указывают на то, что пирротины месторождений кратона Йилгарн (Западная Австралия) содержат небольшое количество примесей, в основном кобальт, никель и селен, что согласуется с нашими данными [Thomas et al., 2011; Belousov et al., 2016; Xu et al., 2020]. Также авторы постулируют чрезвычайно низкие концентрации золота в пирротине, единично превосходящие 1 ppm и значительные вариации в отношении Co/Ni. Предполагается, что наличие пирротина может сдвигать значение отношения Co/Ni в сосуществующем пирите в сторону больших содержаний кобальта. Это, по-видимому, связано с преимущественным вхождением никеля в структуру пирротина по сравнению с сосуществующим пиритом, как это было показано ранее [Conn et al., 2019].

Арсенопирит. Как было показано выше (см. главу 2), на месторождении проявлены три основных морфологических типа арсенопирита – ранний игольчатый, и поздние призматический и дипирамидальный.

Всего выполнено 44 точечных анализа, из которых 20 в игольчатом, 9 в призматическом и 15 в дипирамидальном арсенопирите. Кроме того, по трем зернам дипирамидального

арсенопирита были выполнены траверсы с целью изучения зональности в распределении микроэлементов. Для игольчатого и призматического арсенопиритов сканирование по профилю и картирование не проводились ввиду малых размеров их зерен.

Изученные арсенопириты характеризуются сильными вариациями в содержании серы и мышьяка, при этом от раннего игольчатого к поздним перекристаллизованным призматическим и дипирамидальным устанавливается тренд снижения доли серы и увеличения мышьяка (рисунок 3.5). По соотношению катионов и анионов все арсенопириты приближаются к стехиометрии ($(S + As)/Fe = 1,95-2,08$).

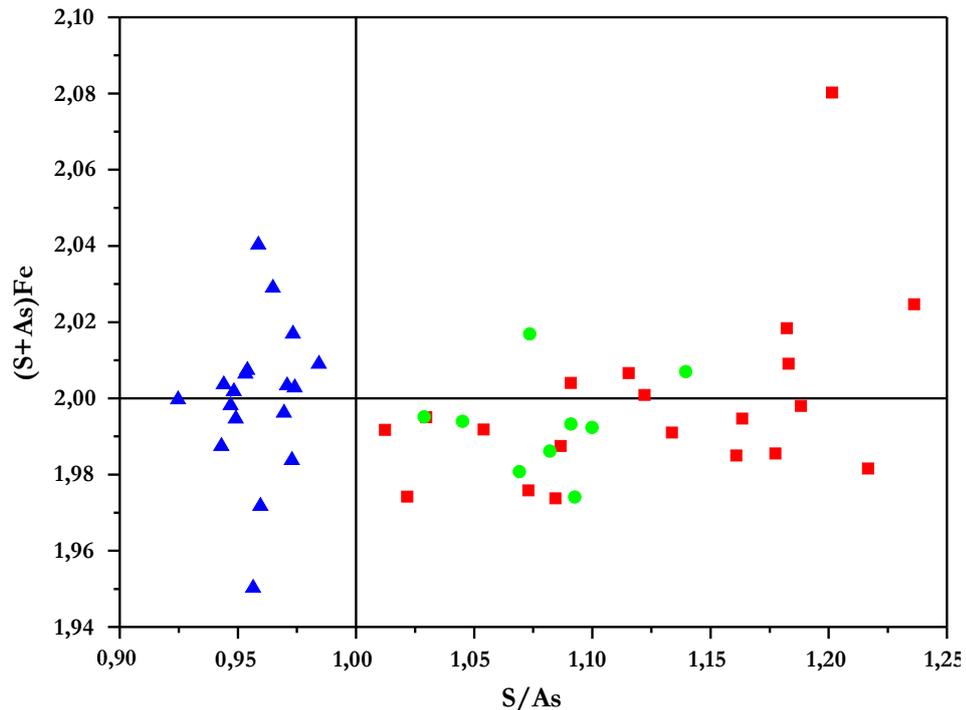


Рисунок 3.5 – Химический состав изученных арсенопиритов (по данным EPMA) в координатах $(S+As)/Fe/(S/As)$. Красные значки – игольчатый арсенопирит (стадия I), зеленые – призматический (стадия II), синие – дипирамидальный (стадия III). Пересечение линий с координатами $S/As = 1$ и $(S+As)/Fe = 2$ отвечает стехиометрии минерала

Арсенопириты месторождения характеризуются почти постоянной примесью, ppm: Co ~1–4 620; Ni ~39–455; Sb ~1 160–10 050; Te ~6,7–379,0; Au ~0,07–1 512,00; Pb ~0,5–50,0; Bi ~0,3–10,0. Примерно в половине анализов установлена примесь, ppm: V ~0,2–4,3; Se ~6,7–127,0; Mo ~0,3–7,4; W ~0,4–15,4. Присутствие остальных элементов обнаружено в единичных анализах, ppm: Mn ~15,3–22,2; Cu ~11–120; Zn ~2,7–360,0; Ga ~1,1; Ge ~2,1–2,4; Ag ~0,2; In ~0,1–1,4; Sn ~1,3–1,6; Hg ~19,4; Tl ~0,2–0,7. Кадмий во всех анализах ниже предела обнаружения.

Распределение примесей в минерале в целом однородное, без большого количества пиков и других артефактов, что указывает на то, что примеси присутствуют в структурно-связанном виде и, в большинстве случаев, не связаны с микровключениями посторонних минеральных фаз (рисунок 3.6). Часть образцов характеризуются прямолинейными, гладкими временными LA-

ICP-MS профилями золота, что свидетельствует о его присутствии в структурно-связанной форме [Sung et al., 2009; Gregory et al., 2015], однако в некоторых образцах устанавливается присутствие пиков и пилообразный характер профилей, что может указывать на наличие нановключений Au⁰ [Sung et al., 2009; Gregory et al., 2015]. Редкая корреляция пиков золота с висмутом и свинцом может означать наличие включений сплавов Au-Bi-Pb состава.

LA-ICP-MS траверсы поперек зерен перекристаллизованных арсенопиритов не устанавливают наличие какой-либо зональности в распределении элементов-примесей (рисунок 3.6). Это можно объяснить выравниванием неоднородностей химического состава при метаморфизме руд и перекристаллизации.

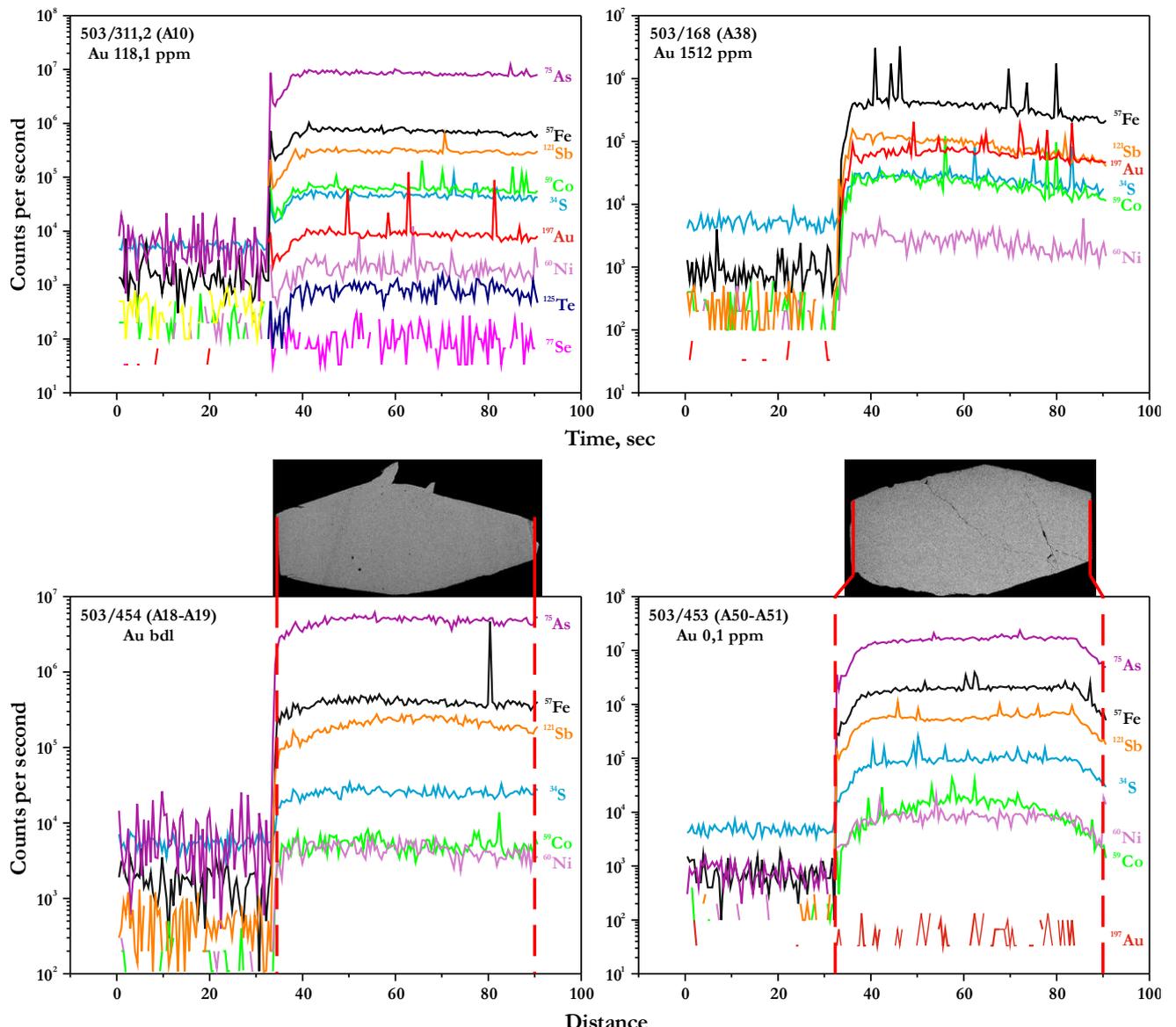


Рисунок 3.6 – Типичные LA-ICP-MS спектры (сверху) и траверсы (снизу) арсенопиритов месторождения

Обнаружены закономерности в содержании некоторых элементов-примесей в зависимости от генерации минерала (рисунок 3.7). Так, от ранних арсенопиритов к поздним установлено

снижение содержания V, W, Au, Pb и Bi. Селен обнаружен только в игольчатом и дипирамидальном арсенопирите, при этом его концентрации в игольчатом значительно выше по сравнению с перекристаллизованным. Кобальт и теллур показывают одинаковые уровни накопления во всех разновидностях минерала. Минимальные концентрации никеля характерны для призматического арсенопирита, максимальные – для игольчатого, в то время как дипирамидальный занимает среднее положение. Сурьма показывает тренд увеличения содержания от раннего к поздним арсенопиритам (рисунок 3.7).

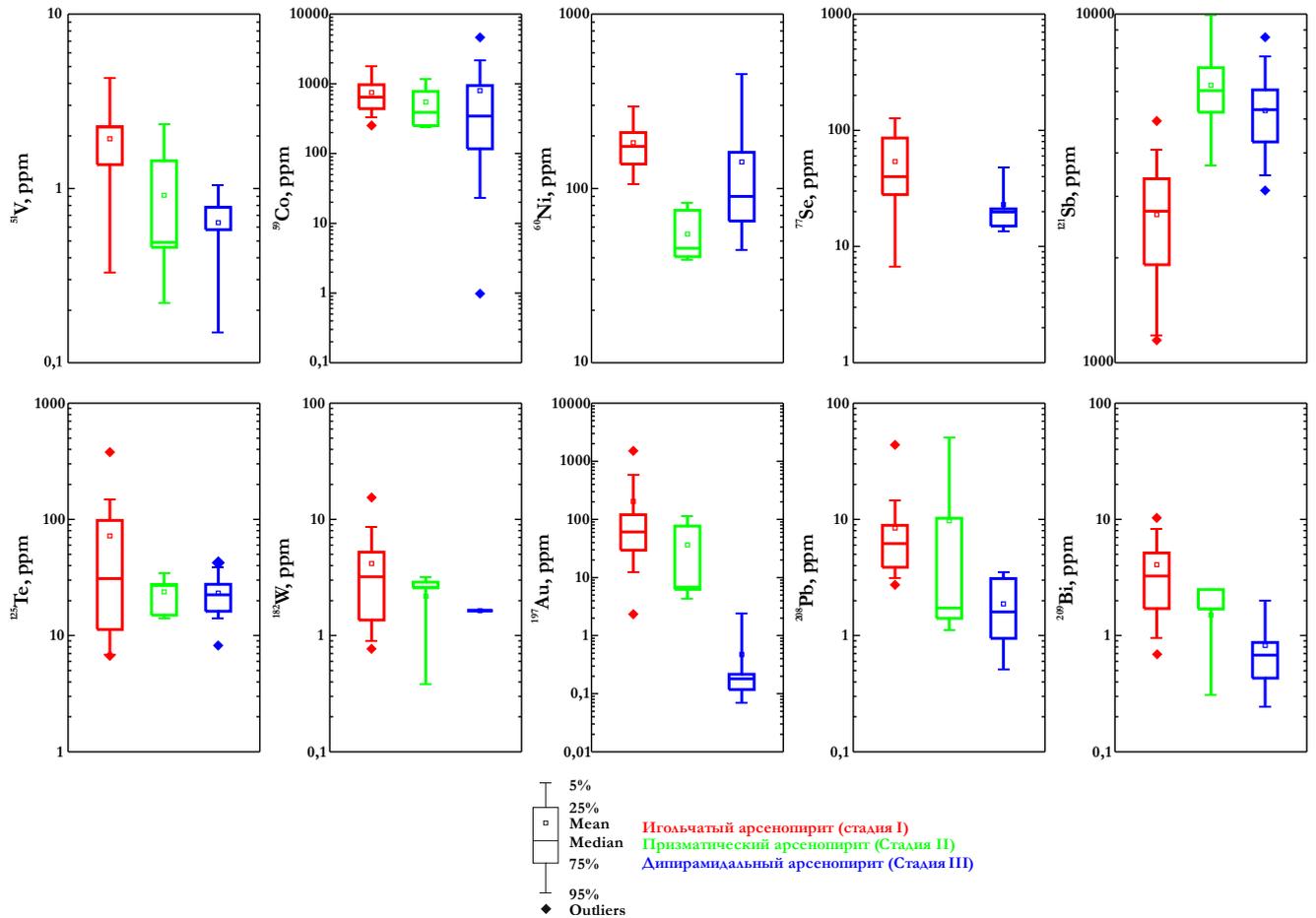


Рисунок 3.7 – Содержание элементов-примесей в основных разновидностях арсенопирита месторождения

В распределении золота устанавливается тренд его накопления при увеличении отношения S/A_s, т. е. золотом обогащены сернистые (ранние) разновидности минерала, при этом также характерна прямая корреляция между золотом и железом. Иными словами, содержание золота в сернистом игольчатом арсенопирите достигает ~2–1 512 ppm, тогда как перекристаллизованные менее сернистые призматический и дипирамидальный арсенопириты содержат значительно меньше благородного металла – ~4–114 и ~0,1–2,0 ppm соответственно.

Отмечен общий положительный тренд в тройке Au–Bi–Pb, который может указывать на наличие нановключений сплавов Au–Bi–Pb состава, что также подтверждается синхронными

пиками на временных профилях (см. рисунок 3.6) [Deol et al., 2012; Cook et al., 2013; Sun G., et al., 2020]. При этом, подобно поведению золота, концентрации висмута и свинца увеличиваются при росте отношения S/As. Обратная тенденция характерна для Au-Sb и S/As-Sb: количество золота уменьшается при росте содержания сурьмы, а доля сурьмы увеличивается при снижении S/As. Кроме того, установлены парные прямые корреляции между W и V, Te и Se, Pb и Ni, Bi и Ni, Bi и W и обратные между Sb и Ni. Повышенные концентрации гранитофильных элементов (Bi, Te, W), как и As, Sb, некоторыми исследователями интерпретируются как связь с интрузиями [McFarlane et al., 2011; Augustin, Gaboury, 2019], впрочем, существуют и другие точки зрения, согласно которым As, Bi, Sb, Te и W высвобождаются из вмещающих осадочных пород при метаморфизме [Pitcairn et al., 2006].

Показательным является превышение доли невидимого золота в арсенопирите над сосуществующем пиритом, что было неоднократно отмечено ранее [Mumin, Fleet, Chryssoulis, 1994; Fleet, Mumin, 1997; Wagner et al., 2007; Sung et al., 2009; Belousov et al., 2016; Voute et al., 2019; Augustin, Gaboury, 2019; Sun G., et al., 2020], однако, до настоящего времени основной упор при изучении геохимии примесей в рудных сульфидах делается на пирите. На некоторых месторождениях (преимущественно черносланцевой формации) такой упор обоснован доказанной связью «невидимого» золота с ранним седиментационным и/или диагенетическим пиритом, который в процессе метаморфизма переходит в пирротин + арсенопирит с высвобождением золота в самородной форме [например, Large, Bull, Maslennikov, 2011]. По нашему мнению, не все месторождения в черносланцевых толщах можно описать этой моделью. К одним из таких мы относим и Олимпиадинское месторождение, где, как показано выше, основная часть «невидимого» золота связана с ранним игольчатым арсенопиритом, и при этом в рудах отсутствуют реликты типичных седиментационных и/или диагенетических пиритов, а также следы замещения мышьяковистого пирита пирротинном и арсенопиритом с отложением Au⁰.

По нашему мнению, первичным минералом-концентратором «невидимого» золота был игольчатый арсенопирит, который при перекристаллизации высвобождал Au⁰. Так, Д. Фуджероус с соавторами предложил модель ремобилизации золота при перекристаллизации арсенопирита, согласно которой никель индуцирует высвобождение золота [Fougerouse et al., 2016a, б]. Авторы считают, что ранний арсенопирит (Обуаси, Гана), обогащенный золотом и обедненный никелем, замещался поздним обогащенным никелем и обедненным золотом. Это замещение происходило под действием флюидов с низкой фугитивностью серы и повышенным количеством никеля (в форме NiCl₂), при этом минерал терял серу вследствие замещения железа никелем, что увеличивало растворимость золота в виде Au(HS)₂⁻ комплексов. Авторы полагают,

что никель может препятствовать размещению золота в структуре минерала из-за того, что никель более легко замещает железо по сравнению с золотом.

Ранние игольчатые арсенопириты Олимпиадинского месторождения характеризуются тонкой осцилляционной зональностью, которая, вероятно, обусловлена изменением содержания серы и мышьяка. В то же время ранее было показано наличие тонкой колебательной зональности по распределению никеля и кобальта на начальных стадиях зарождения арсенопирита. Подобная зональность связана с флуктуациями в первичном гидротермальном растворе в сочетании с низкой скоростью диффузии в кристалле, а также изменением температуры [Morey et al., 2008; Gourcerol, Kontak, Petrus, 2020]. Наличие такой зональности можно предположить и для игольчатых арсенопиритов Олимпиадинского месторождения, однако на данном этапе доказать это не представляется возможным ввиду малых размеров зерен для LA-ICP-MS картирования или профилирования. С подобной зональностью соотносят и отложение «невидимого» золота либо в структурно связанной форме, либо в виде нановключений Au⁰ [Fougereuse et al., 2016a, б; Gourcerol, Kontak, Petrus 2020].

С другой стороны, при мобилизации золота из арсенопирита в процессе диффузии или связанного растворения-осаждения [Wagner et al., 2007; Fougereuse et al., 2016a; Wu et al., 2019; Gourcerol, Kontak, Petrus, 2020] могли высвободиться и другие элементы, например Bi, Te, Pb, что приводило к повышению их концентрации во флюиде соответствующей стадии. Увеличение доли этих элементов, как было показано ранее, также может способствовать мобилизации, агрегированию и переотложению золота посредством образования расплава Au-Bi(±Pb±Te) с низкой температурой эвтектики (~241 °C) непосредственно во флюиде [Tooth et al., 2013; Belousov et al., 2016; Vikent'eva et al., 2018; Cave et al., 2019]. Этот механизм также требует пониженной активности серы, что было установлено на месторождении.

Как известно, золото может находиться в арсенопирите либо в твердом растворе, либо в виде нановключений Au⁰ [например, Merkulova et al., 2019 и ссылки]. Выше показано, что арсенопирит месторождения содержит большое количество «невидимого» золота, однако, сейчас намеренно не затрагивается вопрос о форме его нахождения, поскольку это будет детально рассмотрено в главе 4.

Пирит. Для пирита месторождения был выполнен 21 точечный анализ (в том числе 10 – для пирита-I, 7 – для пирита-II и 4 – для пирита-III), а также 2 траверса для эвгедрального пирита-II. Содержание основных химических компонентов минерала – Fe и S – изменяется в узких пределах приближаясь к стехиометричным значениям. Отношение S/Fe изменяется от 1,96 до 2,03 при среднем значении 1,99 и не показывает существенных вариаций для различных генераций минерала.

Типичными элементами-примесями в пирите месторождения являются, ppm: Co ~4,7–512,0; Ni ~7,2–5 750,0; As ~6,2–2 340,0 и Sb ~0,1–111,0. Чуть реже, примерно в половине анализов, установлены концентрации, ppm: V ~0,2–3,0; Cu ~1,9–122,0; Ge ~0,9–3,0; Se ~2,1–145,0; Mo ~0,1–2,0; Ag ~0,1–1,4; Te ~0,3–40,0; W ~0,1–1,2; Au ~0,06–2,00; Pb ~0,6–33,0; Bi ~0,1–2,6. Единично встречаются примеси, ppm: Mn ~1,5–5,0; Zn ~12–148; Ga ~0,2–2,8; In ~0,1–0,9; Sn ~0,3–1,5 и Tl ~0,1–0,2. Содержания ртути и кадмия ниже предела обнаружения во всех анализах.

Временные профили LA-ICP-MS показывают, что большая часть примесей распределена равномерно в структуре минерала (рисунок 3.8). В некоторых случаях можно предположить наличие включений Au-Cu состава, как для анализа Py4, где в начале спектра прослеживаются синхронные пики золота и меди (рисунок 3.8), однако ближе к концу эти элементы начинают демонстрировать противоположное поведение. Также в анализе Py9 нельзя исключать единичных включений сульфосолей, содержащих мышьяк, сурьму и свинец, что подтверждается синхронными пиками сигнала от этих элементов (рисунок 3.8).

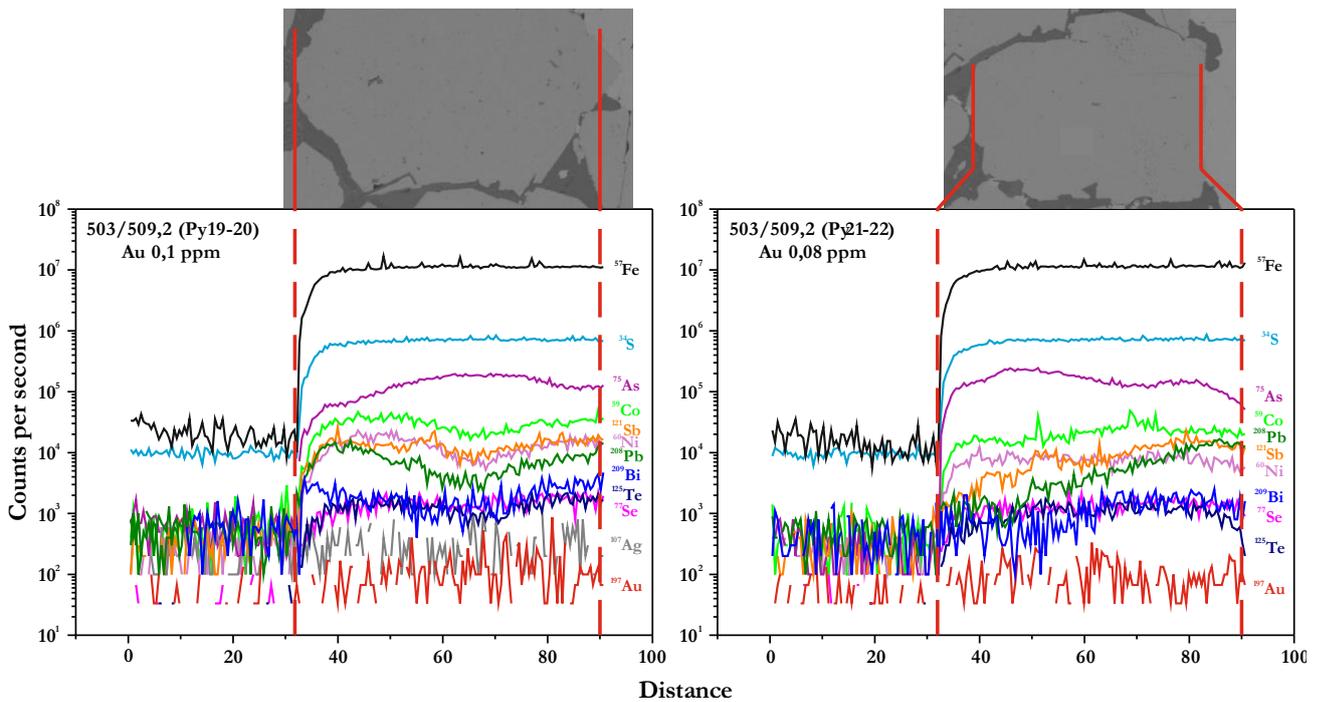


Рисунок 3.8 – LA-ICP-MS траверсы (снизу) пиритов месторождения

Профили по двум зернам эвгдрального пирита второй генерации показывают слабую зональность в распределении As, Co, Sb, Ni, Bi (рисунок 3.8). Линия Py19-20 указывает на обогащение центральной части зерна мышьяком, в то время как его периферия обогащена Co, Sb, Ni, Bi. Линия Py21-22 отражает более сложную зональность, которая характеризуется наличием повышенных концентрации Co, Sb, Ni, Bi в центральной части зерна, однако общая тенденция к снижению доли мышьяка к краю кристалла остается. Вероятно, в данном случае наличие осложняющих высоких концентраций Co, Sb, Ni, Bi в центре зерна связано с уровнем его среза,

при котором зерно экспонировано не в центре. Таким образом, истинная зональность показывает обеднение периферийных частей зерен пирита-II мышьяком и их обогащение Co, Sb, Ni, Bi.

Несмотря на небольшую аналитическую выборку анализов пирита месторождения в общем и каждой генерации в частности, можно предположить некоторые тренды изменения микроэлементного состава минерала при эволюции рудного процесса (рисунок 3.9). Например тренд снижения содержаний Se, Sb, Te, Pb от ранних к поздним генерациям. Содержания германия, золота, висмута находятся примерно на одном уровне для всех стадий. Мышьяк ведет себя аналогично, однако минимальные содержания в пиритах разных генераций показывают тенденцию к снижению его количества в поздних стадиях. Серебро появляется только в пиритах первых двух стадий, со слабым трендом увеличения в пирите-II.

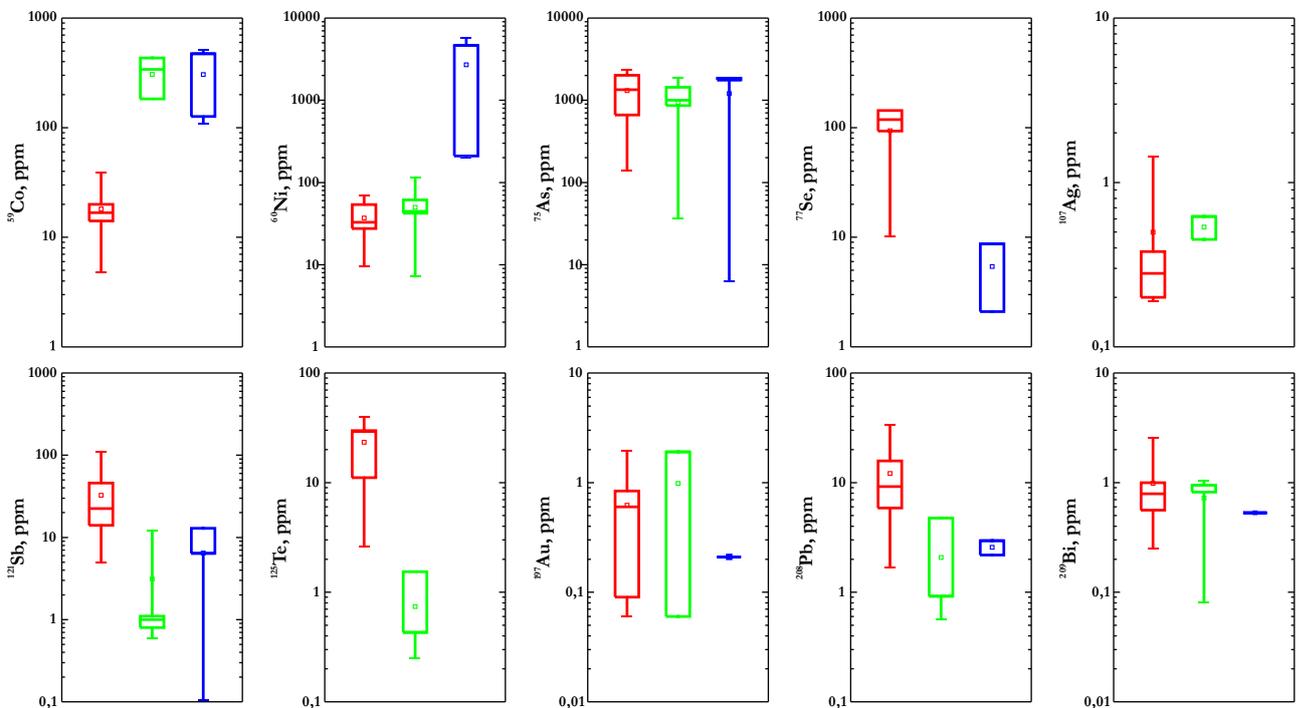


Рисунок 3.9 – Содержание элементов-примесей в разновозрастных пиритах месторождения (условные обозначения см. рисунок 3.4)

Наиболее контрастно поведение кобальт и никель и, как следствие, отношения Co/Ni (рисунок 3.9). Ранний пирит значительно обеднен как кобальтом, так и никелем, при этом отношение Co/Ni, как правило, <1, что указывает на несущественное преобладание никеля над кобальтом. Пирит-II характеризуется увеличением доли кобальта примерно на порядок, в то время как никель остается приблизительно на том же уровне. Это ведет к увеличению значений отношения Co/Ni, которые изменяются в пределах 2,9–19,5. Содержание кобальта в пирите-III остается на уровне пирита-II, однако здесь примерно на порядок увеличивается доля никеля, что ведет к снижению отношения Co/Ni до уровней пирита-I (рисунок 3.10).

Значение отношения Co/Ni часто связывают с генезисом пирита, предполагая, что $\text{Co/Ni} < 1$ указывает на осадочное, $\text{Co/Ni} = 1-10$ – гидротермальное, а $\text{Co/Ni} > 10$ – вулканогенное происхождение [Li N., et al., 2018; Shao et al., 2018; Roman et al., 2019; Xu N., et al., 2020]. Большая часть пирита-I и пирита-III приближаются к значениям $\text{Co/Ni} = 1$, однако часть из них имеет значения, близкие к $\text{Co/Ni} = 0,1$ (рисунок 3.10). Пирит-II отличается значениями Co/Ni , приближающимися к 10. В данном случае, мы полагаем, что пириты месторождения сформированы в гидротермальных условиях, а существующие вариации в отношении Co/Ni связаны с кристаллохимическим контролем осаждения никеля при одновременной кристаллизации пирита и пирротина [Conn et al., 2019], а также гидротермальным метаморфизмом руд. Это подтверждает и отсутствие типичных седиментационно-диагенетических текстур и структур пирита на месторождении (см. главу 2).

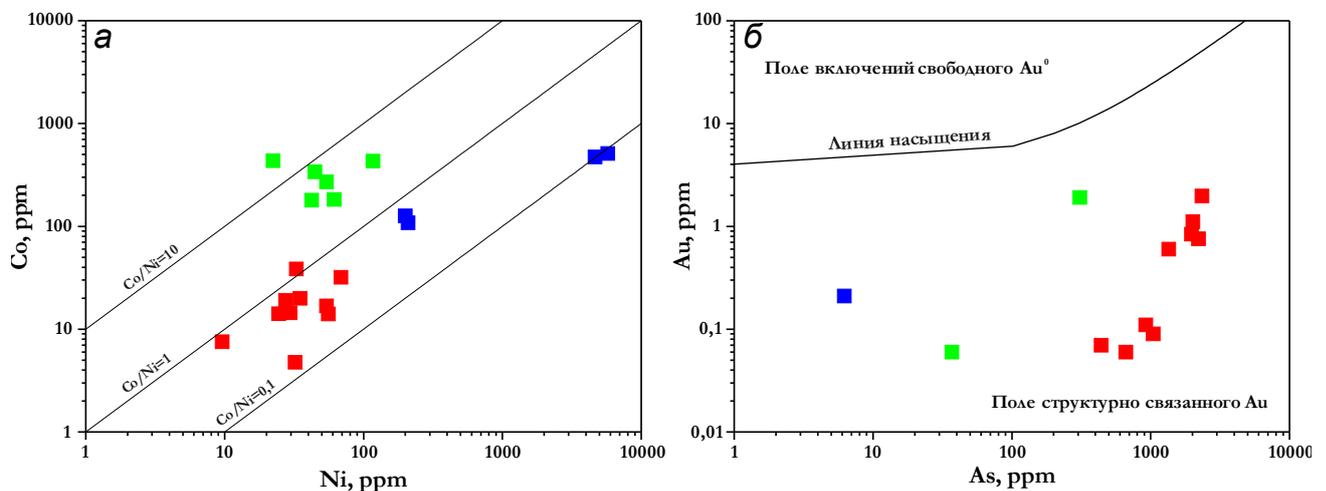


Рисунок 3.10 – Диаграмма Co-Ni для составов пирита месторождения (а) и диаграмма зависимости Au-As в пиритах месторождения (б). Линия насыщения золотом по [Reich et al., 2005] (условные обозначения см. рисунок 3.4)

Мышьяк имеет несколько валентностей (-1, +2, +3, +5), поэтому в структуре пирита может замещать как катион, так и анион [Keith et al., 2018]. В восстановительной обстановке предполагается, что мышьяк замещает серу, в то время как, при окислительных условиях может происходить замещение мышьяком железа. Двухвалентные катионы (Co, Ni, Cu, Zn, Hg, Pb) также могут изовалентно замещать Fe^{2+} в структуре минерала. Для Cu^+ , Au^+ , Au^{3+} , Ag^+ , As^{3+} , Mn^{3+} , Sb^{3+} и, вероятно, Bi^{3+} также возможно гетеровалентное (парное) замещение Fe^{2+} [Dehnavi et al., 2018; Voute et al., 2019]. Для пиритов месторождения установлена слабая отрицательная корреляция между серой и мышьяком, что указывает на предпочтительное замещение по типу $\text{As} \rightarrow \text{S}$, однако малый объем аналитической выборки не позволяет на данный момент однозначно определить механизм включения мышьяка.

Между тем положительная корреляция между золотом и мышьяком в пирите была показана во многих работах [Cook, Chryssoulis, 1990; Reich et al., 2005; Benzaazoua et al., 2007; Pals, Spry, Chryssoulis, 2003; Arehart, Chryssoulis, Kesler, 1993; Deditius et al., 2008] и слабо проявлена в пиритах месторождения (рисунок 3.10). Однако существует немало данных, указывающих на отсутствие подобной связи [Simon et al., 1999; Reich et al., 2005; Paktunc et al., 2006; Benzaazoua et al., 2007; Chouinard, Paquette, Williams-Jones, 2005; McClenaghan, Lents, Cabri, 2004]. Это предполагает, что мышьяк не является обязательным условием для изоморфного вхождения золота в структуру минерала.

М. Рейх с соавторами показал наличие прямой корреляции между As и Au в пиритах месторождений карлинского и эпиптермального типов. Ими была обозначена линия насыщения золота (предел растворимости: $C_{Au} = 0,02 \cdot C_{As} + 4 \cdot 10^{-5}$), выше которой предполагается его присутствие в виде наноразмерных включений Au^0 , а ниже – твердый раствор Au^+ [Reich et al., 2005]. Исходя из положения фигуративных точек на рисунке 3.10 можно предполагать, что золото изоморфно входит в структуру пирита.

Ранее показано, что наиболее приемлемым валентным состоянием золота, как в природном As-пирите, так и в синтетическом, не содержащем мышьяк минерале, является Au^{1+} [Simon et al., 1999; Trigub et al., 2017; Pokrovski et al., 2019]. Но также не исключены и Au^{3+} , и Au^{1-} [Chouinard, Paquette, Williams-Jones, 2005; Arehart, Chryssoulis, Kesler, 1993; Simon et al., 1999]. Предложены следующие механизмы замещения для этих валентных состояний золота: замещение железа на Au^{1+} ; включение линейных кластеров $S-Au^{1+}-S$; совместное замещение $Fe^{2+} \rightarrow Au^{3+}$ и $S^{2-} \rightarrow As^{1-}$; парное замещение $2Fe^{2+} \rightarrow Au^{3+} + Cu^+$; замещение серы на Au^{1-} [Merkulova et al., 2019]. Исходя из наличия слабых положительных корреляций в парах Au–As, Au–Cu, можно предполагать несколько вариантов изоморфизма, например совместное замещение $Fe^{2+} \rightarrow Au^{3+}$ и $S^{2-} \rightarrow As^{1-}$ или парное замещение $2Fe^{2+} \rightarrow Au^{3+} + Cu^+$. Также обнаружены положительные корреляции между золотом, сурьмой и свинцом, которые требуют дальнейшего изучения.

Теллур хорошо растворим в нейтральных до щелочных гидротермальных флюидах низкой солености с повышенной температурой и фугитивностью кислорода, в то время как растворимость элемента сильно снижается в восстановительных условиях при кипении флюида и/или взаимодействии флюид – порода. Вариации содержаний селена в пирите обычно связывают с изменением температуры флюида [Belousov et al., 2016; Keith et al., 2018; Shao et al., 2018].

Общий тренд снижения содержаний теллура к поздним стадиям как в арсенипирите, так и в пирите, может указывать на наличие на ранних стадиях существенно восстановительной обстановки, что подтверждается термобарогеохимическими сведениями. Однако повышенные содержания селена в ранних ассоциациях противоречат данным гомогенезации флюидных

включений, указывающих на снижение температуры от ранних к поздним парагенезисам. Но, как будет показано ниже, содержание селена в минералах поздних стадий увеличивается, это согласуется с представлением о том, что растворимость селена снижается при низких температурах.

Возможно, источником теллура (но не селена) в пиритах являются вмещающие породы [Keith et al., 2018]. Другими авторами, напротив, предполагается, что повышенные концентрации теллура могут быть связаны с магматическим источником [Sun S.-C., et al., 2020].

Сфалерит. Выполнено 11 точечных анализов сфалерита (2 для сфалерита-II и 9 для сфалерита-III). Сфалерит является одним из немногих минералов, который концентрирует в себе большое число примесных элементов, в нем установлены максимальные концентрации Ga, Cd, In, Hg. По содержанию серы минерал приближается к стехиометрии (S 32,21–33,48 мас. %).

В большинстве анализов отмечены значительные концентрации, ppm: Mn ~87,7–337,3; Fe ~28 000–67 600; Co ~0,4–74,7; Cu ~30,8–194,0; Ga ~0,5–2,1; As ~0,6–52,0; Ag ~0,2–1,2; Cd ~68,5–532,0; In ~1,1–32,6; Sn ~0,4–1,8; Sb ~2,8–174,3; Au ~0,02–0,20; Hg ~282,6–1 690,0; Pb ~0,4–17,2. Примерно в половине анализов также зафиксирована примесь, ppm: Se ~1,2–166,5; Te ~0,2–1,1; Bi ~0,05–2,20. Единично встречены, ppm: Ni ~0,6–13,8; Ge ~0,3–0,4; Mo ~0,1; W ~0,1; Tl ~0,05.

Судя по временным спектрам LA-ICP-MS, большая часть элементов равномерно распределена в структуре минерала (рисунок 3.11). Неоднородность в распределении проявляет медь, что отражается в наличии единичных пиков, а также колебании содержаний в зависимости от глубины абляции. Существование подобных неоднородностей вероятно связано с «халькопиритовой болезнью» в сфалерите и обуславливается присутствием единичных микровключений или их групп.

По парагенетическим ассоциациям выделено две генерации сфалерита, отвечающие стадии сульфидов полиметаллов и поздних сульфидов. Сфалерит стадии сульфидов полиметаллов характеризуется преобладанием марганца и ртути, в то время как сфалерит стадии III обогащен Co, Ni, Se, Sn, Sb, Au, Pb, Bi (рисунок 3.11). Серебро, медь, галлий, германий, мышьяк, кадмий, индий содержатся примерно на одном уровне в обеих генерациях минерала.

На основании анализа бинарных графиков поведения элементов предполагается, что Fe, Cd, In, Hg, Cu замещают цинк в структуре минерала. Также обнаружены тренды совместного увеличения содержаний марганца и ртути, что, видимо, отражает эволюцию флюида во времени. Золото положительно коррелирует с медью, а серебро – с галлием и оловом. Наблюдаемые корреляции хорошо согласуются с обилием вариантов изоморфного замещения в минерале и позволяют предположить, что большая часть элементов-примесей «растворена» в его структуре по одной из нижеприведенных схем. Так, доминирующей формой замещения In в сфалерите

является $2\text{Zn}^{2+} \leftrightarrow \text{Cu}^+ + \text{In}^{3+}$, однако возможны и более сложные механизмы совместного замещения, например, $3\text{Zn}^{2+} \leftrightarrow \text{Ag}^+ + \text{Sn}^{2+} + \text{In}^{3+}$ [Cook et al., 2009; Xu et al., 2020; Zhang et al., 2020]. Для других элементов предполагаются следующие механизмы замещения $3\text{Zn}^{2+} \leftrightarrow \text{Cu}^+ + \text{Ag}^+ + \text{Sn}^{4+}$, $3\text{Zn}^{2+} \leftrightarrow 2\text{Cu}^+ + \text{Sn}^{4+}$, $\text{Zn}^{2+} \leftrightarrow (\text{Fe}^{2+}, \text{Cd}^{2+})$, $2\text{Zn}^{2+} \leftrightarrow \text{Cu}^+ + \text{Sb}^{3+}$, $3\text{Zn}^{2+} \leftrightarrow \text{Ge}^{4+} + 2\text{Ag}^+$ и $3\text{Zn}^{2+} \leftrightarrow \text{In}^{3+} + \text{Sn}^{3+} + \square$ (вакансия), $\text{Hg}^{2+} \leftrightarrow \text{Zn}^{2+}$ [Cook et al., 2009; Murakami, Ishihara, 2013; Belissant et al., 2014; Lee et al., 2019б; Wei et al., 2019].

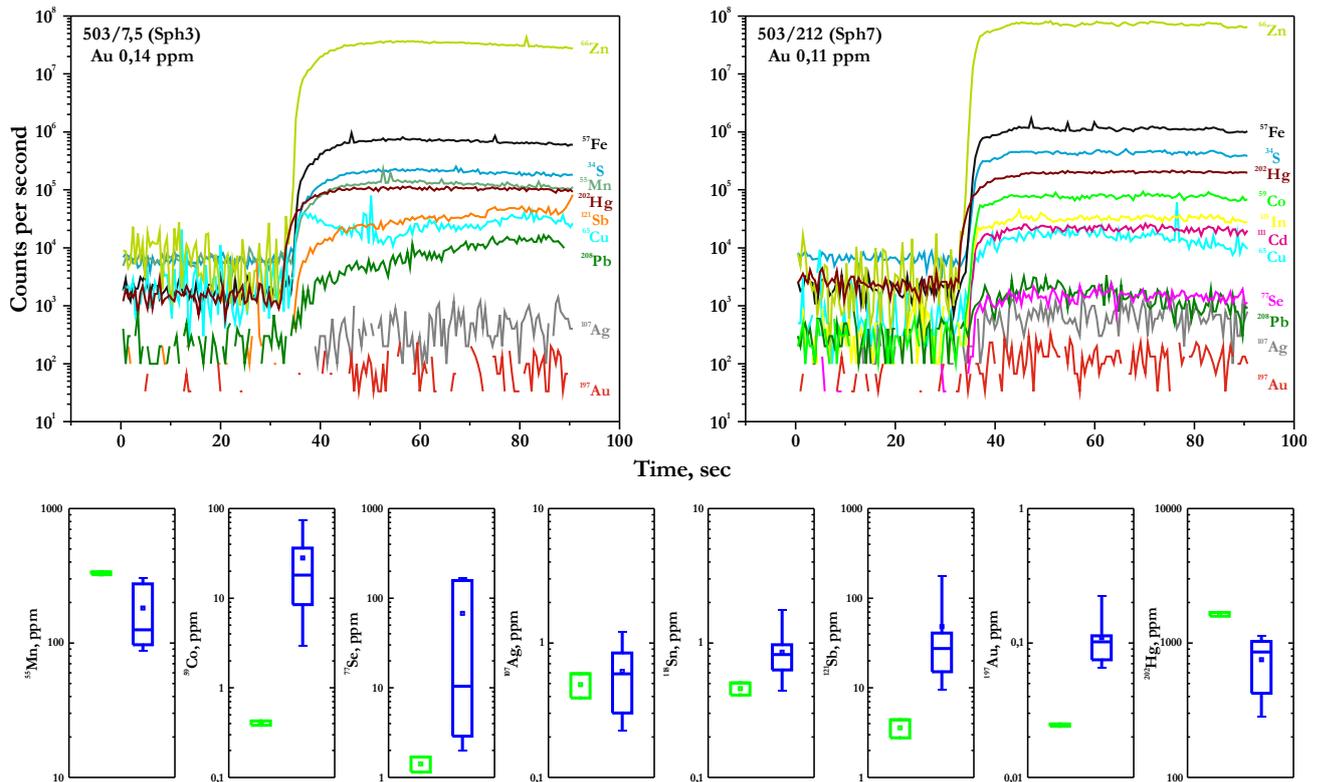


Рисунок 3.11 – Типичные LA-ICP-MS спектры (сверху) и содержание элементов-примесей в разновозрастных генерациях сфалерита месторождения (внизу). Условные обозначения см. рисунок 3.4

Как было показано ранее, типичными примесями в сфалерите являются In, Ge, Ga, Cd, Mn и Hg, а их концентрации могут служить индикатором происхождения рудообразующего флюида [Murakami, Ishihara, 2013; Xu et al., 2020 и ссылки]. Сфалерит, содержащий In, Sn, Fe и Cu, как правило, связан с высокотемпературными магматическими гидротермами, в то время как, обогащение Ga, Ge, Cd, Tl и As свидетельствует о низкотемпературном гидротермальном флюиде [Belissant et al., 2014; Frenzel, Hirsch, Gutzmer, 2016; Xu et al., 2020; Zhuang et al., 2020]. Также существуют данные о том, что обогащение марганцем указывает на связь с магматогенными гидротермами [Lee et al., 2019б].

Таким образом, повышенные концентрации индия, марганца и меди могут указывать на образование сфалеритов месторождения из высокотемпературных гидротерм, имеющих связь с магматическим источником. В то же время чрезвычайно высокие концентрации ртути в минерале

свидетельствуют о более низкотемпературном процессе. В любом случае немногочисленные данные не позволяют провести более точные параллели с источником и *PTX*-параметрами образования минерала, а отражают лишь возможные тенденции.

Халькопирит. Ввиду ограниченного распространения и малых размеров выделений было выполнено всего 8 точечных анализов халькопирита (4 анализа халькопирита стадии сульфидов полиметаллов и 1 анализ – стадии поздних сульфидов).

Химический состав минерала варьирует в узких пределах, приближаясь к стехиометрии, мас. %: Cu – 34,44; Fe – 30,84; S – 34,53. Среди наиболее распространенных примесей отмечены, ppm: In ~0,8–9,2; Sn ~12,7–76,2 и Sb ~11,5–103,0. В половине анализов кроме них установлены концентрации, ppm: Mn ~2,2–362,0; Ni ~0,7–11,6; Zn ~275–439; As ~4,0–4,3; Ag ~2,7–3,3; Pb ~4,1–15,6; Bi ~0,1–1,4. Единично также присутствуют, ppm: Co ~0,5; Ga ~0,8; Ge ~2,2; Se ~34; Te ~0,7; Au ~0,4; Tl ~0,03.

Временные спектры LA-ICP-MS показывают, что примесные элементы присутствуют как в виде твердого раствора в структуре минерала (например, Sn, In, Zn), так и в виде нановключений (рисунок 3.12). Некоторые элементы демонстрируют зональное распределение по глубине, что может быть связано с обогащением отдельных частей зерна или присутствием микровключений.

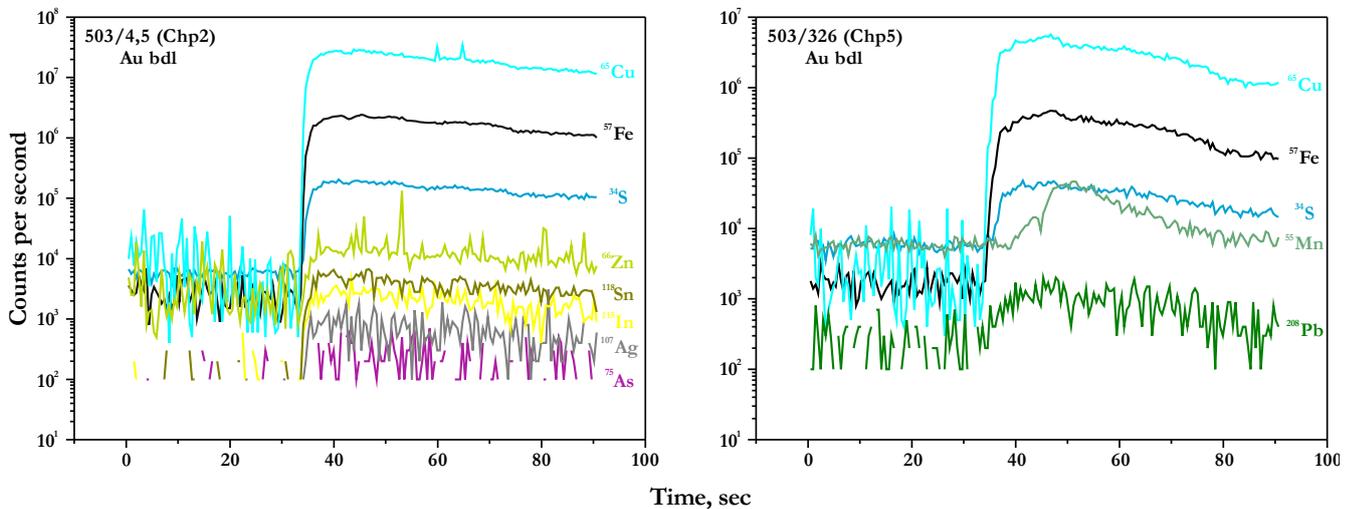


Рисунок 3.12 – Типичные LA-ICP-MS спектры халькопирита месторождения

Малый объем аналитической выборки не позволяет достоверно установить различия между генерациями минерала, однако отмечено, что анализы, отвечающие халькопириту-II, обогащены Mn, Ni, Zn, As, Ag, Sb, Pb, в то время как поздний халькопирит преимущественно концентрирует In и Sn.

По сравнению с сосуществующим сфалеритом, халькопирит незначительно обогащен серебром и оловом, но обеднен кадмием и индием, что хорошо согласуется с ранее

опубликованными данными о распределении элементов между сфалеритом и халькопиритом [Xu et al., 2020]. В предыдущих исследованиях показано, что халькопирит, кристаллизующийся совместно с другими сульфидами полиметаллов (например, сфалеритом и галенитом), склонен к низким концентрациям почти всех микроэлементов, что, вероятно, имеет место и на Олимпиаде [George et al., 2018].

Ульманит. Это довольно редкий минерал на месторождении и, как правило, образует выделения небольшого размера, поэтому было выполнено всего шесть точечных анализов в одном образце. Положение этой специфичной Ni-Co минерализации на месторождении еще не совсем ясно, вероятно, она относится к началу стадии поздних сульфидов и соответствует парагенезису Ni-Co и Bi-Te минералов (см. главу 2).

Химический состав минерала по содержанию серы и сурьмы приближен к стехиометрии (S ~14,68 мас. % и Sb ~58,8 мас. %). В то же время обнаружена сильная вариация в содержании никеля и кобальта – Ni 15,7–24,6 мас. % и Co 3,8–14,5 мас. % соответственно. Минерал характеризуется довольно малым набором элементов-примесей, наиболее распространены только мышьяк (~72–248 ppm) и висмут (~806–1 206 ppm). Единично отмечены, ppm: V ~3,3; Cu ~300; Zn ~110–460; Se ~107; Mo ~2,5; In ~1,2; Te ~53; Pb ~64–123. При этом почти все эти элементы, судя по временным профилям LA-ICP-MS, распределены в минерале равномерно в виде изоморфной примеси (рисунок 3.13). Исключением является свинец, который в нескольких анализах показывает «ступенчатое» изменение содержания, что можно связать с наличием микровключений (?).

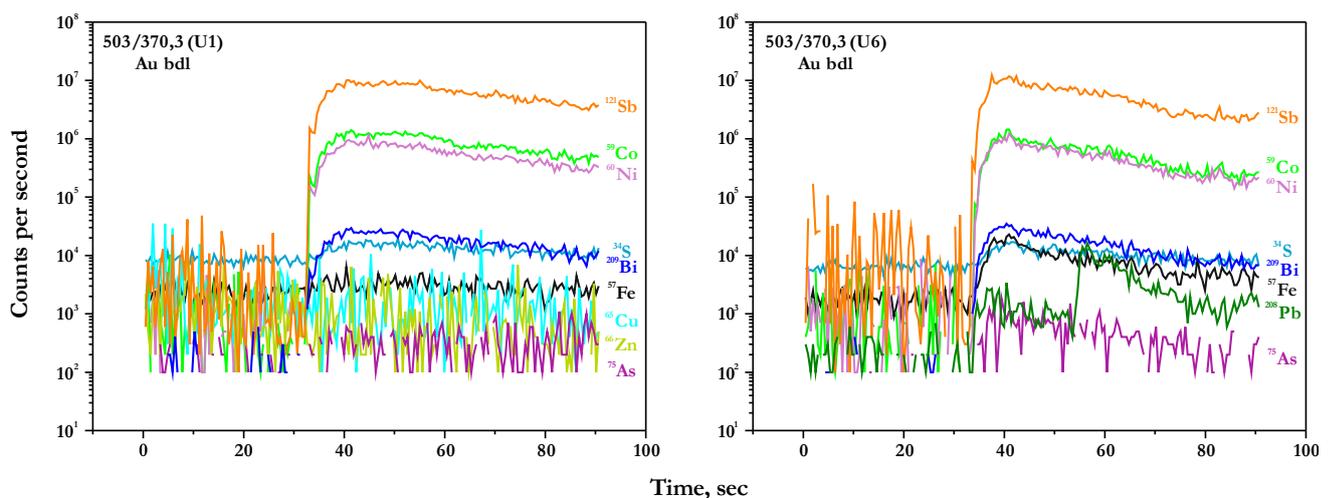


Рисунок 3.13 – Типичные LA-ICP-MS спектры ульманита месторождения

Насколько известно, в работе приводятся первые данные по распределению элементов-примесей в этом минерале. Однако в связи с малой аналитической выборкой можно указать только основные тренды типохимизма минерала, которые сводятся к следующим кратким

тезисам: минерал характеризуется широким изоморфизмом между кобальтом и никелем; основными микропримесями являются мышьяк и висмут; предполагается, что мышьяк замещает серу в структуре минерала, а висмут занимает позицию никеля.

Тетраэдрит. Было выполнено восемь точечных анализов тетраэдрита месторождения. Проанализированный тетраэдрит на основании постоянной ассоциации с сурьмяными минералами отнесен к стадии III. Главные компоненты минерала не показывают значительных вариаций (Cu 37,3–38,3; Sb 30,3–30,8; S 24,3–24,8 мас. %), за исключением железа и цинка, содержания которых изменяются в пределах 3,2–5,5 и 2,3–8,5 мас. % соответственно.

Минерал постоянно содержит микропримеси, ppm: Mn ~5,4–159,0; Co ~0,8–31,0; As ~41,1–300,0; Se ~22,3–56,0; Ag ~348,8–3 811,0; Cd ~8,8–91,6; In ~0,1–4,3; Hg ~62,3–868,0; Pb ~2,0–1 820,0; Bi ~0,2–442,0. Единично отмечены, ppm: Ni ~5,3–8,2; Au ~0,2–4,4 и Tl ~0,2–0,3.

Исходя из имеющихся данных, минерал контрастно изменяет микроэлементный состав в зависимости от ассоциации. Так, тетраэдрит в ассоциации со сфалеритом, пирротинном, бертьеритом и джемсонитом характеризуется максимальными концентрациями кадмия и ртути и минимальными – мышьяка и серебра. Тетраэдрит в той же ассоциации, но без пирротина показывает максимальные концентрации As, Se и Ag, но минимальные – Mn, Cd, Pb и Bi. Если вместо пирротина в ассоциацию добавляется самородная сурьма, то максимальными концентрациями характеризуются Mn, Co, Ni, Te, Pb и Bi (также только здесь отмечены примеси золота) и минимальными – Se и Hg. На данном этапе затруднительно дать точно объяснение существующим неоднородностям, поскольку для этого нужны более детальные исследования. Однако можно предположить, что основное влияние оказывает кристаллохимический контроль при совместной кристаллизации (перекристаллизации) ряда минералов, а также эволюция состава и термодинамических параметров рудообразующего флюида.

Интересной особенностью является слабовыраженная положительная корреляция между серебром и мышьяком, наблюдаемая в образцах. Ранее было показано, что серебро и мышьяк несовместимы в тетраэдрите [Ebel, Sack, 1991]. Однако, Я. Чжан объяснили подобную корреляцию концентрированием серебра и мышьяка в гидротермальном растворе на поздней стадии после того, как основная часть минералов уже образовалась [Zhang et al., 2020]. Можно предположить, что наиболее обогащенные серебром тетраэдриты кристаллизовались в более позднее время.

Несмотря на ограниченность аналитической выборки, имеющиеся анализы позволяют сделать несколько важных наблюдений.

1. На протяжении долгого времени для Олимпиады оставался открытым вопрос о повышенных содержаниях серебра в рудах, которые не согласовывались с высокой пробностью

самородного золота месторождения. Некоторыми исследователями описывались находки серебряных минералов [Бернатонис, 1999], однако до настоящего времени нет достоверно известных случаев.

Основываясь на полученных данных, можно утверждать, что основным носителем серебра на месторождении являются сульфосоли – тетраэдрит и в значительно меньшем количестве джемсонит (как будет показано ниже), образовавшиеся ближе к началу стадии поздних сульфидов. И именно с их присутствием следует связывать серебряное «оруденение» месторождения.

При этом, как показано на рисунке 3.14, серебро изоморфно входит в структуру тетраэдрита, даже при содержаниях более 3 000 ppm, что в настоящее время не подтверждает наличия собственных минералов серебра.

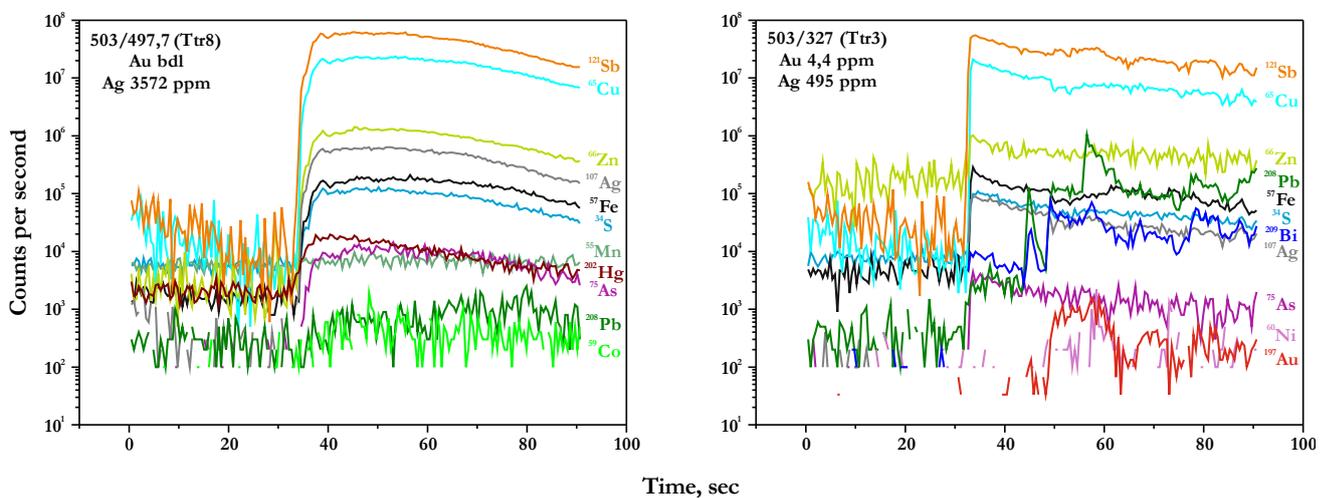


Рисунок 3.14 – Типичные LA-ICP-MS спектры тетраэдрита месторождения

2. Характерно отсутствие корреляции между золотом и серебром. Так, на двух нижних графиках рисунка 3.14 отчетливо видно индифферентное поведение золота и серебра. Как было показано выше, арсенопирит, пирротин и пирит ранней стадии не содержат серебра, в то время как со стадии сульфидов полиметаллов серебро появляется совместно и на стадии поздних сульфидов (как будет показано ниже) начинает преобладать над золотом.

3. Обращает на себя удивительная корреляция пиков висмута, свинца, золота и в меньшей мере никеля, указывающая на наличие включений Bi-Pb-Au±Ni состава. В то же время содержания других элементов, в первую очередь серебра и мышьяка, никак не коррелируют с этими пиками, что подтверждает наличие включений именно Bi-Pb-Au±Ni состава. Таким образом, это является доказательством того, что на поздних стадиях ремобилизация и переотложение золота были в какой-то мере связаны с механизмом аккумуляции золота низкотемпературным расплавом Bi-Te состава непосредственно во флюиде [Tooth et al., 2013; Belousov et al., 2016; Vikent'eva et al., 2018; Cave et al., 2019].

Бертьерит. Выполнено 19 точечных определений состава бертьерита месторождения, все проанализированные зерна относятся к стадии поздних сульфидов. Химический состав минерала характеризуется высокой стехиометрией, содержания основных компонентов в среднем составляют, мас. %: S – 30,1; Sb – 57,0; Fe – 12,5.

Минерал обогащен большим количеством элементов-примесей, в большей части анализов встречаются, ppm: Mn ~113,6–7 722,0; Co ~0,2–440,0; Ni ~0,9–299,0; Cu ~1,1–90,0; As ~7,4–2 001,0; Se ~3,7–1 002,0; Ag ~0,03–2,30; Cd ~0,3–29,0; In ~0,2–8,0; Sn ~1–14; Te ~1,2–16,5; Pb ~606,7–4 310,0; Bi ~1,7–632,0. Примерно в половине случаев также отмечены, ppm: Zn ~1,4–605,0; Hg ~2,7–33,0 и Tl ~0,06–0,20. Единично присутствуют, ppm: V ~0,2; Ge ~0,3–0,3; Mo ~67; Au ~0,04–0,60. Судя по графикам LA-ICP-MS (рисунок 3.15) большая часть элементов-примесей распределена в минерале изоморфно. Однако нельзя исключить наличие микровключений Cu-Zn фаз.

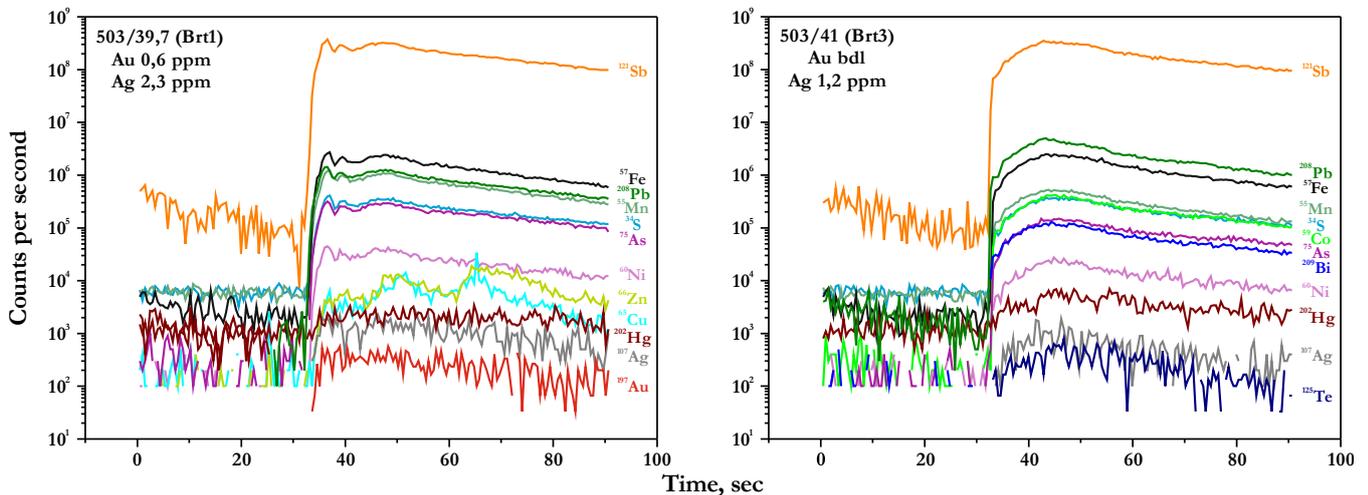


Рисунок 3.15 – Типичные LA-ICP-MS спектры бертьерита месторождения

Микроэлементный состав минерала достаточно неоднороден и изменяется в зависимости от ассоциации. Так, изученные зерна характеризуются тремя основными ассоциациями: чистый бертьерит; бертьерит + самородная сурьма; бертьерит + джемсонит ± пирротин и ульманит (рисунок 3.16). При этом джемсонит, как правило, присутствует в виде субмикронных вытянутых включений в бертьерите, приуроченных к границам двойников давления, что можно интерпретировать как распад бертьерита, изначально обогащенного свинцом, на бертьерит + джемсонит при тектонических воздействиях.

Наиболее контрастно в выделенных ассоциациях ведут себя In, Cd, Pb и Bi. Так, чистый бертьерит, который, по-видимому, является наиболее ранним, характеризуется минимальными содержаниями кадмия и индия, равно как свинца и висмута. Бертьерит в ассоциации с джемсонитом (более поздний, чем чистый бертьерит) показывает большие содержания кадмия и

индия, а также максимальные – свинца и висмута. При этом существуют два анализа бертьерита в ассоциации с джемсонитом и самородной сурьмой, для которых характерны максимальные содержания индия и висмута.

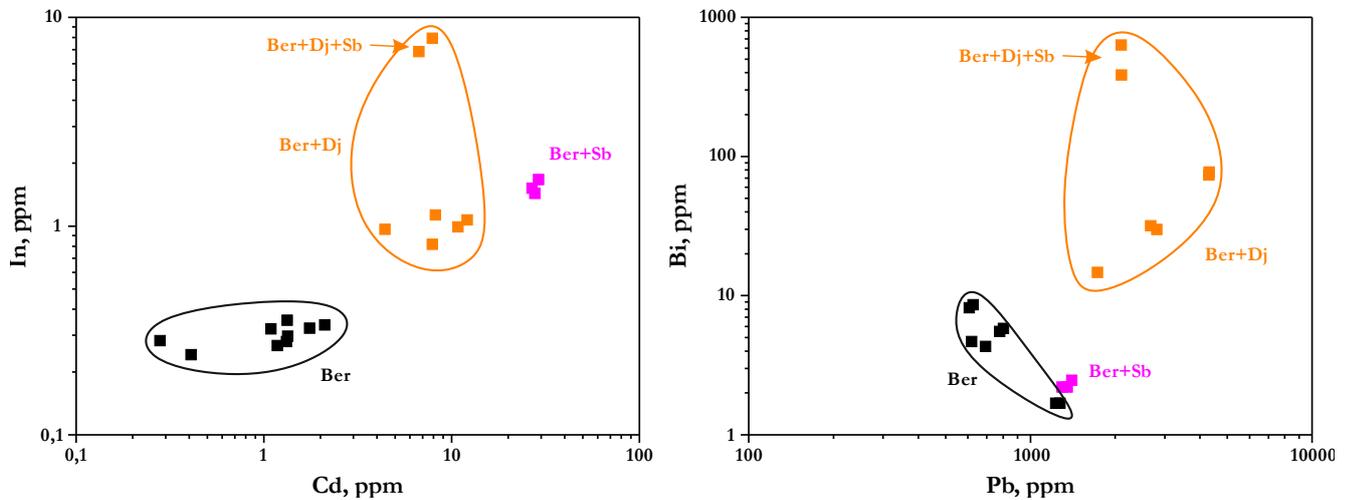


Рисунок 3.16 – Изменение содержания Cd, In, Pb и Bi в различных ассоциациях бертьерита

Ассоциация бертьерита и самородной сурьмы является наиболее поздней и отличается максимальными содержаниями кадмия и индия, в то время как содержания свинца и висмута находятся на уровне чистого бертьерита. Выявленные различия свидетельствуют о том, что в процессе отложения минеральных ассоциаций стадии поздних сульфидов происходила эволюция состава рудообразующего флюида, которая отразилась в наиболее восприимчивом к примесям бертьерите, поскольку, как будет показано ниже, стибнит (второй по распространенности минерал стадии) не показывает наличия такого количества примесей и вариаций их содержаний.

Стибнит. Выполнено 22 анализа стибнита, все зерна минерала отвечают стадии поздних сульфидов и характеризуются высокой стехиометрией (Sb ~71,3 мас. %; S ~28,1 мас. %). По сравнению с бертьеритом стибнит характеризуется значительно меньшим количеством микропримесей. Постоянно встречаются, ppm: Cu ~17,5–120,0; Se ~107–2 554; Ag ~0,2–2,0; Sn ~0,5–7,9; Te ~3,4–124,0; Pb ~127,4–505,0; Bi ~0,3–2,2. Реже отмечены, ppm: Zn ~1,9–10,2; As ~0,6–4,9; Tl ~0,02–0,20 и единично – Mn ~1,4–45,0; Fe ~49–290; Ga ~0,5; In ~0,01–0,20. Судя по спектрам LA-ICP-MS, элементы-примеси распределены в минерале равномерно (рисунок 3.17).

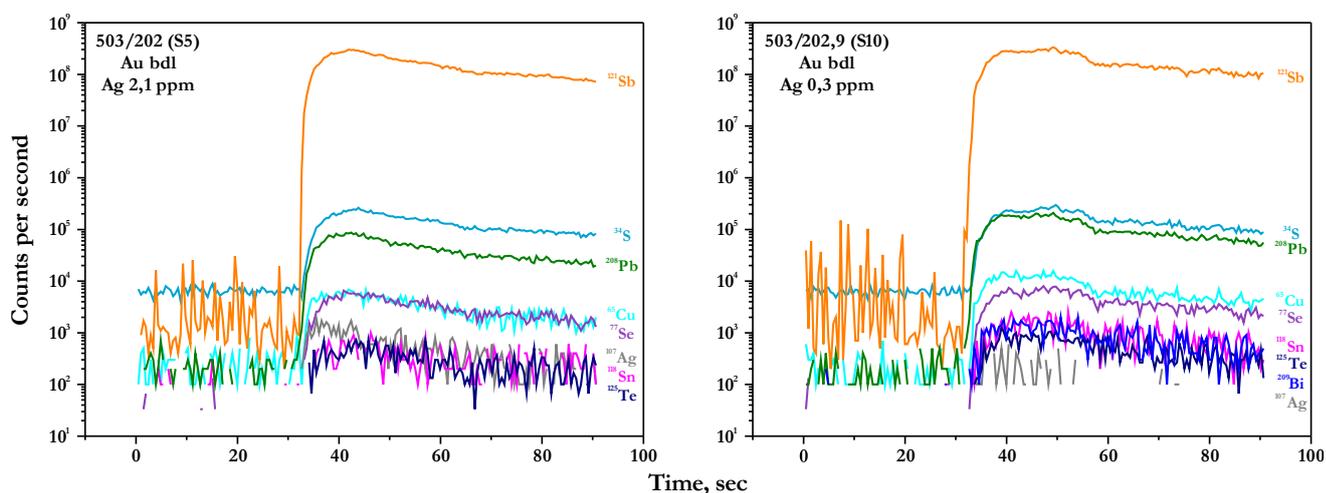


Рисунок 3.17 – Типичные LA-ICP-MS спектры стибнита месторождения

По аналогии с бертьеритом, стибнит встречается в нескольких ассоциациях: в виде самостоятельных выделений; стибнит + бертьерит; стибнит + бертьерит + джемсонит; стибнит + самородная сурьма. Однако не выявлено какой-либо закономерности в распределении микропримесей в стибните разных ассоциаций. Для минерала также характерно отсутствие закономерностей в распределении примесей, за исключением селена и теллура, которые показывают положительную связь, и свинца и меди с сильной положительной корреляцией. Наличие столь сильной связи в паре Pb–Cu свидетельствует об их когерентном накоплении в минерале, обусловленном, вероятно, кристаллохимическими факторами.

Гудмундит. Как показано в главе 2, на месторождении предполагается несколько зарождений гудмундита внутри стадии поздних сульфидов. Часть из них образовались в результате реакции уже выделившихся сульфидов или при их разложении. Подобные образования характеризуются сложными структурами (симплектиты) и малыми размерами, поэтому не удалось их проанализировать. Напротив, эвгедральный гудмундит имеет большие размеры и не обнаруживает сложных сростков с другими минералами, что позволило выполнить 13 точечных анализов минерала, а также один профиль.

При близости своего состава к стехиометрии (Fe 25,9; Sb 58,1; S 15,5 мас. %), минерал также характеризуется ограниченным набором микропримесей. Наиболее часто отмечены, ppm: Cu ~7,3–171; Zn ~10–190; As ~9,1–692,0; Au ~0,2–4,7; Pb ~1,5–63,0 и Bi ~0,5–71,0. Значительно реже присутствуют V ~0,4–0,9; Ni ~7–223; Se ~41–254; Ag ~0,4; Sn ~1,1; Te ~9–51; Tl ~0,1–0,4. Спектры LA-ICP-MS указывают на то, что почти все элементы-примеси распределены изоморфно, и только Cu, Pb, Zn могут образовывать микровключения фаз сульфидов полиметаллов (рисунок 3.18), о чем также свидетельствуют парные положительные корреляции этих элементов.

Профиль вдоль одного из зерен минерала показывает зональность в распределении мышьяка, висмута, никеля, кобальта, теллура и в меньшей степени золота (рисунок 3.18). При этом висмутом, никелем, кобальтом, теллуrom и золотом обогащены в большей части одни участки, в то время как мышьяк показывает обратную тенденцию.

Интересным фактом является то, что гудмундит – единственный минерал стадии поздних сульфидов, который содержит значительные (>1 ppm) концентрации золота. Очевидно, этому благоприятствует изоструктурность с арсенопиритом, и, возможно, включение золота контролируют одни механизмы.

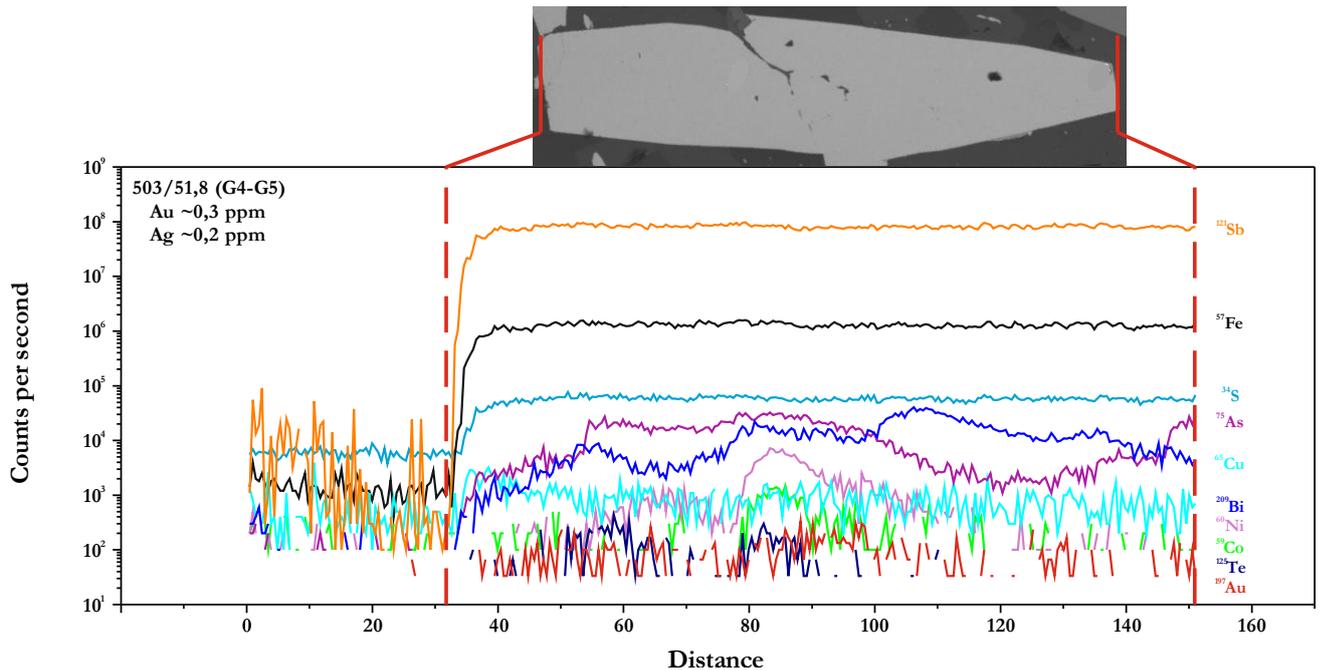


Рисунок 3.18 – Типичные LA-ICP-MS спектры (сверху) и траверсы (снизу) гудмундитов месторождения

В силу того что анализу подверглась лишь одна разновидность минерала, распределение микропримесей не показывает сколько-нибудь значимых вариаций (за исключением зонального распределения некоторых элементов). Вероятно, различия, образовавшиеся в результате реакционных процессов, могут иметь иной состав элементов-примесей, что требует дальнейшего изучения.

Джемсонит. Выполнено шесть анализов джемсонита месторождения, средний химический состав проанализированных зерен соответствует, мас. %: Sb – 35,8; Pb – 41,1; S – 20,7. Для минерала характерна примесь большого количества микроэлементов, ppm: Mn ~154,7–1 168,0; Fe ~29 260–43 690; Co ~0,4–22,1; Cu ~1,3–68,7; Zn ~17,2–33,6; As ~5,0–206,0; Se ~35–173; Ag ~0,1–7,7; Cd ~4,6–51,0; In ~0,8–7,8; Sn ~11,2–31,4; Te ~364–882; Au ~0,03–0,40; Tl ~0,3–1,1; Bi ~91,5–

3 262,0. Единично также отмечены, ppm: V ~0,3–0,5; Ni ~0,4–9,9; Ga ~0,2, Hg ~49–188. Согласно графикам LA-ICP-MS, примеси в минерале распределены гомогенно (рисунок 3.19).

Аналізу подверглись джемсониты, находящиеся в двух разных ассоциациях: джемсонит + бертьерит + самородная сурьма и джемсонит + пирротин + ульманит. Микроэлементный состав минерала в зависимости от ассоциации сильно различается. Так, минерал первой ассоциации характеризуется минимальными содержаниями Mn, Co, Cd, In, Sb, Te, Au, Bi и максимальными – Cu, Se, Ag, Sn, Hg, Tl. Для минерала в ассоциации с ульманитом присущи обратные закономерности.

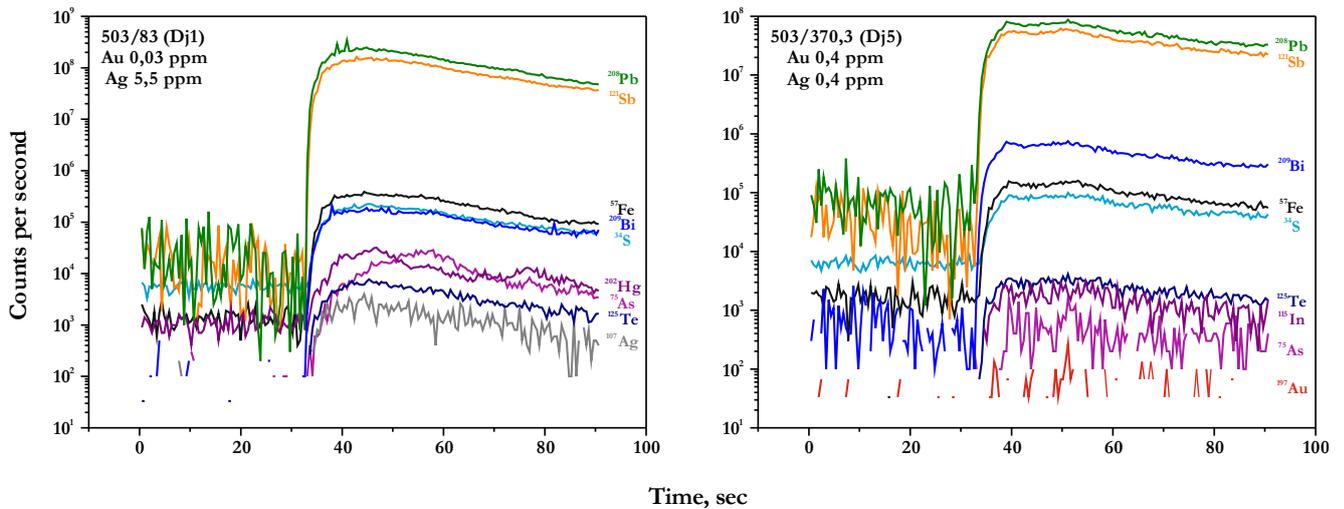


Рисунок 3.19 – Типичные LA-ICP-MS спектры стибнита месторождения

Сурьма самородная. Поскольку самородная сурьма не пользуется широким распространением на месторождении было выполнено всего два определения ее микроэлементного состава. Анализы показали лишь единичное присутствие, ppm: Mn ~178; As ~2 010; Tl ~2,4; Pb ~1 101 и Bi ~357. При этом концентрации свинца и висмута отмечены для зерна сурьмы в ассоциации с джемсонитом и могут быть обусловлены микро- и нанопримесями этого минерала.

3.2.2 Микроэлементный состав стадий минералообразования

В предыдущем разделе дана характеристика микроэлементного состава индивидуальных минералов месторождения, ниже, на основе этих данных, будут рассмотрены закономерности изменения состава примесных элементов каждой стадии последовательного рудообразования.

Распределение золота и серебра. Рисунок 3.20 показывает общий закономерный тренд снижения концентраций «невидимого» золота в сульфидах в направлении от ранних к поздним

ассоциациям, что обратно коррелирует с минералогическими данными, указывающими на обогащение поздних ассоциаций свободным золотом.

При этом подавляющая часть благородного металла сосредоточена в арсенопирите игольчатой морфологии в количествах от 12,5 до 1 512,0 ppm. Более поздние перекристаллизованные разновидности минерала – призматические и дипирамидальные – содержат значительно меньше золота – 4,3–114,0 и 0,07–2,40 ppm соответственно. Стоит отметить, что анализы с содержанием золота ниже пределов обнаружения отмечены только для дипирамидальной разновидности минерала (более половины анализов), это также подтверждает уменьшение доли золота при перекристаллизации минерала.

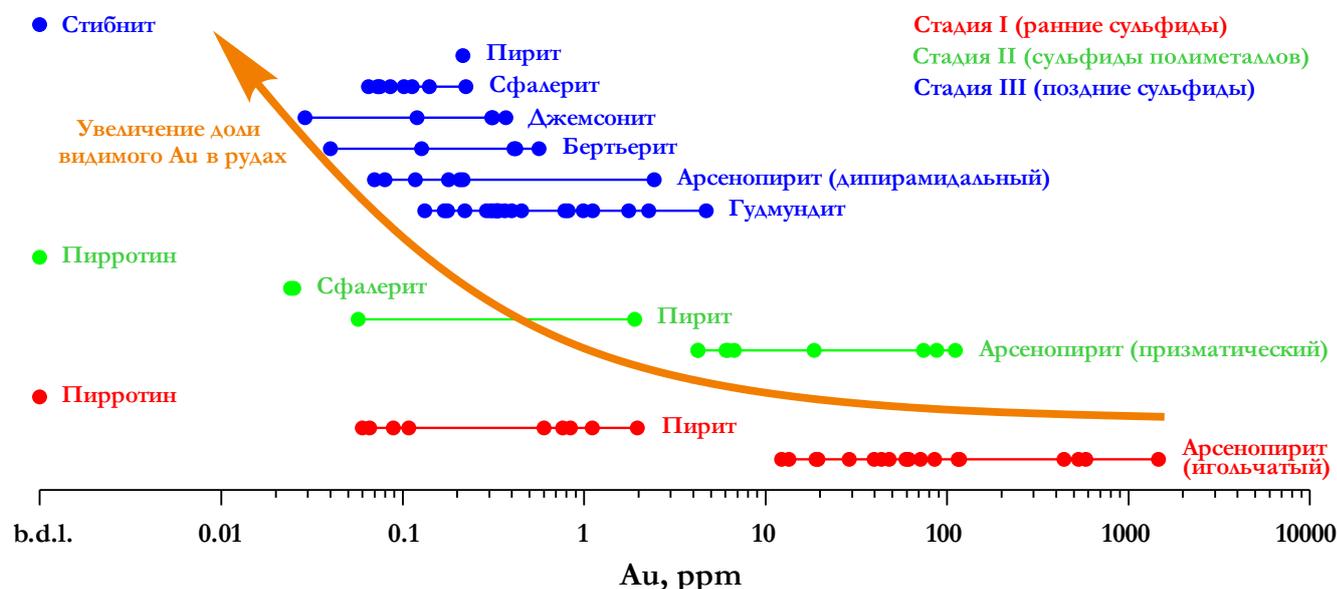


Рисунок 3.20 – Содержание золота в разновозрастных сульфидных минералах месторождения по данным LA-ICP-MS. Количество свободного золота (Au^0) значительно увеличивается на поздних стадиях рудного процесса

Пирит месторождения независимо от стадии содержит одинаково низкое количество благородного металла $\sim 0,4$ ppm, а концентрации $Au > 1$ ppm встречаются единично (3 анализа из 21). И все же, пирит стадии ранних сульфидов содержит в среднем больше «невидимого» золота ($\sim 0,6$ ppm), чем пирит поздних стадий, для которых также характерно больше половины анализов с содержанием золота ниже пределов обнаружения.

Интересно распределение «невидимого» золота в минералах сурьмяной ассоциации стадии поздних сульфидов. Большая часть анализов показывает концентрации благородного металла < 1 ppm, к исключениям же относятся единичные анализы в позднем дипирамидальном арсенопирите и содержания золота в гудмундите. Гудмундит ($FeSbS$) показывает максимальные (как по средним значениям, так и по частным) концентрации «невидимого» золота $\sim 0,9$ ppm, что примерно в два раза выше содержаний в пирите. Очевидно, такое обогащение гудмундита «невидимым» золотом связано с его структурой. Как известно, гудмундит полностью

изоструктурен арсенопириту, что, во-первых, объясняет постоянную примесь сурьмы в арсенопирите и *vice versa* мышьяка в гудмундите и, во-вторых, относительно высокие концентрации золота в гудмундите. Вероятно, в случае арсенопирита и гудмундита действуют одинаковые механизмы включения примесных атомов в их структуру, что ставит новые вопросы и задачи в области изучения потенциальных минералов-концентраторов «невидимого» золота со структурой, близкой к арсенопириту, и механизмов его концентрирования в них.

Содержания благородного металла также определены почти для всех анализов джемсонита (0,03–0,40 ppm) и сфалерита (0,07–0,20 ppm) этой стадии. Единичные анализы (~25 %) показывают примесь золота в бертьерите до 0,6 ppm и тетраэдрите до 0,2 и 4,4 ppm.

Особенностью является отсутствие содержания благородного металла в ульманите, стибните, самородной сурьме, а также разновозрастных генераций пирротина месторождения.

Согласно графикам LA-ICP-MS, большая часть золота в минералах распределено равномерно, что говорит о его присутствии в структурно связанной форме. Об этом же свидетельствует и график As–Au с линией, отражающей предел растворения золота в структуре мышьяковистого пирита [Reich et al., 2005]. Как видно из графика (рисунок 3.21), анализы всех минералов, содержащих золото, находятся ниже этой линии. Однако единичные «пики» сигнала золота на графиках абляции указывают на присутствие части золота в виде нановключений Au⁰. Иногда такие «пики» совпадают с увеличением сигнала от других элементов, в частности, свинца и висмута, что позволяет предположить присутствие частиц Au–Pb–Bi состава.

Этот график также указывает на наличие слабой положительной корреляции между золотом и мышьяком в минералах месторождения за исключением арсенопирита, для которого, как было отмечено выше, характерна обратная тенденция. Подобные слабые положительные корреляции установлены для пар Au–Co, Au–Ni, Au–Se, Au–Te и Au–W. Наиболее интересна положительная связь между золотом и вольфрамом, отмечающаяся преимущественно для арсенопирита ранних стадий.

Графики Au–Sb, Au–Pb, Au–Bi хотя и проявляют признаки положительных трендов, являются достаточно спорными за счет того, что при их анализе возможно выделение двух популяций, отвечающих ранним и поздним стадиям (рисунок 3.21). Также характерно отсутствие связи между золотом и серебром.

Контрастно по отношению к золоту ведет себя серебро, показывая тренд обогащения на поздних стадиях минералообразования (рисунок 3.22). В большей степени за это ответственен тетраэдрит, содержащий ураганные концентрации серебра (от 348 до 3 811 ppm), в своей кристаллической структуре, судя по плоским графикам LA-ICP-MS (см. рисунок 3.14), а также сродству минерала к серебру.

На два порядка меньшую примесь серебра содержит джемсонит (0,1–7,7 ppm). Сфалерит, стибнит и бертьерит концентрируют серебро примерно на уровне $\sim 0,6$ ppm (удивительное статистическое совпадение: средние значения содержания Ag для этих минералов совпадают вплоть до второго знака после запятой). Единично серебро также отмечено и в гудмундите (0,2–0,4 ppm).

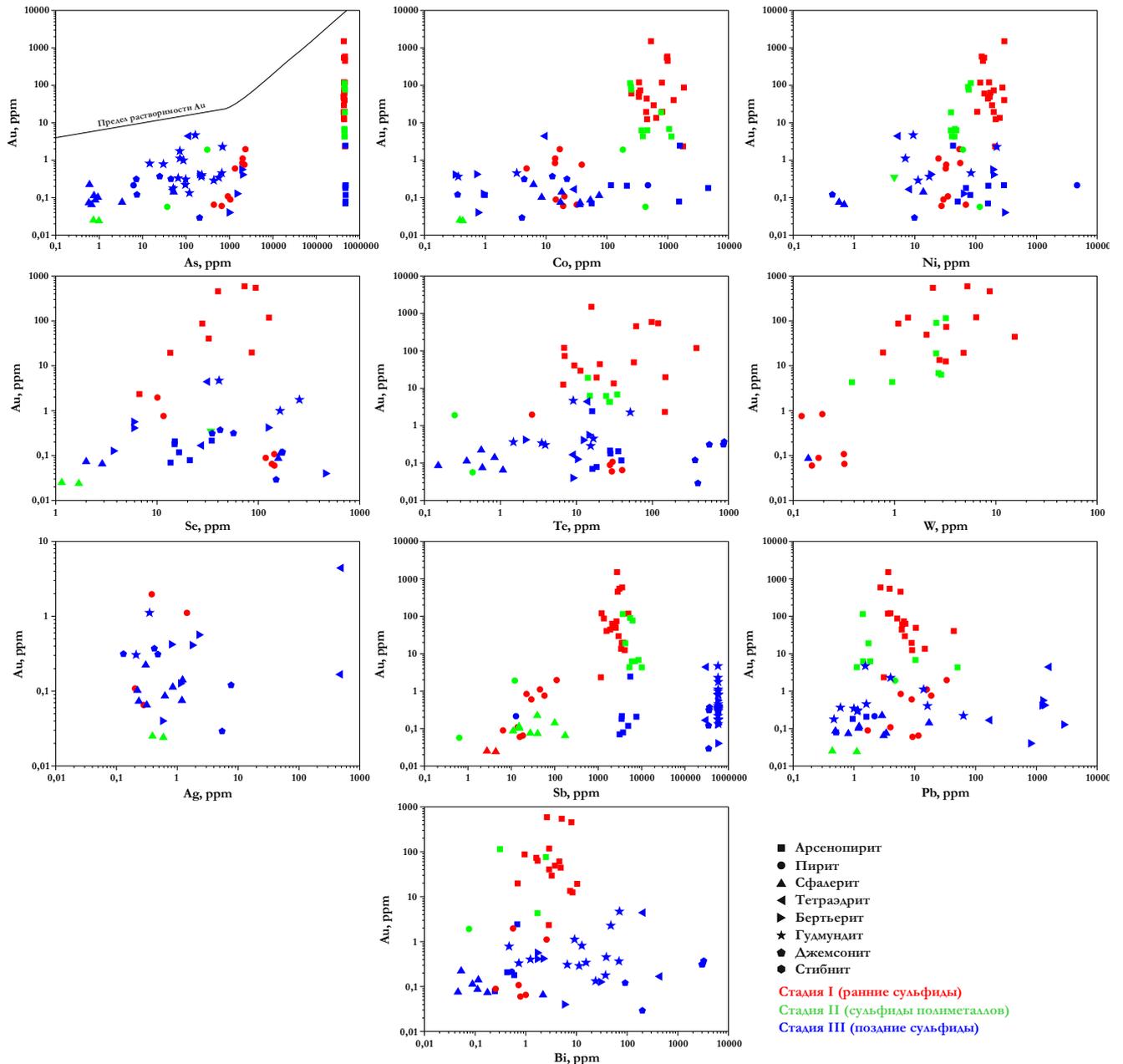


Рисунок 3.21 – Бинарные графики зависимости Au от As, Co, Ni, Se, Te, W, Ag, Sb, Pb, Bi

Наибольшую концентрацию серебра в ассоциации стадии сульфидов полиметаллов показывает халькопирит с содержаниями $\sim 3,0$ ppm, пирит и сфалерит этой стадии концентрируют серебра на порядок меньше. Единственный минерал стадии ранних сульфидов, в котором отмечены стабильные примеси благородного металла, – пирит (0,2–1,4 ppm).

Характерно отсутствие серебра в арсенопирите всех генераций (за исключением одного анализа), это согласуется с данными об отсутствии корреляции между золотом и серебром и позволяет предполагать, что на ранних этапах формирования месторождения рудная система была значительно истощена в отношении серебра. Полученные данные также указывают на то, что значимую роль в рудах серебро стало играть только на стадии сульфидов полиметаллов – поздних сульфидов, где изоморфно сконцентрировано в тетраэдрите и в меньших количествах в бертьерите, стибните, сфалерите и халькопирите.

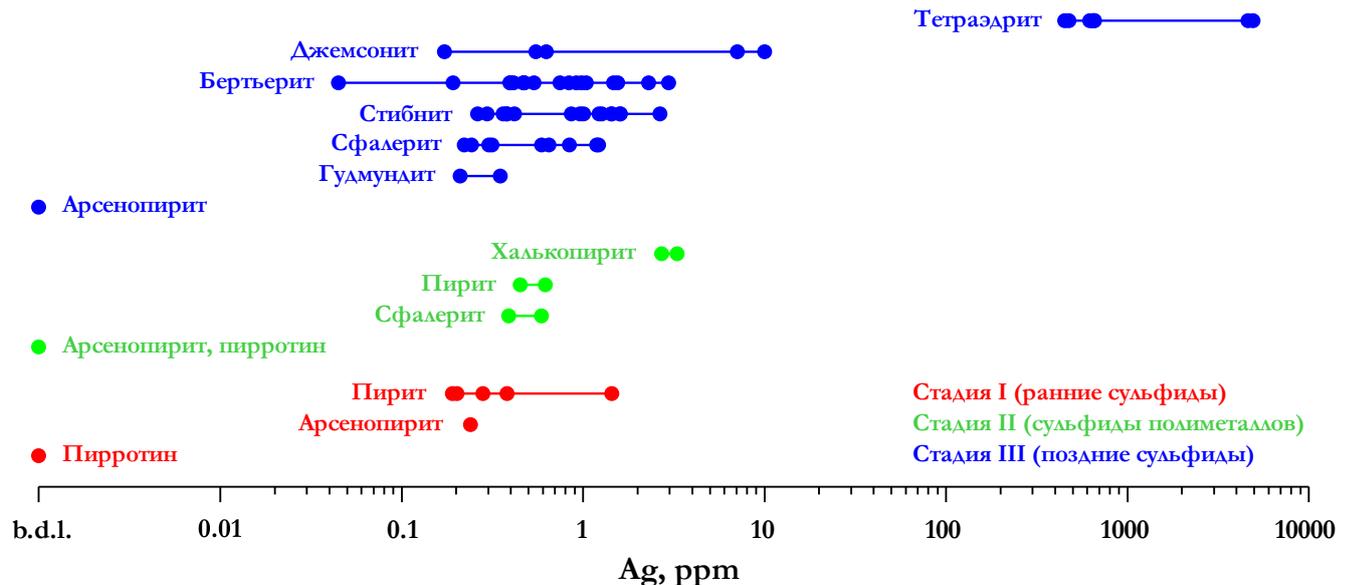


Рисунок 3.22 – Содержание серебра в разновозрастных сульфидных минералах месторождения по данным LA-ICP-MS

Данные LA-ICP-MS также отчасти решают вопрос о форме нахождения серебра в рудах Олимпиады, который не находит ответа с начала изучения месторождения. Единичные публикации указывают на присутствие в рудах минералов серебра [Бернатонис, 1999], это же предполагали и данные об отношении Au/Ag в рудах месторождения [Сильянов и др., 2020]. Однако, согласно полученным результатам, большая часть серебра на месторождении сконцентрирована в полиметаллической минерализации II и III стадии минералообразования в виде изоморфной примеси.

Геохимические особенности стадий минералообразования. Ниже будет предпринята попытка проследить общие тенденции в распределении отдельных элементов при эволюции рудного процесса, т. е. различие в их концентрировании в минералах разных стадий. Не вызывает сомнений, что распределение некоторых элементов контролирует кристаллохимический фактор (сродство структуры того или иного минерала к данному элементу), на что будет обращать

внимание, однако часть элементов, как кажется, показывают эволюцию именно состава рудообразующего флюида.

Наиболее контрастно в общем виде ведут себя доминирующие в рудном процессе мышьяк и сурьма. В целом естественно, что на ранних стадиях минералообразования преобладал мышьяк, за счет которого сформировалась основная часть арсенопирита, но на более поздних стадиях главным элементом, контролирующим минералообразование стала сурьма. Эти тенденции отчетливо просматриваются в минералогии месторождения и не требуют особых доказательств на геохимическом уровне.

Несмотря на это, анализ графиков, приведенных на рисунке 3.23, позволяет утверждать, что сурьма играла немаловажную роль и на начальных стадиях минералообразования, последнее, впрочем, не отменяет тенденции возрастания ее концентрации в направлении поздних стадий. Распределение мышьяка более неоднородно по минералам, однако его содержания оставались существенными на всем протяжении минералообразования.

Кобальт и никель являются проходными элементами на месторождении, встречаясь в значимых количествах почти во всех минералах всех стадий минералообразования (рисунок 3.23), но их распределение неоднородно. Так, наблюдается тенденция уменьшения содержания никеля от стадии ранних сульфидов к концу стадии сульфидов полиметаллов и возрастания на стадии поздних сульфидов. Исключение составляют тетраэдрит, бертьерит, гудмундит и джемсонит, содержания никеля в которых находятся на уровне (или несколько ниже) ранних сульфидов, что может быть связано с кристаллохимическим контролем распределения никеля в совместно образующихся сульфидах.

Распределение кобальта более стабильно, в целом отмечаются примерно одинаковые уровни накопления на всех стадиях минералообразования. Обращает на себя внимание закономерное снижение концентрации кобальта в тетраэдрите, бертьерите, гудмундите и джемсоните, по аналогии с никелем.

Довольно стабильные тенденции обогащения минералов поздних стадий демонстрируют свинец и висмут, за исключением некоторых аномалий – повышенных содержаний в ранних ассоциациях или наоборот пониженных в поздних, что может объясняться как кристаллохимическим контролем, так и локальными флуктуациями в составе флюида – элементы прямо коррелируют друг с другом, увеличивая свои концентрации на поздних стадиях.

Подобная тенденция, хотя и менее выраженная, характерна для селена. Тут также стоит отметить, что его примесь почти отсутствует в минералах стадии сульфидов полиметаллов. Содержания теллура в общем стабильны для ассоциаций ранних и поздних сульфидов, но, по аналогии с селеном, он заметно истощен в минералах стадии сульфидов полиметаллов.

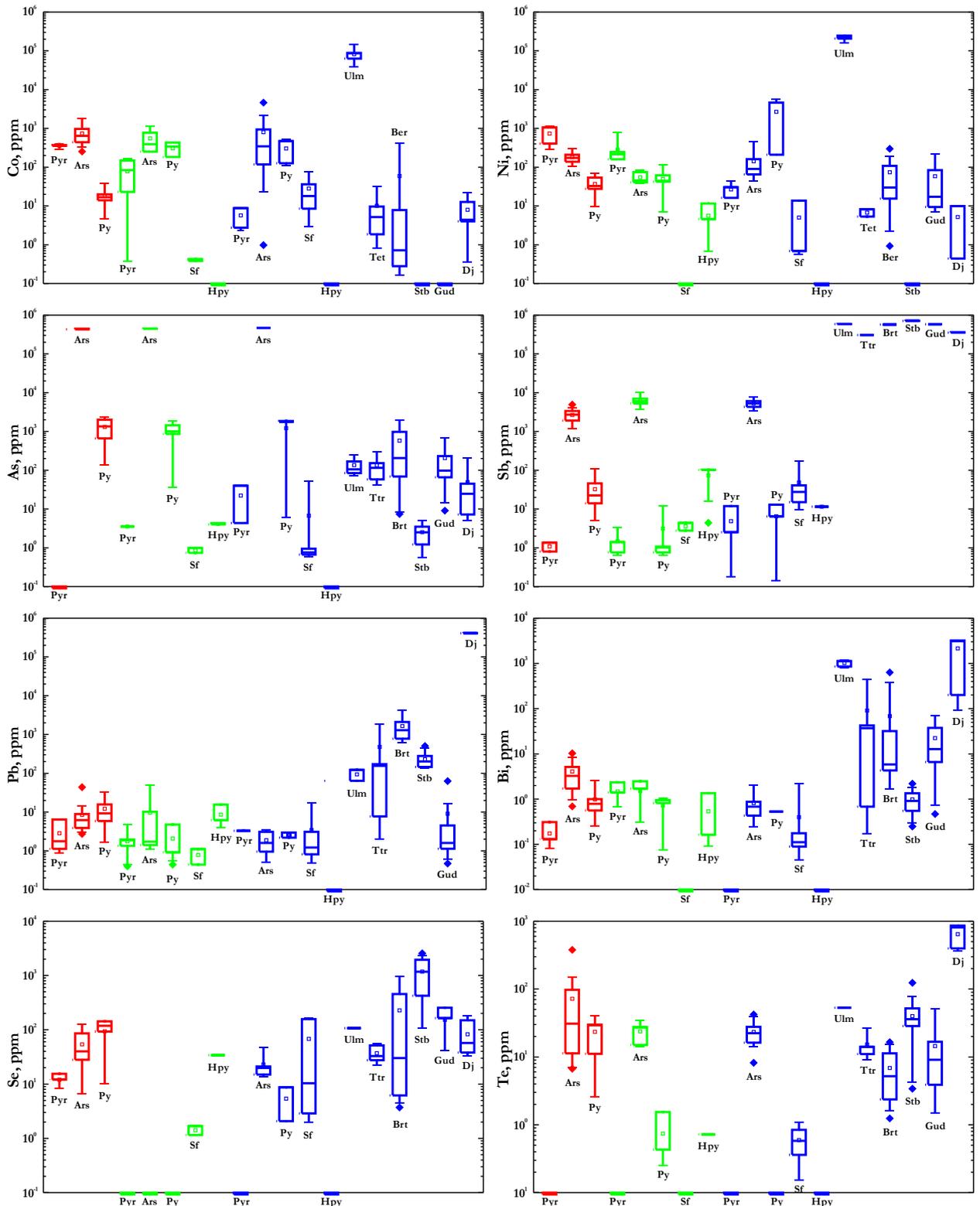


Рисунок 3.23 – Распределение элементов-примесей в минералах разновозрастных ассоциаций (условные обозначения см. на рисунке 3.4)

При образовании минеральных ассоциаций стадии сульфидов полиметаллов и поздних сульфидов значимую роль играют также Cd, In, Sn, Hg, Mn, которые не характерны для минералов стадии ранних сульфидов (рисунок 3.24). Распределение этих элементов, видимо, в основном подчиняется кристаллохимическим особенностям. Так, кадмий и индий закономерно обогащены в сфалерите обеих стадий, в то время как остальные минералы концентрируют их в

меньших количествах. Иную тенденцию показывает олово, концентрируясь преимущественно в халькопирите, что согласуется с данными о его распределении в халькопирите при совместной кристаллизации со сфалеритом.

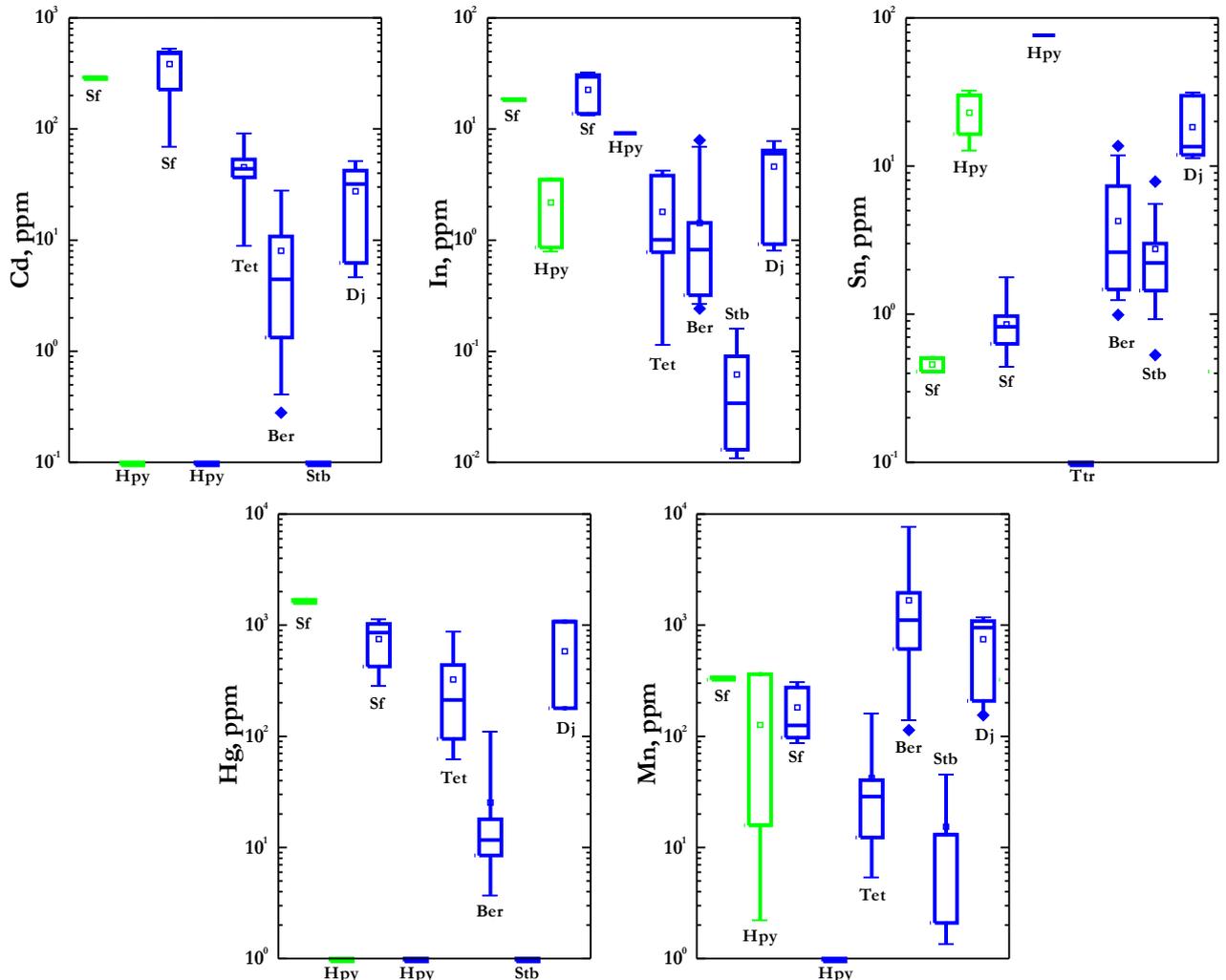


Рисунок 3.24 – Распределение Cd, In, Sn, Hg, Mn в минералах II и III стадии минералообразования (условные обозначения см. на рисунке 3.4)

Содержания марганца значительно повышаются в бертьерите месторождения, что также обусловлено кристаллохимическим контролем. По устному сообщению, А. А. Савичева, на месторождении встречены бертьериты с содержанием до 1,3 мас. % Mn. Однако, высокие концентрации марганца также могут быть особенностью флюидов, сформировавших позднюю ассоциацию, в которой помимо Mn-бертьерита обнаружены бенавидесит ($Pb_4MnSb_6S_{14}$) и алабандин (MnS), что может указывать на связь с магматизмом [Lee et al., 20196].

Наконец, содержание ртути остается довольно стабильным на протяжении формирования минерализации стадии сульфидов полиметаллов и поздних сульфидов, что также относится к геохимической специфике этих стадий.

3.3 Заключительные замечания

Основная часть золота месторождения образована на стадии ранних сульфидов как «невидимое» структурно связанное и наноразмерное металлическое золото в игольчатом арсенопирите. При этом чрезвычайно низкие содержания золота в раннем пирите, а также отсутствие седиментационных и/или диагенетических структур его выделений в рудах месторождения, равно как и следов перекристаллизации с образованием пирротина и арсенопирита, не подтверждают механизм формирования руд месторождения, предложенный Р. Ларджем для сходного по геологической позиции месторождения Сухой Лог [Large et al., 2007]. Этот механизм подразумевает первичное обогащение осадка золотоносным As-пиритом и его позднюю перекристаллизацию с образованием пирротина и арсенопирита, а также видимого золота. Сведения, приведенные в этой главе, а также в главе 2, не подтверждают подобный механизм.

Формирование золотой минерализации началось с отложения игольчатого арсенопирита с высокими содержаниями «невидимого» золота (рисунок 3.25), источником которого могли являться метасадочные породы кординской свиты. Однако наличие корреляции золота с гранитофильным вольфрамом, а также особенности распределения REE в игольчатом арсенопирите не исключают возможности привноса части золота из иного, вероятно, магматического источника. В любом случае, полученных геохимических данных недостаточно для обоснования источника благородного металла.

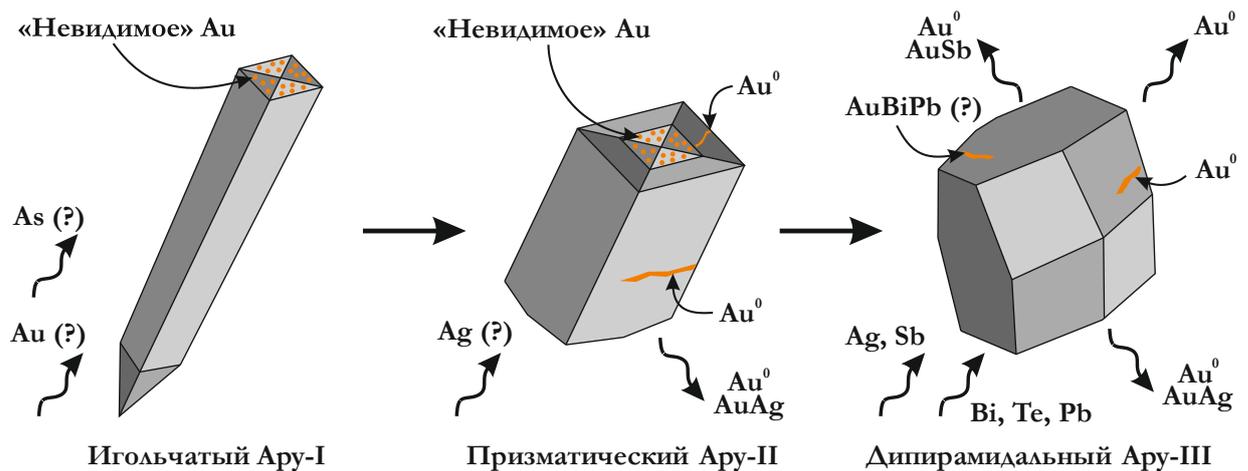


Рисунок 3.25 – Идеализированная схема образования и перекристаллизации арсенопирита месторождения

Дальнейшее развитие рудной системы привело к гидротермальному метаморфизму ранних ассоциаций (рисунок 3.25). Это сопровождалось перекристаллизацией игольчатого арсенопирита, высвобождением золота и его переотложением в металлической форме

(рисунок 3.25). Ремобилизации и переотложению золота могли способствовать Bi, Pb и Te, которые, с одной стороны, также высвобождались при перекристаллизации, а с другой – могли приноситься в систему новыми порциями флюида. Взаимодействие этих элементов с золотом могло приводить к образованию капелек расплава непосредственно в гидротермальном растворе и аккумулярованию ими все новых порций золота – модель гидротермального коллектора-расплава (*hydrothermally-assisted melt-collector model*) [Tooth et al., 2013 и др.]. В результате чего могли образовываться выделения сплавов Au-Bi-Pb состава, наличие которых показано при абляции тетраэдрита (см. рисунок 3.14). С этим механизмом также может быть связано отложение спорадической Bi-Te минерализации месторождения. В конечном счете, рудный метаморфизм приводил к обогащению поздних стадий видимым золотом, в противовес ранним, где преобладало «невидимое».

Формирование ранней золотоносной ассоциации происходило при малом количестве серебра, которое начало поступать в систему только на стадии сульфидов полиметаллов – поздних сульфидов. Такое поведение серебра, а также отсутствие корреляции с золотом позволяет предполагать разный источник для этих металлов. Однако этот вопрос требует дальнейших исследований.

Максимальное количество золота в арсенопирите-I, коррелирующее с содержанием вольфрама, а также повышенные содержания селена и теллура в арсенопирите-I и пирите-I определяют *As-Au-W-Se-Te* специализацию стадии ранних сульфидов, при этом мышьяк выступает в роли минералообразующего элемента, а Au, W, Se и Te – в роли примесных. Наличие сульфидов полиметаллов и их микроэлементный состав (повышенные содержания Hg, Cd и In) позволяют обозначить *Cu-Zn-Pb-Cd-In* специализацию стадии сульфидов полиметаллов, где Cu, Zn, Pb образуют собственные минералы, а Cd и In распространены как примесные. Особенности стадии поздних сульфидов являются максимальные концентрации Ag, Pb, Bi, Te и повышенные Hg. Это вместе с минералогическими особенностями определяет *Sb-Co-Ni-Te-Bi-Pb-Hg-Ag* специализацию этой стадии, при этом только для серебра пока не установлено наличие собственных минеральных фаз.

В целом геохимическая спецификация ранней стадии обозначена присутствием Au, W, Se, Te, которая может указывать на связь с магматическим источником, однако это не всегда является справедливым [Goldfarb et al., 2005; Goldfarb, Groves, 2015]. В то же время ассоциация золота с вольфрамом, а также висмутом и свинцом характерна для месторождения группы *reduced intrusion-related gold systems*, связанных с кислыми интрузивами ильменитовой серии [Hart, 2007].

Селен и теллур могли быть также заимствованы из метаосадочных толщ, что привело к обогащению ими минералов ранней стадии. В дальнейшем при перекристаллизации они могли

быть вынесены на стадии сульфидов полиметаллов, а обогащение ими поздних ассоциаций могло произойти с привлечением нового источника.

Таким образом, как показано в обобщающих работах Р. Голдфарба, Д. Гровса и К. Харта, геохимические свидетельства не всегда являются убедительными при установлении типа золоторудной минерализации, равно как и ее источника [Goldfarb et al., 2005; Hart, 2007; Goldfarb, Groves, 2015]. Однако полученные данные по геохимии редких, рассеянных, сидерофильных и халькофильных элементов, а также благородных металлов позволяют говорить о комплексном источнике рудного вещества, который мог быть связан как с метаосадочными вмещающими породами, так и с магматическими породами и глубинными мантийными процессами.

ГЛАВА 4. ЗОЛОТО В АРСЕНОПИРИТЕ

Как было показано в предыдущих главах, арсенопирит является главным рудным минералом на месторождении. Кроме того, ранние его разновидности концентрируют в себе основную часть «невидимого» золота. На базе этого были выполнены более детальные исследования арсенопирита месторождения, что позволило выявить особенности его морфологии, химического состава, кристаллической структуры, а также возможных механизмов включения «невидимого» золота.

Для детального изучения были отобраны семь образцов минерала игольчатой, призматической и дипирамидальной морфологии и изучены рядом аналитических методов, включающих оптическую и электронную микроскопию, рентгеноструктурный анализ и мёссбауэровскую спектроскопию (см. приложение).

4.1 Морфология и внутреннее строение

Арсенопирит на золоторудных месторождениях как Енисейского кряжа, так и других районов характеризуется изменчивостью и разнообразием морфологии кристаллов, что отмечено многими исследователями [Генкин и др., 2002; Акимов, 2004; Волков, Генкин, Гончаров, 2007; Ковалев, Таусон, Никитенко, 2011; Полева, 2011; Кравцова и др., 2015; Сильянов, Некрасова, 2015; Сазонов и др., 2016б, в, 2017 и др.]. Для месторождения Олимпиада установлена широкая вариация морфологических форм кристаллов, что отличает его от других золотоносных объектов Енисейского кряжа, где преобладают сливные массивные формы, дипирамидальные и реже игольчатые кристаллы.

На Олимпиаде выявлен ряд габитусных форм кристаллов, отражающий эволюцию рудного процесса (рисунок 4.1). По морфологии выделяются игольчатые субмикронные, длинно- и короткопризматические субмиллиметровые, а также дипирамидальные и уплощенные разности миллиметровых размеров. Реже присутствуют сливные массивные выделения минерала без кристаллографических очертаний. Наиболее характерным для Олимпиады является игольчатый арсенопирит, с которым связана основная часть тонкого и «невидимого» золота.

На рисунке 4.2 представлены микрофотографии зерен арсенопирита, отражающие эволюцию рудного процесса, при котором происходила перекристаллизация минерала и изменение его внешнего облика.

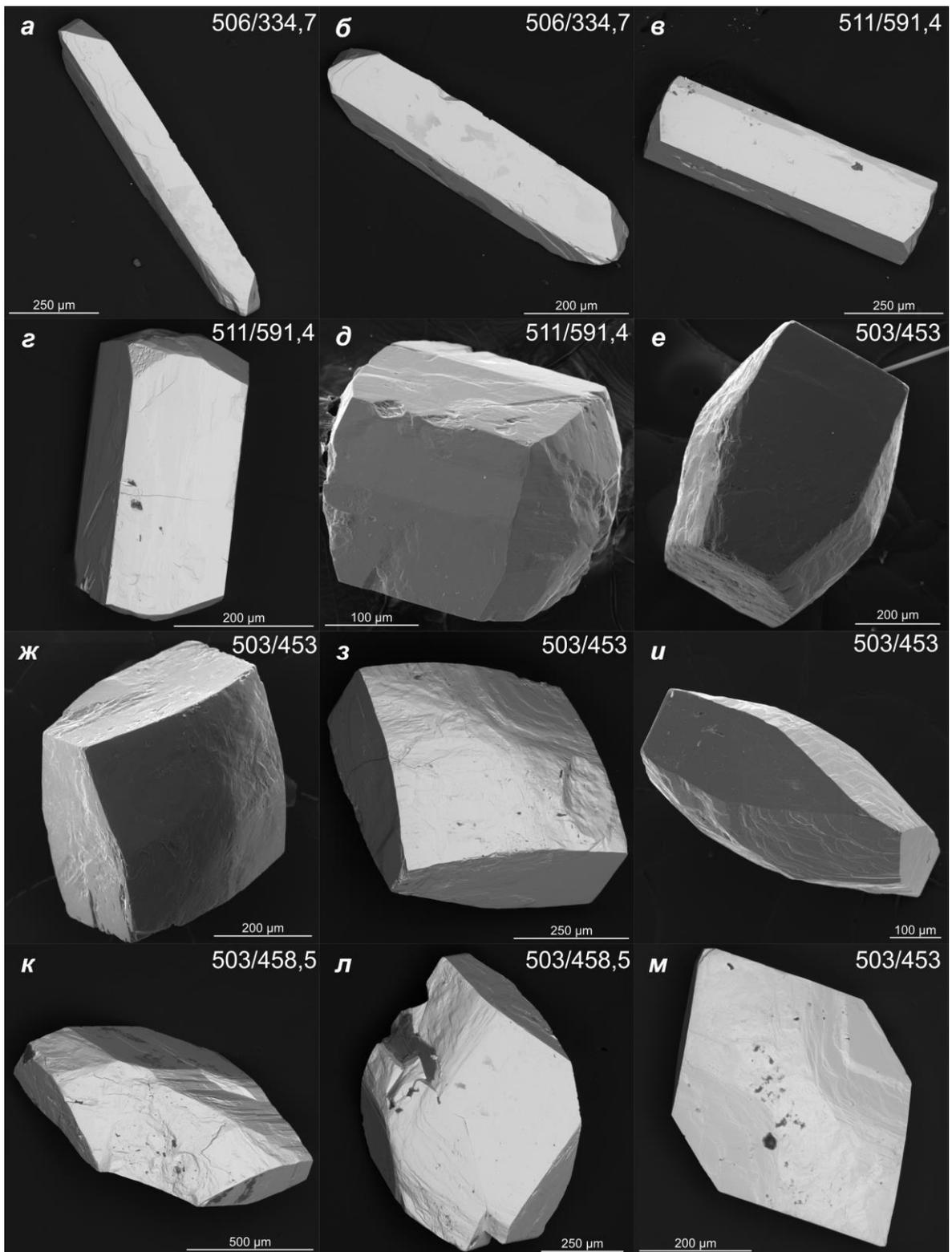


Рисунок 4.1 – Морфология кристаллов арсенопирита: *а, б* – игольчатая; *в, з* – длиннопризматическая; *д* – короткопризматическая; *е–з* – псевдодипирамидальная; *и–м* – уплощенная

Ранний арсенопирит зарождался двумя путями: либо самостоятельно, что приводило к образованию игольчатых кристаллов и их сростков без дефектов внутреннего строения (рисунки 4.1, *а–б*, 4.2, *а*), либо на затравке раннего пирротина. В последнем случае в зависимости от размера зерна пирротина либо формировались футлярообразные кристаллы арсенопирита

игольчатой и длиннопризматической морфологии, которые в течение рудного процесса полностью поглощали затравки с образованием специфических пирамид роста с реликтами пирротина (рисунок 4.2, б), либо, если зерно пирротина было большим, тонкоигольчатые кристаллы арсенопирита образовывали характерные «ежики» вокруг них (рисунок 4.2, в).

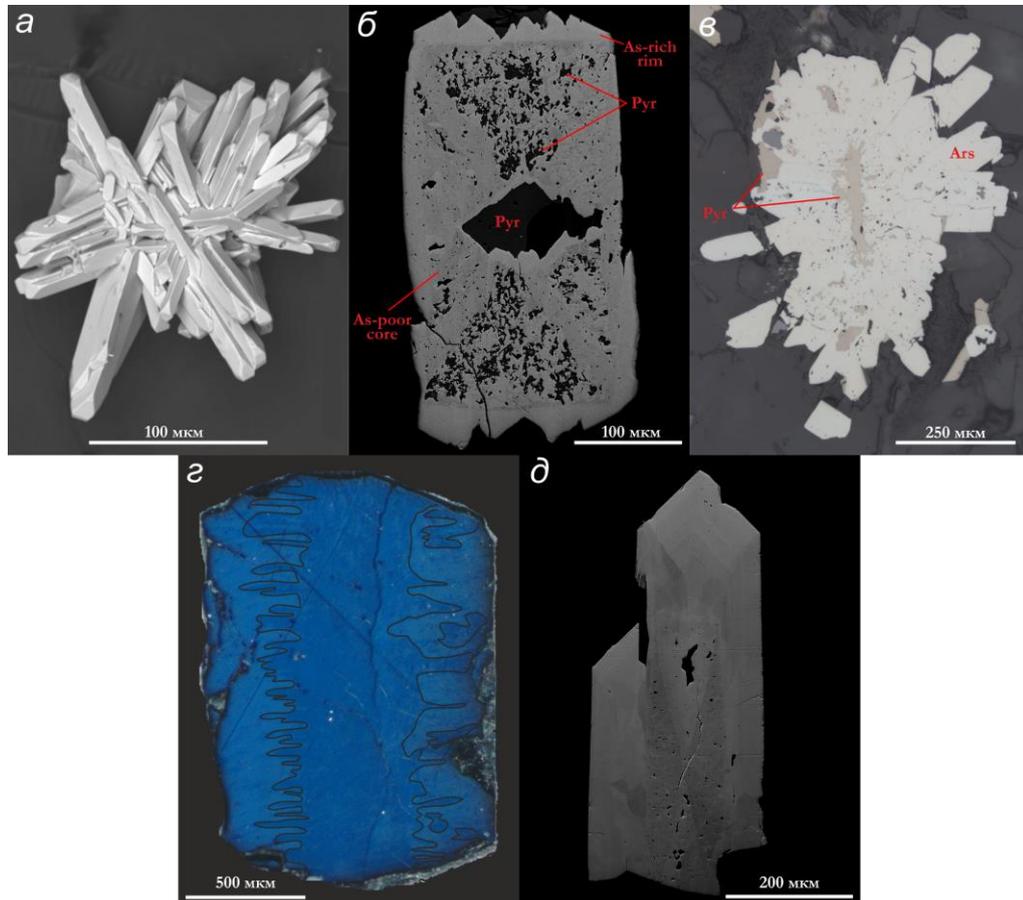


Рисунок 4.2 – Смена морфологии кристаллов арсенопирита: *а* – звездчатый агрегат раннего игольчатого арсенопирита; *б* – футляровидный кристалл арсенопирита с затравкой из пирротина, реликты которого размещены по пирамидам роста. Внешняя часть кристалла (перекристаллизованная) обогащена мышьяком по сравнению с центральной, для которой характерны симплектитовые структуры арсенопирита с различным соотношением анионов; *в* – «ежик» из кристаллов арсенопирита на пирротиневой затравке; *г* – поздний дипирамидальный арсенопирит (фото в скрещенных николях), показывающий «пилообразную» внутреннюю структуру, обусловленную процессом совместного растворения-отложения; *д* – поздний дипирамидальный арсенопирит, сохранивший в центральной части ранние пирамиды роста с включениями пирротина (черные включения), поздняя кайма характеризуется тонкой осцилляторной зональностью по соотношению анионов с общей тенденцией к увеличению доли мышьяка к краю кристалла

Дальнейший процесс приводил к внутрирудному метаморфизму уже выделившихся арсенопиритов, которые дорастали до призматических кристаллов, что хорошо заметно по появлению более мышьяковистой каймы на футлярообразных зернах минерала (рисунок 4.2, б). На поздних стадиях рудообразования происходила перекристаллизация призматических зерен в дипирамидальные (см. рисунок 4.2, г–д), при этом процесс мог протекать как в равновесных, так

и в неравновесных условиях. В первом случае призматический кристалл просто дорастал до дипирамидального, как это показано на рисунке 4.2, д, где в кристалле отражены почти все стадии роста минерала, начиная от поглощения пирротиновой затравки с образованием пирамид роста и заканчивая зарастанием призматического кристалла дипирамидальным (при общем тренде увеличения доли мышьяка для поздних разновидностей).

Во втором случае процесс перекристаллизации, вероятно, происходил с помощью механизма связанного растворения-осаждения (англ. *coupled dissolution-precipitation – CDP*, [Gourcerol, Kontak, Petrus, 2020]), что определило появление кристаллов со специфическим «пилообразным» внутренним строением, обусловленным одновременным растворением раннего призматического и отложением позднего дипирамидального арсенопирита (рисунок 4.2, з). Образование подобных структур, впрочем, можно объяснить и более сложным процессом, включающим нарастание на ранний кристалл «щетки» параллельных агрегатов позднего арсенопирита и дальнейшее их зарастание еще более поздним арсенопиритом, часть такого процесса показана И. В. Викентьевым с соавторами на Воронцовском месторождении [Vikentyev et al., 2019].

Обозначенные выше процессы перекристаллизации арсенопирита являются общим случаем и не исключают более частных (но, может быть, более распространенных), связанных, например, с самостоятельным свободным ростом поздних разновидностей минерала. Продемонстрированное изменение морфологии арсенопирита могло быть обусловлено общим увеличением кислотности рудообразующего флюида [Акимов, 2004]. Это также может быть связано с падением фугитивности серы, что отражается в более мышьяковистом составе поздних разновидностей минерала или различным переохлаждением.

Заканчивая описание внутреннего строения минерала, стоит отметить характерное для него двойникование, которое было детально исследовано в 1940-х г. Дж. Лэхэшем [Lukesh, 1940]. Он изучил срезы кристаллов арсенопирита из Шпиндельмуле (Германия) и Сулительмы (Норвегия) в различных сечениях, которые показали наличие полисинтетических двойников. На основе результатов своих исследований Дж. Лэхэш показал, что доминирующим направлением двойникования является [011], а также отметил двойники по пинакоидам (100) и (010). Двойниковые плоскости, параллельные (100) и (010), делят кристалл на четыре индивида, каждый из которых дополнительно сдвойникован параллельно граням ромбической призмы первого порядка (011). Таким сложным двойникованием Дж. Лэхэш объяснил псевдоромбическую симметрию арсенопирита [Lukesh, 1940].

П. Рамдор отмечает, что для арсенопирита широко развито миметическое двойникование, наиболее отчетливое параллельно (101), двойники также отмечаются по (100) и (001). Миметическое двойникование повышает симметрию минерала с моноклинной до

псевдоромбической. По (101) часто отмечается пластинчатость – двойники скольжения. Характерно развитие гексагональных тройников по (012). Миметическое двойникование часто можно спутать с зональным строением [Рамдор, 1962].

Многочисленные наблюдения срезов зерен арсенопирита Олимпиады под оптическим микроскопом указывают на наличие двойников, описанных ранее П. Рамдором и Дж. Лэхэшем. Так, для игольчатых кристаллов минерала характерны пирамиды роста, которые трактуются другими исследователями как двойники, параллельные пинакоидам (100) и (010). Такие кристаллы характеризуются зонарным рисунком погасания, состоящим из четырех противоположащих треугольников, обращенных основанием к краю кристалла и гаснущих попарно. Принимая во внимание исследования Дж. Лэхэша, можно утверждать, что основания треугольников образуют грани ромбической призмы первого порядка. Тонких ламелей, параллельных граням этой призмы, при просмотре срезов зерен не наблюдалось. Редко кристаллы с таким строением обнаруживают присутствие в центре зерна еще одной зоны, ограниченной гранями ромбической призмы. При этом зерно арсенопирита представляет собой агрегат пяти индивидов. Такое двойниковое строение отмечается для игольчатых, псевдодипирамидальных и призматических кристаллов, срезанных поперек удлинения.

В заключение стоит также упомянуть, что арсенопирит в рудах месторождений Енисейского кряжа почти всегда проявлен в виде метакристаллов, футляровидных образований и пойкилобластов. Отмечена тенденция арсенопирита включать в себя минералы, содержащие редкие и рассеянные элементы (циркон, монацит, торит, апатит), пока не нашедшая объяснения.

4.2 Химический состав и стехиометрия

Арсенопирит – квазистехиометричный минерал с общей химической формулой FeAsS . Согласно экспериментальным исследованиям У. Кретчмара [Kretschmar, Scott, 1976], формула арсенопирита может быть записана как $(\text{Fe, Co, Ni})_1(\text{As, Sb})_{1+x}(\text{S, Se})_{1-x}$. При этом в соотношении As:S может наблюдаться сильная нестехиометрия, где x варьирует не менее чем в интервале 0,05–0,14 [Cipriani, Borgini, Mazzetti, 1998]. Ранее также показана нестехиометрия в химическом составе арсенопиритов месторождений Олимпиада и Благодатное, установлено, что наибольшие вариации характерны для анионов (сера и мышьяк), в то время как содержание железа варьирует в меньших пределах [Сазонов и др., 2016б, в]. Многими исследователями отмечается взаимосвязь отношения S/As с золотоносностью минерала, однако однозначная зависимость не выявлена [Stankovic, Jancula, 1981; Voiron, Cathelineau, Trescases, 1989; Генкин, 1998].

Для арсенопиритов Олимпиады установлены следующие вариации содержания основных элементов. мас. %: Fe – 32,79–34,98; As – 42,63–47,70; S – 18,84–23,02 (таблица 4.1, рисунок 4.3).

Исходя из положения фигуративных точек состава минерала на диаграмме $(S + As)/Fe$ – (S/As) [Саонов и др., 2016] и средних содержаний химических элементов, можно констатировать, что наиболее стехиометричными являются призматические и дипирамидальные разновидности минерала. Для игольчатого арсенопирита характерен сернистый состав с самым большим разбросом значений. Ряд дипирамидальных и призматических арсенопиритов обнаруживает тренд увеличения доли мышьяка в их составе. В целом все арсенопириты незначительно обеднены железом, при более сильных вариациях в анионной части.

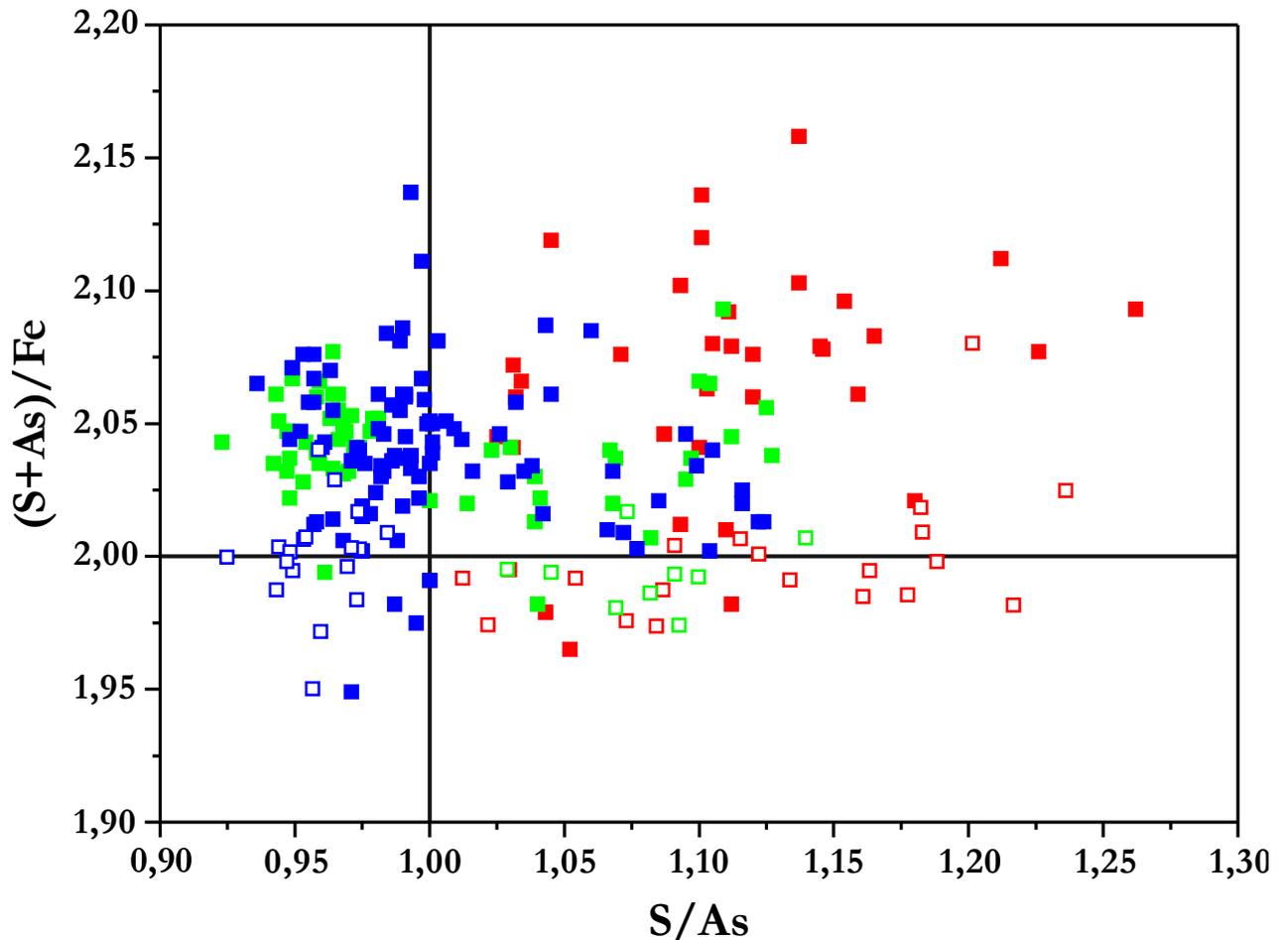


Рисунок 4.3 – Химический состав арсенопиритов Олимпиады в координатах $(S + As)/Fe$ – (S/As) . Пересечение сплошных линий $(S + As)/Fe = 2$ и $S/As = 1$ отвечают стехиометрии минерала. Красным обозначены игольчатые арсенопириты ранней стадии, зеленым – призматические, синим – дипирамидальные. Значки без заливки отвечают анализам зерен, по которым проводился LA-ICP-MS анализ (см. рисунок 3.5)

Анализируя представленные данные, сделать вывод, что поздние перекристаллизованные разновидности, как правило, приближаются к стехиометрии. Также наблюдается согласованность с результатами, приведенными выше: наиболее ранние арсенопириты обогащены серой, а поздние – мышьяком, что отражается в зональности кристаллов.

Таблица 4.1 – Химический состав изученных арсенопиритов¹

№ обр.	Морфология	Fe, мас. %	As, мас. %	S, мас. %	S/As	(S + As)/Fe	Средняя формула ²
503/453	Псевдодипирамидальный изометричный	<u>33,9 (0,4)</u> 32,8–34,7	<u>46,4 (0,3)</u> 45,9–47,2	<u>19,7 (0,2)</u> 19,2–20,0	<u>0,99 (0,01)</u> 0,97–1,01	<u>2,03 (0,04)</u> 1,95–2,14	Fe _{0,983} As _{1,004} S _{0,996}
503/458,5		<u>34,1 (0,5)</u> 33,3–34,7	<u>45,5 (1,1)</u> 44,1–47,4	<u>20,4 (0,7)</u> 19,3–21,2	<u>1,05 (0,06)</u> 0,96–1,12	<u>2,03 (0,03)</u> 2,00–2,09	Fe _{0,984} As _{0,977} S _{1,023}
503/473,5	Призматический	<u>33,6 (0,1)</u> 33,3–33,8	<u>47,1 (0,2)</u> 46,7–47,7	<u>19,3 (0,2)</u> 18,8–19,6	<u>0,96 (0,01)</u> 0,92–0,98	<u>2,05(0,01)</u> 2,02–2,07	Fe _{0,978} As _{1,021} S _{0,979}
504/6,5	Игольчатый	<u>34,0 (0,5)</u> 33,2–35,0	<u>44,7 (0,9)</u> 42,6–46,2	<u>21,2 (0,7)</u> 20,1–23,0	<u>1,11 (0,06)</u> 1,02–1,26	<u>2,07 (0,04)</u> 1,97–2,16	Fe _{0,968} As _{0,948} S _{1,052}
506/334,7	Призматический	<u>34,1 (0,3)</u> 33,3–34,7	<u>45,4 (0,8)</u> 44,2–47,2	<u>20,5 (0,7)</u> 19,2–21,4	<u>1,06 (0,05)</u> 0,96–1,13	<u>2,04 (0,03)</u> 1,98–2,09	Fe _{0,982} As _{0,974} S _{1,026}
511/322	Псевдодипирамидальный изометричный	<u>33,7 (0,3)</u> 33,2–34,7	<u>46,7 (0,5)</u> 45,6–47,6	<u>19,5 (0,3)</u> 19,1–20,3	<u>0,98 (0,03)</u> 0,94–1,04	<u>2,04 (0,02)</u> 2,00–2,08	Fe _{0,980} As _{1,012} S _{0,988}
511/591,4		<u>33,7 (0,2)</u> 33,4–34,1	<u>46,4 (0,5)</u> 45,7–47,3	<u>19,9 (0,4)</u> 19,4–20,7	<u>1,00 (0,03)</u> 0,96–1,06	<u>2,05 (0,02)</u> 2,02–2,09	Fe _{0,975} As _{1,000} S _{1,000}

¹В числителе указано среднее значение, в скобках – стандартное отклонение, в знаменателе – размах концентраций.

²Формулы минерала рассчитаны на два аниона.

Ранее, на более обширной выборке арсенопиритов месторождений Енисейского края, была продемонстрирована нелинейная зависимость увеличения содержания золота при уменьшении и увеличении отношения S/As [Сазонов и др., 2016б, в; Sazonov et al., 2019]. Как было показано в главе 3, для месторождения Олимпиада характерна тенденция к увеличению доли золота в ранних арсенопиритах, которые имеют сернистый состав.

4.3 Кристаллохимия

Арсенопирит кристаллизуется в пространственной группе $P2_1/c$ (моноклинная сингония) с параметрами элементарной ячейки $a - 5,7612 \text{ \AA}$, $b - 5,6841 \text{ \AA}$, $c - 5,7674 \text{ \AA}$ и углом $\beta - 111,72^\circ$ [Buerger, 1936; Morimoto, Clark, 1961; Bindi et al., 2012; Кирик и др., 2017].

Структурной единицей арсенопирита является октаэдр $\{\text{Fe}_1\text{As}_3\text{S}_3\}$. Атом железа расположен в центре этого октаэдра, в идеальном варианте сера и мышьяк занимают противоположные треугольные грани октаэдра. В октаэдре атом железа сдвинут к сульфидному треугольнику (рисунок 4.4, а). Укладка октаэдров в структуре минерала обнаруживает образование лент вдоль $[101]$. В этих лентах октаэдры связаны по ребрам, при этом образуются более длинные расстояния Fe–Fe, когда ребро состоит из двух атомов мышьяка и короткие – когда из двух атомов серы. Нарушение чередования ребер As–As и S–S, может являться причиной ошибок в трансляции, которые приводят к двойникованию в направлении $[101]$. Ленты на одном уровне по оси b не связаны между собой, связь лент осуществляется за счет ниже- и вышележащих (рисунок 4.4, б).

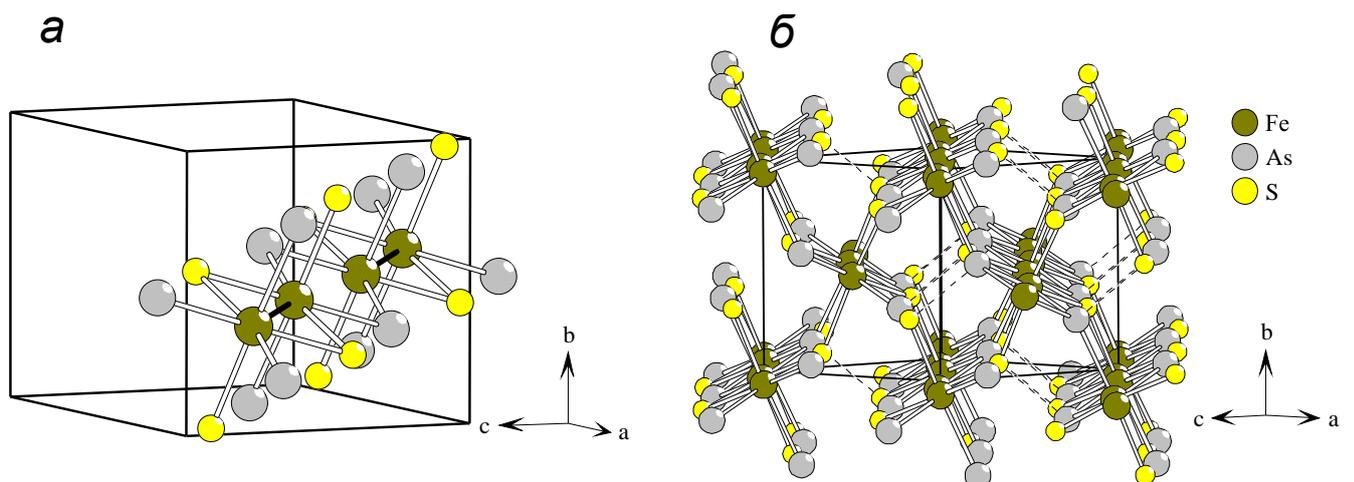


Рисунок 4.4 – Кристаллическая структура арсенопирита: а – чередование октаэдров в лентах с образованием коротких и длинных связей Fe-Fe; б – укладка лент в элементарной ячейке

Изменение идеальной структуры арсенопирита может происходить двумя путями [Сазонов и др., 2016б]. Не исключено дополнительное размещение атомов железа по незанятым

октаэдрическим или тетраэдрическим пустотам, что будет приводить к изменению отношения $(S + As)/Fe$ и понижению симметрии структуры [Genkin et al., 1998]. Также возможно изменение в соотношении анионов серы и мышьяка, и, как следствие, разупорядочение их по вершинам октаэдра [Genkin et al., 1998; Touson, 1999; Сазонов и др., 2016б, в].

Рентгеноструктурный анализ показывает различие структурных параметров изученных арсенопиритов, которые на рентгенограммах проявлены в виде смещений линий, изменений их интенсивности и полуширины. Наблюдаемые различия не являются следствием каких-то усреднений по составу, так как линии имеют несовпадающие положение и интенсивность. Поскольку образцы при отборе не подвергались значительному термическому воздействию, различия в рентгенограммах отражают условия образования минерала или его последующую эволюцию. Как подтвердили расчеты, происходящие изменения еще не изменяют типа структуры, сохраняя ее симметрию и подобие решеток.

В таблице 4.2 приведены константы кристаллической структуры, полученные в результате подгонки по профилю рентгенограммы без учета кристаллической структуры [Le Bail, Duroy, Fourquet 1988]. Диапазон разброса основных параметров структуры составляет: $a - 5,7361 - 5,7416 \text{ \AA}$; $b - 5,6624 - 5,6791 \text{ \AA}$; $c - 5,7568 - 5,7631 \text{ \AA}$; $V - 174,144 - 174,625$; $\beta - 111,354 - 111,686^\circ$.

Таблица 4.2 – Константы кристаллической структуры изученных арсенопиритов

№ обр.	$a, \text{ \AA}$	$b, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	$V, \text{ \AA}^3$	$\beta, \text{ град}$
503/453	5,7416	5,6772	5,7615	174,593	111,618
503/458,5	5,7397	5,6730	5,7594	174,426	111,549
503/473,5	5,7416	5,6791	5,7631	174,625	111,680
504/6,5	5,7361	5,6624	5,7568	174,144	111,354
506/334,7	5,7387	5,6683	5,7593	174,398	111,425
511/591,4	5,7403	5,6745	5,7606	174,519	111,686

Устанавливается сильная взаимосвязь между параметрами элементарной ячейки и соотношением анионов. Повышение доли мышьяка в минерале ведет к расширению ячейки во всех направлениях, а также к увеличению значения угла β . Относительно содержания катионов подобные зависимости проявлены слабее. Не установлено взаимосвязи между параметрами ячейки и температурой образования минерала, а также содержанием золота и серебра.

Мёссбауэровская спектроскопия природных арсенопиритов [Nickel, 1968; Мурзин и др., 2003] обнаруживает три квадрупольных дублета, химический сдвиг (IS) и квадрупольное расщепление (QS) которых близки к параметрам пирита FeS_2 (IS = 0,314 мм/с, QS = 0,614 мм/с), арсенопирита $FeAsS$ (IS = 0,34 мм/с, QS = 1,05 мм/с) и леллингита $FeAs_2$ (IS = 0,39 мм/с, QS = 1,68 мм/с) [Kerler, Neuwirth, Luck, 1963]. Железо в этих структурных мотивах находится в низкоспиновом состоянии [Imbert, Gerard, Wirtenberger, 1963; Nickel, 1968; Kjekshus, Nicholson, 1971]. В ряде образцов минерала определяются дополнительные позиции железа, которые

объяснены появлением высокоспиновых катионов Fe^{2+} и образованием ближайшего лигандного окружения (2S + 4As).

Мёссбауэровские исследования арсенопиритов Олимпиады показывают наличие нескольких неэквивалентных позиций железа, отвечающих составам координационного октаэдра {6S}, {5S1As}, {3S3As}, {2S4As}, {6As} (таблица 4.3).

Таблица 4.3. Мёссбауэровские параметры изученных образцов арсенопирита

№ обр.	IS, мм/с (±0,005)	QS, мм/с (±0,02)	W, мм/с (±0,02)	A, % (±3)	Конфигурация лигандов
503/453	0,26	0,58	0,33	8	{6S}
	0,25	1,11	0,33	68	{3S3As}
	0,25	1,20	0,27	15	{2S4As}
	0,11	0,97	0,23	3	Fe-LC-1
	0,21	1,56	0,28	4	Fe-LC-2
	1,00	0,11	0,24	2	Fe-HS
503/458,5	0,29	0,58	0,28	8	{6S}
	0,25	1,14	0,35	69	{3S3As}
	0,28	1,28	0,36	18	{2S4As}
	0,13	0,94	0,26	2	Fe-LC-1
	0,15	1,28	0,22	3	Fe-LC-2
503/473,5	0,26	0,64	0,36	13	{6S}
	0,24	1,11	0,33	66	{3S3As}
	0,26	1,30	0,26	8	{2S4As}
	0,26	1,66	0,40	11	{6As}
	0,90	0,11	0,22	2	Fe-HS
504/6,5	0,28	0,53	0,32	14	{6S}
	0,25	0,75	0,24	6	{5S1As}
	0,25	1,10	0,35	65	{3S3As}
	0,26	1,27	0,23	5	{2S4As}
	0,24	1,58	0,24	3	{6As}
	0,15	1,14	0,28	5	Fe-LC-1
	1,00	0,14	0,22	2	Fe-HS
506/334,7	0,26	0,62	0,38	18	{6S}
	0,26	1,10	0,29	54	{3S3As}
	0,25	1,22	0,26	11	{2S4As}
	0,24	1,55	0,29	7	{6As}
	0,16	1,04	0,29	9	Fe-LC-1
	0,92	0,15	0,28	2	Fe-HS
511/322	0,25	0,58	0,33	10	{6S}
	0,26	1,10	0,27	63	{3S3As}
	0,25	1,32	0,23	8	{2S4As}
	0,25	1,64	0,36	6	{6As}
	0,15	1,06	0,22	8	Fe-LC-1
	0,20	1,61	0,23	3	Fe-LC-2
	0,92	0,16	0,22	2	Fe-HS
511/591,4	0,27	0,61	0,32	8	{6S}
	0,25	1,10	0,29	70	{3S3As}
	0,23	1,21	0,24	12	{2S4As}
	0,20	1,58	0,23	2	{6As}
	0,18	0,95	0,22	4	Fe-LC-1
	0,18	1,36	0,21	2	Fe-LC-2
	1,04	0,10	0,29	2	Fe-HS

Примечание: IS, мм/с – химический изомерный сдвиг; QS, мм/с – квадрупольное расщепление; W, мм/с – ширина линии поглощения; A, % – долевая заселенность железом конкретной кристаллографической позиции.

Заполнение собственно арсенопиритовой позиции {3S3As} изменяется от 77 до 65 % и коррелирует с содержанием сернистых и мышьяковистых октаэдров. Преобладание сернистых либо мышьяковистых позиций соотносится с увеличением в минерале доли серы или мышьяка соответственно. В ряде образцов обнаружены позиции железа, обозначенные в таблице 4.3 как Fe-HS (high spin), с большой величиной химического сдвига (~1 мм/с), который характерен для высокоспинового состояния Fe^{2+} . Заселенность этих позиций мала и составляет <2 %. Можно отнести эти позиции к локальным областям в минерале с повышенной концентрацией серы. В некоторых образцах также обнаружены позиции железа, обозначенные в таблице как Fe-LC (low coordination), с малым химическим сдвигом, характерным для катионов железа, имеющих пониженную координацию по лигандам. Элементарная ячейка арсенопирита содержит 24 свободные тетраэдрические позиции, поэтому естественно предположить, что они могут заселяться железом при определенных условиях кристаллообразования. Величина выхода железа в тетраэдрические пустоты достигает 10 %.

Таким образом, в изученных арсенопиритах при почти равном содержании серы и мышьяка формируются лигандные конфигурации ближайшего окружения, отличные от {3S3As}. Максимально заселенной конфигурацией является {3S3As}. Возникновение иных конфигураций свидетельствует о концентрационной неоднородности лигандов разного состава в образце и позволяет считать, что арсенопириты являются твердыми растворами пирита, арсенопирита и леллингита [Сильянов, Князев, Некрасова, 2017а, б; Сильянов и др., 2018а; Сильянов, Князев, 2019].

Анализируя полученные данные можно указать наличие трендов увеличения доли золота в арсенопирите при снижении его структурной стехиометрии, что было отмечено ранее на более обширной выборке [Sazonov et al., 2019].

4.4 Структурная химия золота в минерале

В настоящее время считается, что «невидимое» золото присутствует в арсенопирите в двух формах: в виде наноразмерных включений Au^0 и структурно связанное [Palenik et al., 2004; Benzaazoua et al., 2007; Boiron, Cathelineau, Trescases, 1989; Mumin, Fleet, Chryssoulis, 1994; Genkin et al., 1998; Yang et al., 1998; Cabri et al., 2000; Morey et al., 2008; Sung et al., 2009; Majzlan et al., 2010; Cook et al., 2013; Fougereuse et al., 2016а, б; Trigub et al., 2017; Merkulova et al., 2019]. Некоторые исследователи указывают на наличие положительной корреляции между золотом и мышьяком [Benzaazoua et al., 2007; Wu, Delbove, 1989; Fleet, Mumin, 1997; Morey et al., 2008], но наблюдается и отсутствие подобных закономерностей [Fleet, Mumin, 1997; McClenaghan, Lentz, Cabri, 2004; Lee et al., 2019а], при этом предполагается, что подобная корреляция ограничена

растворимостью структурно связанного золота в сульфиде, которая для стехиометричного арсенопирита не превышает 2 мас. % [Reich et al., 2005]. Также предполагается, что повышенные концентрации золота связаны с нарушением структурной и химической стехиометрии минерала [Сазонов и др., 2016б, в; Кирик и др., 2017; Sazonov et al., 2019].

Проведенные в последнее время *in situ* исследования состояния золота в арсенопирите с применением спектроскопии рентгеновского поглощения и мёссбауэровской спектроскопии на ядрах ^{197}Au оценивают валентность золота в структуре минерала как 1^+ , 3^+ и 1^- [Cabri et al., 2000; Trigub et al., 2017; Johan, Marcoux, Bonnemaïson, 1989; Jiuling et al., 1995]. Однако на сегодня наиболее вероятным валентным состоянием золота в арсенопирите считается 1^+ , при этом, на основании обратной корреляции золота с железом, предполагается замещение по механизму $\text{Au} \rightarrow \text{Fe}$ [Benzaazoua et al., 2007; Wu, Delbove, 1989; McClenaghan, Lentz, Cabri, 2004; Trigub et al., 2017; Merkulova et al., 2019].

Последние исследования, проведенные М. Меркуловой и коллегами, с использованием XANES с высоким энергетическим разрешением (HR-XANES), показывают, что золото в образцах находится в октаэдрической координации и связано преимущественно с мышьяком [Merkulova et al., 2019]. Данные HR-XANES, а также микронзондового анализа, отражающие прямую корреляцию золота с мышьяком, позволили авторам предположить, что первая координационная сфера вокруг атома золота заполнена $5,6 \pm 0,3$ атомами мышьяка на расстоянии $2,52 \text{ \AA}$, что эквивалентно позиции железа в структуре минерала с расстояниями между 3S и Fe $2,23 \text{ \AA}$ и между 3As и Fe $2,37\text{--}2,41 \text{ \AA}$ [Merkulova et al., 2019]. Однако стоит отметить, что корреляция между содержаниями мышьяка и золота, представленная авторами, выглядит сомнительной с точки зрения математической статистики, а также отсутствует обратная корреляция между золотом и железом, предполагаемая при сценарии замещения $\text{Au} \rightarrow \text{Fe}$.

А. Д. Генкиным с использованием мёссбауэровской спектроскопии для арсенопиритов Олимпиадинского месторождения показано присутствие структурно связанного и наноразмерного металлического золота, содержания которых варьируют в пределах 3–45 и 55–97 % соответственно [Genkin et al., 1998]. Приведенные спектры содержат малое количество аналитических точек, что могло повлиять на интерпретацию результатов исследования.

4.5 Заключительные замечания

Результаты данной работы говорят о том, что «невидимое» золото концентрируется преимущественно в раннем сернистом арсенопирите, при этом намечаются слабые отрицательные тенденции между содержанием золота и мышьяка, и положительные с железом. Эти данные контрастируют с устоявшимися концепциями, по которым золото замещает железо

в структуре минерала с образованием ближайшего окружения с преобладанием мышьяка, что определяет положительную корреляцию золота с мышьяком и отрицательную с железом. Однако как сообщалось выше, отсутствие прямой связи с мышьяком также отмечается в некоторых работах, посвященных этой теме. Изучение взаимосвязи повышенных концентраций «невидимого» золота и состава минерала (по расширенной выборке, охватывающей основные золоторудные объекты Енисейского кряжа), показывают тренд увеличения доли благородного металла при отклонении отношения S / As от стехиометричных значений (рисунок 4.5, *a*). Также для арсенопирита Олимпиадинского месторождения устанавливается закономерность повышения содержания «невидимого» золота при снижении структурной стехиометрии (рисунок 4.5, *б*), обусловленным различным составом первой координационной сферы вокруг атома железа (что также связано с изменением отношения S / As).

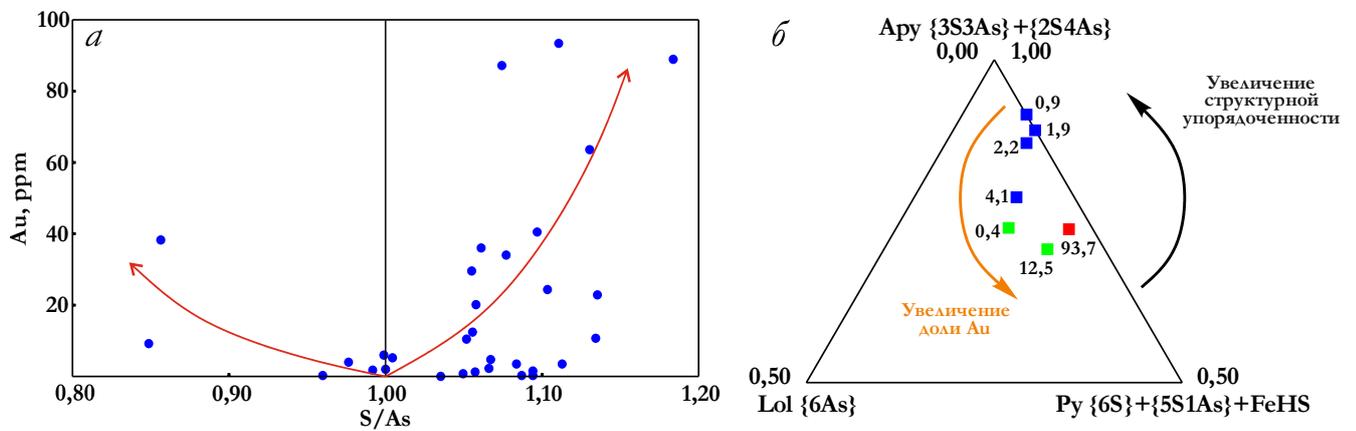


Рисунок 4.5 – Взаимосвязь структурной и химической стехиометрии с концентрацией «невидимого» золота в арсенопирите: *a* – увеличение доли «невидимого» золота при изменении отношения S / As [Сазонов и др., 2016]; *б* – увеличение доли «невидимого» золота при снижении структурной стехиометрии в арсенопиритах Олимпиады

Вместе с данными А. Д. Генкина, указывающими на то, что до 97 % «невидимого» золота может присутствовать в арсенопирите месторождения в виде нановключений, результаты выполненных нами LA-ICP-MS исследований также показывают присутствие наравне со структурно связанным и металлического золота в виде нановключений, но определить их количественное соотношение не представляется возможным.

Наличие плоских графиков сигнала ^{197}Au при аблировании минерала доказывает наличие структурно связанного золота. Это согласуется с данными А. Д. Генкина, а также полученными нами указаниями на увеличение концентрации золота при снижении структурной и химической стехиометрии минерала.

Под вопросом остается механизм включения этого золота в арсенопирит. Отсутствие предполагаемых ранними исследованиями отрицательных корреляций с железом, а также

зависимость содержания «невидимого» золота от соотношения анионов не подтверждают механизм замещения по типу $\text{Au} \rightarrow \text{Fe}$, но предполагают связь процессов замещения с анионной подрешеткой минерала.

Таким образом, на данном этапе исследований можно постулировать, что в раннем игольчатом арсенопирите месторождения «невидимое» золото присутствует как в виде нановключений Au^0 , так и в структурно связанной форме. Соотношение этих форм, вероятно, варьирует в широких пределах и определяется собственными факторами.

Результаты предполагают, что существует несколько механизмов вхождения золота в структуру минерала, связанных с катионной и анионной подрешеткой. Определить главенствующий механизм в каждом конкретном случае может только детальное исследование представительной выборки образцов с использованием спектроскопии рентгеновского поглощения на краю золота, выполнить которое можно только в Европейском центре синхротронного излучения (ESRF).

ГЛАВА 5. РТХ-ПАРАМЕТРЫ РУДООБРАЗОВАНИЯ

Глава посвящена термодинамическим параметрам рудообразования и составу рудообразующего флюида. Фактической основой явились результаты термобарогеохимических исследований флюидных включений в кварце и рудных минералах, полученные совместно со специалистами ИГМ СО РАН (Новосибирск) и опубликованные в работах [Гибшер и др., 2019а, б], а также данные о температурах образования сульфидов и углеродистого вещества, полученные с использованием геотермометров.

5.1 Состав рудного флюида

Состав рудообразующего флюида определен рядом методов, включая термо-криометрию, Рамановскую спектроскопию, беспиролизную хромато-масс-спектрометрию (GC/MS), подробное описание которых дано в приложении. Исследования проведены на основе более чем 70 образцов, отобранных по разведочным линиям РЛ 18 и РЛ 25.5 (приложение, рисунки П1-П3) из десяти скважин в интервале глубин от 4,5 (скважина 503) до 817,0 м (скважина 510), пересекающих рудное тело № 4 на Восточном и Промежуточном участке месторождения. Описание процедуры подготовки проб приведено в приложении. Образцы представляли собой агрегаты вмещающих пород, рудных минералов, а также кварца разновозрастных ассоциаций.

Типы кварца. Кварц на месторождении является одним из главных минералов, постоянно встречающихся в разновозрастных комплексах руд. Наиболее ранний мелкозернистый белый кварц развит в предрудных метасоматитах, он слагает тонкие прожилки, гнезда и линзообразные обособления во вмещающих породах. Этот кварц часто трещиноват, несет следы пластических деформаций, с ним ассоциируют чешуйки мусковита, биотита, серицита, редкие сульфиды, а содержание золота не превышает 0,4 г/т. Кварц рудных ассоциаций (золото-мышьяковистой и золото-сурьмяной), как правило, выполняет одиночные жилы, а также гнезда в зонах дробления и смятия. Для кварца золото-сурьмяных ассоциаций типичны текстуры рудных брекчий, где реликты кварца этой, а также более ранних стадий сцементированы агрегатами сурьмяных минералов и карбоната. Наиболее поздний кварц слагает системы маломощных кварцевых, кварц-карбонатных ± полевошпатовых ± флюоритовых прожилков, секущих ранние ассоциации.

Типы флюидных включений. Флюидные включения (ФВ) в кварце предрудных метасоматитов, ранних золото-мышьяковистых и более поздних золото-сурьмяных парагенезисов, а также в пострудных кварц-карбонатных прожилках представляют собой

вакуоли заполненные газовой и жидкой фазами, реже присутствует твердая фаза [Гибшер и др., 2019а, б].

При комнатной температуре можно выделить следующие типы включений (рисунок 5.1): газожидкие ($\text{Ж}_{\text{H}_2\text{O}} + \Gamma$) с переменным соотношением жидкость – газ (70:30–20:80); водно-углекислотные ($\text{Ж}_{\text{H}_2\text{O}} + \text{Ж}_{\text{CO}_2} + \Gamma$) и ($\text{Ж}_{\text{H}_2\text{O}} + \Gamma_{\text{CO}_2}$) с соотношением углекислотной (газовой или жидкой) и водной фаз от 90:10 до 20:80; водно-солевые ($\text{Ж}_{\text{H}_2\text{O}} + \Gamma + \text{КР}$) с дочерним кристаллом соли кубической формы; однофазные жидкие или газовые метан-углекислотные, азот-метан-углекислотные, метановые, азотные включения ($\text{Ж}_{\text{H}_2\text{O}} + \text{Ж}_{\text{CO}_2}$; $\text{Ж}_{\text{CH}_4+\text{N}_2+\text{CO}_2}$; Ж_{CH_4} ; Γ_{CH_4} ; Γ_{N_2} ; $\Gamma_{\text{CH}_4+\text{N}_2+\text{CO}_2}$).

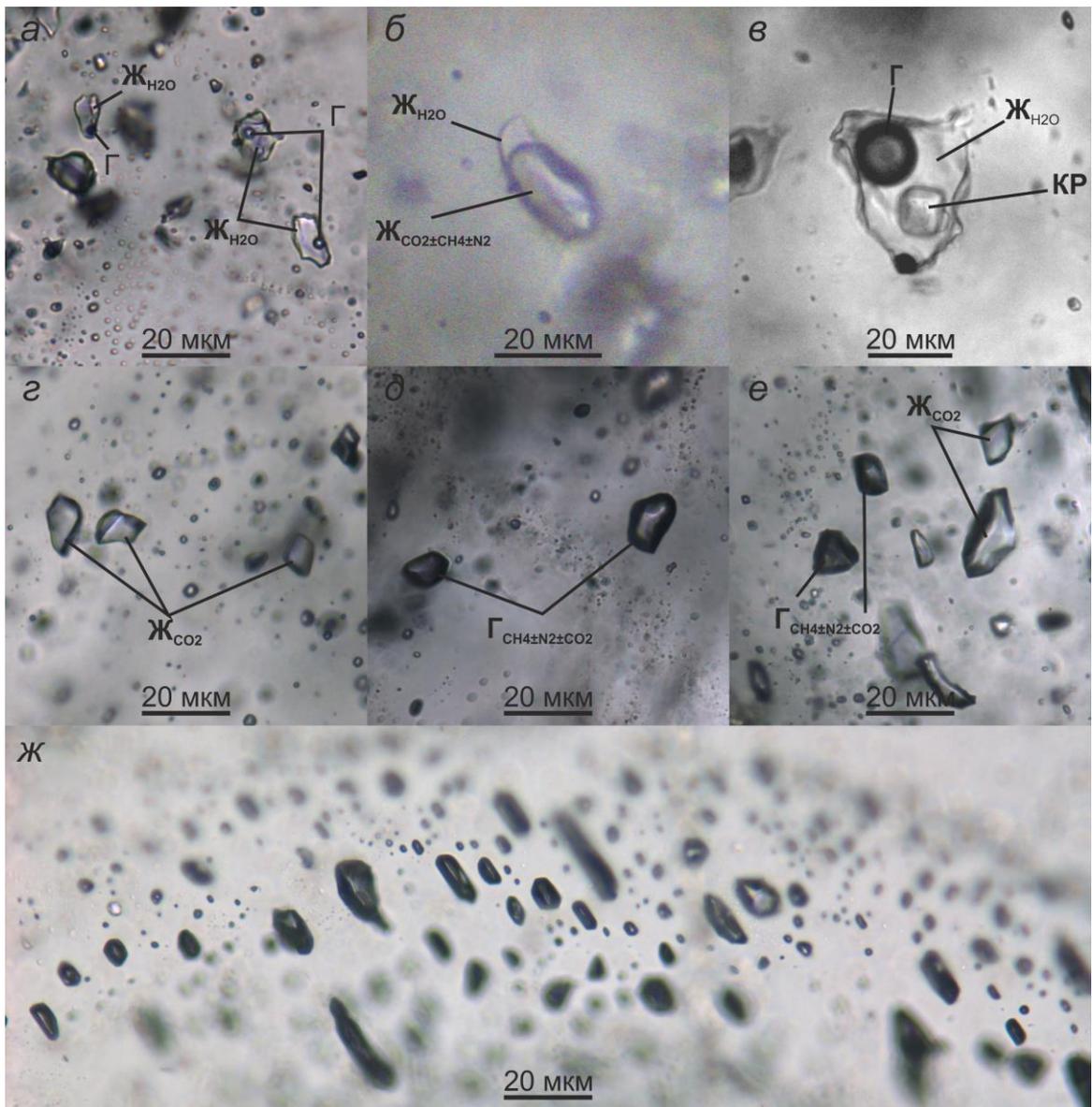


Рисунок 5.1 – Флюидные включения в кварце Олимпиадинского месторождения (Ж – жидкость, Γ – газ, КР – кристалл): а – газожидкие включения; б – жидкие включения с углекислотой; в – трехфазные включения с кристалликом соли; г–е – высокоплотные жидкие и газовые углекислотно-метан-азотные включения; ж – распределение газовых углекислотно-метан-азотных включений в кварце

Ранний незолотоносный кварц характеризуется наличием мелких (5–10 мкм) ФВ состава $\text{Ж}_{\text{H}_2\text{O}} + \Gamma$ и $\text{Ж}_{\text{H}_2\text{O}} + \text{Ж}_{\text{CO}_2} + \Gamma$ (рисунок 5.1). Подобные включения равномерно распределены по зернам кварца либо группируются в обособления, состоящие из 5–10 индивидов. Поскольку эти ФВ не приурочены к залеченным трещинам, их можно классифицировать как первичные либо первично-вторичные. В раннем кварце также отмечены вторичные включения двух типов. Первые представлены газовой-жидкими ФВ с преобладанием жидкой (H_2O) фазы. Подобные включения залечивают секущие трещины в кварце, который, как правило, имеет волнистое погасание. Второй тип включений представлен существенно газовыми либо плотными жидкими углекислотно-метан-азотными, также приуроченными к трещинам в кварце (рисунок 5.1, *ж*). Подобные включения чаще всего имеют удлиненную форму вакуолей (иногда приобретающую форму отрицательных кристаллов) и существенно большие размеры (до 20–40 мкм).

В раннем рудном кварце (золото-мышьяковистая ассоциация) диагностированы газовой-жидкие ФВ с различным соотношением фаз. В этом кварце наряду и совместно с газовой-жидкими включениями отмечаются высокоплотные включения с углекислотой, метаном и азотом, не приуроченные к видимым трещинам, что указывает на сингенетичность образования этих видов ФВ. Вторичные существенно газовые включения в раннем рудном кварце отмечаются в многочисленных пересекающихся между собой залеченных трещинах, здесь подобные ФВ приобретают существенные размеры (до 40 мкм) и неправильную, амеобразную форму. Вторичные газовой-жидкие ФВ с преобладанием жидкой (H_2O) фазы схожи с таковыми в кварце первой (предрудной) генерации. Реже отмечены вторичные более мелкие (5–10 мкм) трехфазные ($\text{Ж} + \Gamma + \text{КР}$) включения, которые приурочены к залеченным трещинам, пересекающим трещины с газовыми ФВ, они обнаружены в кварце с глубин ниже 500 м.

Поздний рудный кварц (золото-сурьмяная ассоциация) отличается наличием в основном первичных газовой-жидких ($\text{Ж}_{\text{H}_2\text{O}} + \Gamma$) включений с преобладанием жидкой фазы. Реже совместно с ними отмечаются включения с углекислотой, которые также являются первичными. Наряду с этими включениями встречаются и вторичные, заполненные смесью CH_4 , N_2 , CO_2 в разных пропорциях. Эти вторичные включения, видимо, отвечают флюиду, непосредственно сформировавшему минералы сурьмы. Ассоциации кварца этой стадии и сурьмяных сульфидов носят характер рудных брекчий, где катаклазированный кварц (этой, а также более ранних стадий) цементируется выделениями стибнит-бертьерита, также наблюдаются массивные сливные агрегаты сурьмяных минералов с включениями обломков кварца.

В пострудных кварц-карбонатных прожилках отмечены только газовой-жидкие ($\text{Ж}_{\text{H}_2\text{O}} + \Gamma$) включения с существенным преобладанием жидкой фазы над газовой и размером до 5–10 мкм.

Углеродистые включения в кварце. В кварце золотоносных ассоциаций иногда совместно с ФВ отмечаются непрозрачные частицы черного цвета различной морфологии (от бесформенных, амебообразных до округлых), которые, по данным Рамановской спектроскопии, представлены углеродистым веществом (УВ) (рисунок 5.2).

Рамановские спектры УВ характеризуются наличием основных пиков в областях как первого, так и второго порядка. В области первого порядка ($\sim 1\,100\text{--}1\,800\text{ см}^{-1}$) в спектрах УВ всегда присутствует острый пик *G* с максимумом при $(1\,580,27 \pm 0,33)\text{ см}^{-1}$, также на всех спектрах регистрируется широкий пик дефектов *D1* $(1\,348,08 \pm 1,32)\text{ см}^{-1}$, интенсивность его варьирует в широких пределах, однако не превышает интенсивности пика *G* (таблица 5.1). Кроме основных пиков первого порядка, в ряде образцов отмечен пик дефектов *D2* в виде паразитного горба на правом плече пика *G*. Позиция пика *D2* варьирует в пределах $1\,614,20\text{--}1\,621,57\text{ см}^{-1}$, а интенсивность и площадь незначительны. Помимо пиков УВ в области первого порядка в образцах 5С и 9С был также обнаружен двойной пик углекислоты с положением $\sim 1\,280$ и $1\,385\text{ см}^{-1}$ соответственно.

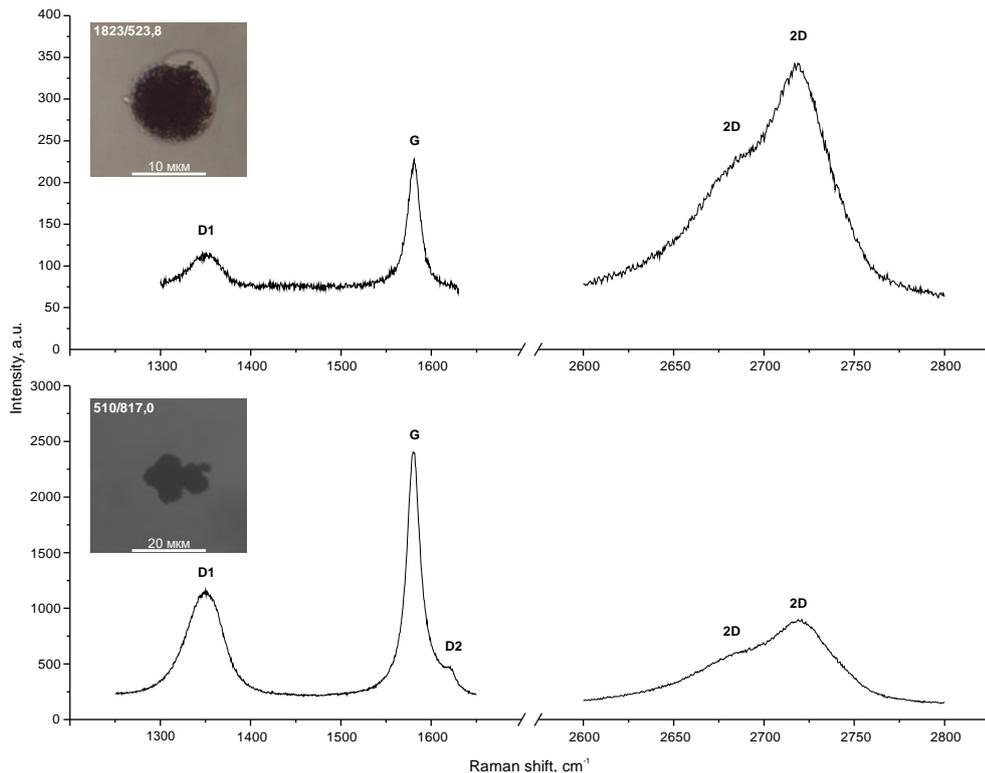


Рисунок 5.2 – Глобулярное и амебообразное углеродистое вещество в кварце месторождения и их Рамановские спектры

В области второго порядка $\sim 2\,600\text{--}2\,800\text{ см}^{-1}$ для всех изученных образцов характерно появление ассиметричного пика (дублета) *2D* с максимумами при $2\,678,50\text{--}2\,685,21$ и $2\,719,69\text{--}2\,722,11\text{ см}^{-1}$ соответственно. Соотношение интенсивностей компонентов этого пика (пиков *2D1* и *2D2*) варьирует в широких пределах.

Таблица 5.1 – Параметры Рамановских спектров УВ месторождения

Пики и их характеристики			№ обр. и лаб.								
			510/817						1823/523,8		
			1С	2С	3С	4С	5С	9С	13С	1	2
Первого порядка	G	Position	1 580,44	1 579,99	1 580,42	1 580,41	1 579,64	1 580,21	1 580,05	1 580,72	1 580,50
		FWHM	15,64	14,47	18,00	17,92	16,96	19,59	16,08	15,50	16,60
		Area	29 122,93	80 177,70	57 245,85	61 395,47	66 440,70	26 321,93	4 927,42	4 471,97	3 964,54
		Intensity	1 185,08	3 526,46	2 024,95	2 181,25	2 494,50	855,25	195,09	183,69	152,07
	D1	Position	1 347,86	1 348,51	1 348,65	1 348,97	1 346,95	1 345,29	1 347,76	1 349,53	1 349,21
		FWHM	39,49	37,17	42,88	42,13	47,84	46,78	34,47	32,09	40,37
		Area	8 810,39	32 630,33	40 993,15	65 880,91	25 554,73	26 846,30	2 273,47	1 905,40	2 644,30
		Intensity	142,02	558,84	608,54	995,58	340,05	365,34	41,99	37,80	41,70
	D2	Position	1 621,57	1 621,23	1 614,75	1 614,20	1 619,84	1 616,38	–	–	–
		FWHM	2,30	8,69	26,71	26,16	16,11	21,22	–	–	–
		Area	54,35	1 347,21	4 407,66	6 194,73	1 360,06	1 419,66	–	–	–
		Intensity	15,05	98,70	105,07	150,74	53,74	42,59	–	–	–
Второго порядка	2D1	Position	2 683,08	2 678,50	2 684,11	2 683,38	2 683,31	2 685,21	2 681,96	2 680,67	2 682,66
		FWHM	57,30	45,84	58,71	67,56	65,15	65,37	62,64	87,20	72,35
		Area	13 392,32	26 203,12	27 662,88	38 695,48	43 804,07	22 130,11	2 956,08	6 548,10	1 5017,82
		Intensity	148,80	363,91	299,98	364,65	428,01	215,51	30,04	47,81	132,15
	2D2	Position	2 721,70	2 719,69	2 721,01	2 721,29	2 721,05	2 721,62	2 720,28	2 722,11	2 720,31
		FWHM	34,96	34,03	36,72	37,78	38,05	36,31	33,66	34,58	36,32
		Area	17 419,04	52 968,80	31 977,14	37 639,12	43 395,91	12 946,65	2 947,84	3 585,69	13 207,89
		Intensity	317,18	991,01	554,38	634,23	726,09	227,01	55,75	66,02	231,48
$R1 = (D1/G)_I$			0,12	0,16	0,30	0,46	0,14	0,43	0,22	0,21	0,27
$R2 = D1/(G + D1 + D2)_A$			0,23	0,29	0,40	0,49	0,27	0,49	0,32	0,30	0,40
$(2D/G)_I$			0,27	0,28	0,27	0,29	0,29	0,27	0,29	0,36	1,52
$(2D1/2D2)_A$			0,77	0,49	0,87	1,03	1,01	1,71	1,00	1,83	1,14
$La, \text{нм}^1$			37	28	15	10	32	10	20	21	16
$T, \text{°C}^2$			538	514	463	421	519	422	501	508	463
$T, \text{°C}^3$			527	481	400	340	487	335	466	481	392

¹ $La = 4,4/R1$ – размер кристаллитов [Goers et al., 2003].² $T, \text{°C} = -445R2 + 641$ пиковая температура УВ по [Beussac et al., 2002a].³ $T, \text{°C} = 737,3 + 320,9 \cdot R1 - 1067 \cdot R2 - 80,638 \cdot R1^2$ пиковая температура УВ по [Rahl et al., 2005].

Различные морфологические типы УВ (глобулярное и амебообразное) имеют в целом сходные характеристики Рамановских спектров. Основными отличиями глобулярного УВ являются (рисунок 5.2, таблица 5.1): отсутствие пика дефектов D_2 ; превышение интенсивности пиков второго порядка $2D$ над пиком G ($(2D/G)_I = 0,36$ и $1,52$); стабильно более высокое положение пика D_1 ($\sim 1\,349,37\text{ см}^{-1}$).

Как было показано ранее [Pasteris, Wopenka, 1991; Wopenka, Pasteris, 1993; Ferrari, 2001, 2007; Ferrari, Robertson, 2001; Beyssac et al., 2002a, б, 2003; Бискэ, 2012; Филиппов, 2014; Hu et al., 2015 и др.], в спектре первого порядка высококристаллического графита присутствует только одна полоса при $1\,580\text{ см}^{-1}$ (пик G или O), в области второго порядка – асимметричный пик $2D$ (дублет) при $2\,700\text{ см}^{-1}$. Снижение степени упорядоченности УВ отражается в появлении пиков дефектов с максимумами при $1\,350$ (D_1), $1\,620$ (D_2) и $1\,500\text{ см}^{-1}$ (D_3) (D). Возникновение пика D_1 обычно связывают с наличием дефектов и гетероатомов в плоскостях ароматических колец (графеновые слои); пик D_2 появляется только в очень плохо упорядоченных УВ, при этом он сливается с пиком G с образованием одной широкой полосы при $1\,600\text{ см}^{-1}$; пик D_3 как широкий максимум в области $1\,500\text{ см}^{-1}$ обусловлен возникновением дефектов вне плоскостей ароматических колец, в частности, с появлением sp^3 атомов углерода, его также связывают с наличием аморфного углерода. Появление пика D_1 может быть также обусловлено границами зерен и кристаллитов УВ, поскольку любая граница может быть интерпретирована как дефект ароматического кольца.

Предполагается, что отношение интенсивностей пиков D и G обратно пропорционально размеру кристаллита в направлении оси a (La), поэтому используя отношение $R_1 = (D_1/G)_I$ можно вычислить средний размер кристаллитов УВ [Goers et al., 2003]. Для изученных образцов La составляет $10\text{--}37$ нм. По этому соотношению, а также соотношению площадей этих пиков можно оценить пиковые температуры образования УВ (таблица 5.1).

Основным пиком в области второго порядка является пик $2D$ (или S_1), который расщепляется на две линии в высококристаллическом графите. Это расщепление связывают с повышением трехмерного порядка, т. е. с увлечением количества графеновых слоев в направлении оси c .

Таким образом, УВ, встречающиеся во включениях в кварце месторождения, можно отнести к графиту высокой степени как двумерной, так и трехмерной упорядоченности. При этом доля внутрислоистых дефектов изменяется в довольно широких пределах. Подобные данные согласуются с исследованиями УВ на других месторождениях Енисейского кряжа (Панимба и Эльдорадо), для которых установлено присутствие графита с дефектами графеновых слоев различной степени трехмерной упорядоченности, а также с дефектами между слоями и/или

присутствием аморфного углерода (Некрасова, Сильянов, 2017). Возможные механизмы образования УВ будут рассмотрены ниже.

Состав жидкой фазы флюида. Жидкая фаза первичных и первично-вторичных флюидных включений в кварце из предрудных незолотоносных метасоматитов характеризуется присутствием хлоридов натрия, при общей солености раствора 10–16 мас. % NaCl-экв. Соленость вторичных включений этого кварца значительно ниже (3 мас. % NaCl-экв.), кроме хлоридов натрия здесь отмечены также хлориды калия (рисунок 5.3) [Гибшер и др., 2019а, б].

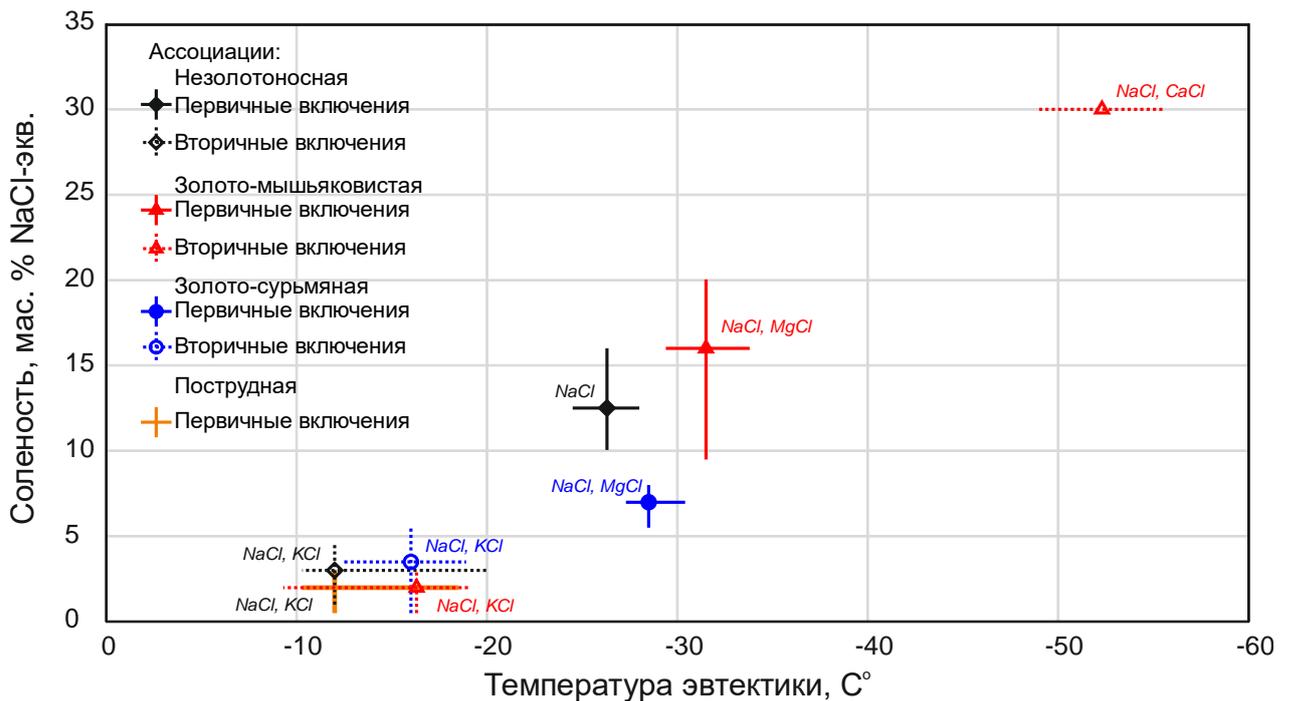


Рисунок 5.3 – Солевой состав флюидов месторождения

Соленость первичных и первично-вторичных включений в кварцах раннего рудного этапа варьирует в широких пределах (от 9,5 до 20,0 мас. % NaCl-экв.), а состав флюида определяется хлоридами магния и натрия. Вторичные трехфазные ($\text{Ж}_{\text{H}_2\text{O}} + \Gamma + \text{КР}$) включения характеризуются повышенной концентрацией солей – до 30 мас. % NaCl-экв. (рисунок 5.3). Солевой фон этих включений обуславливается присутствием хлоридов натрия и кальция. Вторичные газожидкие ($\text{Ж}_{\text{H}_2\text{O}} + \Gamma$) включения аналогичны по составу вторичным включениям в предрудном кварце (соленость 0,5–3,0 мас. % NaCl-экв., хлориды натрия и калия).

Флюид первичных и первично-вторичных включений в кварце золото-сурьмяного этапа характеризуется довольно узким интервалом солености (5,5–8,0 мас. % NaCl-экв.), с растворенными хлоридами натрия и магния. Вторичные газожидкие включения имеют низкую соленость (~3,5 мас. % NaCl-экв.), и в них присутствуют хлориды калия и натрия (рисунок 5.3).

Соленость позднего пострудного флюида, законсервированного в первичных и первично-вторичных включениях, изменяется от 0,5 до 3,0 мас. % NaCl-эquiv., с преобладанием хлоридов калия и натрия (рисунок 5.3).

Состав газовой фазы флюида. Методом Рамановской спектроскопии в газовой фазе индивидуальных флюидных включений в кварце Олимпиады определены CO_2 , CH_4 и N_2 , содержание которых варьирует в широких пределах (рисунок 5.4, таблица 5.2).

Включения в незолотоносном кварце характеризуются преобладанием в составе газовой фазы углекислоты и метана при довольно низких содержаниях молекулярного азота (рисунок 5.4). По микротермометрическим и петрографическим признакам можно предполагать тренд смены CO_2 на CH_4 в составе газовой фазы от первичных ко вторичным включениям. Отношение CO_2/CH_4 в этих включениях изменяется от 0,02 до 14,08 (среднее 1,71).

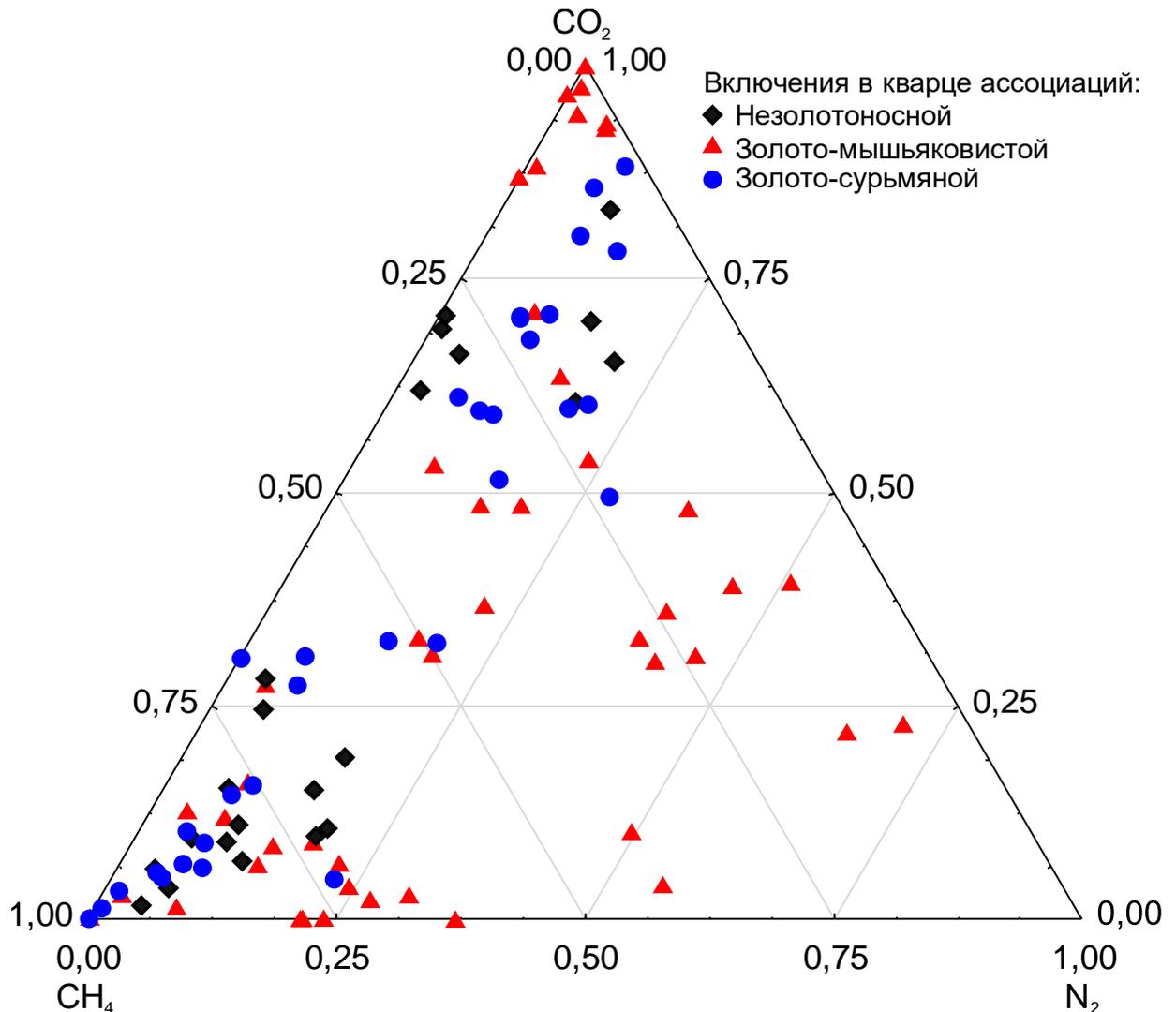


Рисунок 5.4 – Состав газовой фазы индивидуальных флюидных включений в кварце разновозрастных ассоциаций

Таблица 5.2 – Состав газовой фазы индивидуальных флюидных включений

№ обр.	Содержание, мол. %			CO ₂ /CH ₄	№ обр.	Содержание, мол. %			CO ₂ /CH ₄
	CO ₂	CH ₄	N ₂			CO ₂	CH ₄	N ₂	
<i>Незолотоносная ассоциация</i>									
183/216,5	70,0	14,5	15,5	4,83	1823/601,8	100,0	0,0	0,0	0,00
	65,4	14,3	20,3	4,57		94,5	3,5	2,1	27,23
	83,1	5,9	11,0	14,08		97,6	1,6	0,8	59,88
	15,3	78,3	6,4	0,20		92,71	1,57	5,72	59,05
	9,4	85,0	5,6	0,11		0,00	78,43	21,57	0,00
	15,2	69,7	15,1	0,22		93,16	1,26	5,58	73,94
	9,1	81,6	9,3	0,11		86,90	13,10	0,00	6,63
505/58	60,7	20,7	18,6	2,93	96,54	3,46	0,00	27,90	
	3,6	90,1	6,3	0,04	88,40	10,70	0,90	8,26	
	1,7	93,8	4,5	0,02	63,50	20,80	15,70	3,05	
510/817	62,0	35,5	2,5	1,75	71,30	19,40	9,30	3,68	
	66,3	29,6	4,1	2,24	53,10	38,70	8,20	1,37	
	69,1	30,0	0,9	2,30	6,50	71,50	22,00	0,09	
	70,8	28,7	0,5	2,47	2,70	66,50	30,80	0,04	
	9,6	72,4	18,0	0,13	0,00	76,40	23,60	0,00	
	10,6	70,8	18,7	0,15	0,00	78,70	21,30	0,00	
	6,7	81,3	12,0	0,08	<i>Золото-сурьмяная ассоциация</i>				
1823/548	5,9	90,5	3,6	0,07	68,0	21,7	10,3	3,13	
	19,0	64,8	16,2	0,29	59,6	31,0	9,4	1,92	
	24,6	70,1	5,3	0,35	1,3	98,2	0,5	0,01	
	11,0	79,4	9,6	0,14	3,3	95,5	1,2	0,03	
503/4,5	33,0	50,3	16,7	0,66	0,0	100,0	0,0	0,00	
	48,4	36,3	15,3	1,33	0,0	100,0	0,0	0,00	
	53,8	22,7	23,5	2,37	32,4	48,8	18,8	0,66	
	8,5	77,1	14,4	0,11	70,4	21,5	8,1	3,28	
	16,0	75,9	8,1	0,21	27,5	65,4	7,1	0,42	
	11,9	80,3	7,8	0,15	30,8	63,0	6,2	0,49	
	3,9	71,8	24,3	0,05	0,0	100,0	0,0	0,00	
	6,4	79,8	13,8	0,08	30,5	69,5	0,0	0,44	
504/94,05	30,9	23,5	45,6	1,31	0,0	100,0	0,0	0,00	
	48,1	15,6	36,3	3,08	0,0	100,0	0,0	0,00	
	39,4	9,6	51,0	4,10	32,6	53,6	13,8	0,61	
	23,1	6,4	70,5	3,61	49,6	22,9	27,6	2,17	
	39,0	15,7	45,3	2,48	0,0	100,0	0,0	0,00	
	21,8	12,8	65,4	1,70	0,0	100,0	0,0	0,00	
503/303	10,3	40,1	49,6	0,26	32,6	53,6	13,8	0,61	
	27,6	68,5	3,9	0,40	49,6	22,9	27,6	2,17	
	31,0	50,0	19,0	0,62	0,0	100,0	0,0	0,00	
	0,0	100,0	0,0	0,00	0,0	100,0	0,0	0,00	
	2,9	95,3	1,8	0,03	15,7	75,8	8,5	0,21	
510/718,5	36,8	41,7	21,5	0,88	0,0	100,0	0,0	0,00	
	48,5	32,2	19,3	1,51	59,3	29,8	10,9	1,99	
	0,0	100,0	0,0	0,00	70,8	21,3	7,9	3,32	
	9,1	72,8	18,1	0,13	60,4	19,5	20,1	3,10	
	1,3	90,6	8,1	0,01	10,4	85,0	4,6	0,12	
	33,0	28,0	39,0	1,18	6,5	87,4	6,1	0,07	
1823/601,8	36,0	23,7	40,3	1,52	4,8	90,3	4,9	0,05	
	30,3	27,8	41,9	1,09	71,0	18,2	10,8	3,90	
	4,1	40,1	55,8	0,10	78,3	7,7	14,0	10,17	
	2,3	70,5	27,2	0,03	80,3	10,5	9,2	7,65	
	0,0	63,0	37,0	0,00	85,8	6,3	7,9	13,62	
					14,6	78,5	6,9	0,19	
				9,0	83,9	7,1	0,11		
				88,4	1,9	9,7	46,53		
				59,9	21,8	18,3	2,75		
				61,4	32,1	6,5	1,91		
				51,7	32,9	15,4	1,57		
				5,6	90,6	3,8	0,06		
				6,1	85,7	8,2	0,07		
				4,8	73,0	22,2	0,07		
				0,0	100,0	0,0	0,00		

Во включениях в кварце поздних золото-сурьмяных ассоциаций прослеживается подобный тренд составов газовой фазы ФВ с преобладанием углекислоты и метана (рисунок 5.4). Как и для включений в раннем кварце предполагается, что первичные включения несут более углекислый флюид, а во вторичных включениях сосредоточен более восстановленный с преобладанием метана. Отношение CO_2/CH_4 здесь варьирует в больших пределах (0,00–46,53, среднее 2,91).

Иным составом характеризуются флюиды во включениях в кварце золото-мышьяковистых ассоциаций. Для газовой фазы этих флюидов отмечается наибольший разброс содержаний CO_2 , CH_4 , N_2 при общем тренде преобладания молекулярного азота и углекислоты. Для первичных включений в этом кварце предполагаются повышенные содержания углекислоты и азота, в то время как во вторичных включениях законсервирован флюид с преобладанием азота и метана (рисунок 5.4). Отношение углекислоты к метану во включениях варьирует в максимальных пределах (0,00–73,94, среднее 6,39).

Методом газовой хромато-масс-спектрометрии (GC/MS) во флюидных включениях в кварце и сульфидах (арсенопирит, стибнит) определены H_2O , CO_2 , широкий спектр углеводородных соединений и их производных, включая алифатические (алканы и алкены), циклические (циклоалканы, циклоалкены, арены, полициклические ароматические углеводороды – ПАУ), кислородсодержащие (спирты, эфиры, альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты, диоксаны, фураны) углеводороды, а также азот- и серосодержащие соединения. В таблице 5.3 приведен компонентный состав наиболее показательных образцов, а на рисунке 5.5 – составы всех изученных образцов по авторским материалам [Гибшер и др., 2019а, б].

Общее количество соединений во флюидных включениях незолотоносных ассоциаций достигает 138, золото-мышьяковистых – 179, а в золото-сурьмяных – 199. Флюиды включений в минералах незолотоносной ассоциации обогащены CO_2 , при подчиненных количествах углеводородов, а также S- и N-содержащих соединений и воды. Во флюиде золото-мышьяковистого парагенезиса преобладают углеводороды, S- и N-содержащие соединения, при подчиненном количестве CO_2 . Во включениях в минералах золото-сурьмяной ассоциации законсервирован существенно водно-углекислотный флюид с пониженным содержанием углеводородов, а также S- и N-содержащих соединений.

Также стоит отметить, что в составе флюидов в минералах золото-мышьяковистых ассоциаций определены галогенсодержащие углеводороды (1-фторбутан, 1-хлорбутан, 1,1-дихлор-1-фторэтан), доля которых почти на порядок выше, чем во флюидах незолотоносных и золото-сурьмяных ассоциаций. Среди карбоновых кислот преобладает уксусная кислота, содержание которой в незолотоносных флюидах составляет 5,0–36,5 %, в золото-мышьяковистых – 10,4–75,5 %, а в золото-сурьмяных – 3,6–27,7 %.

Таблица 5.3 – Состав (отн. %) и количество (в скобках) летучих компонентов, выделившихся при механическом вскрытии флюидных включений в минералах месторождения (по данным газовой хромато-масс-спектрометрии)

Компонент	Минеральные ассоциации							
	Незолотоносная		Золото-мышьяковистая			Золото-сурьмяная		
	Qz-I	Qz-I	Qz-II	Ars-I	Ars-II	Qz-III	Stb	Cal
	183/216,5	1823/548	504/94,05	504/293,8	503/39	OC-3-1		
<i>Алифатические углеводороды</i>								
Парафины (алканы)	5,11(22)	3,98(20)	8,53(21)	12,93(20)	7,52(17)	3,77(19)	11,96(19)	3,60(17)
Олефины (алкены)	0,92(14)	3,75(13)	0,79(12)	4,814(19)	5,62(21)	0,55(23)	0,39(22)	0,33(22)
<i>Циклические углеводороды</i>								
Циклоалканы, циклоалкены, арены, ПАУ	0,78(17)	4,47(13)	0,68(14)	2,68(21)	4,26(19)	0,17(24)	0,83(28)	0,29(27)
<i>Кислородсодержащие углеводороды</i>								
Эфиры (простые и сложные), спирты	0,43(9)	3,57(9)	0,83(12)	2,00(12)	5,80(11)	0,392(19)	0,68(19)	0,44(17)
Альдегиды	1,31(17)	7,88(21)	1,37(20)	9,62(21)	17,93(21)	0,94(21)	0,92(22)	0,77(22)
Кетоны	0,81(13)	3,14(14)	0,53(15)	4,58(15)	6,31(14)	0,40(20)	0,34(14)	0,31(21)
Карбоновые кислоты	1,84(9)	0,55(5)	0,80(7)	18,87(14)	15,71(14)	1,76(14)	1,00(14)	0,09(14)
<i>Гетероциклические соединения</i>								
Диоксаны, фураны	0,16(7)	0,20(11)	0,04(8)	0,42(14)	0,87(13)	0,03(15)	0,15(15)	0,04(14)
<i>Азотсодержащие соединения</i>								
Азот, аммиак, нитрилы	18,35(10)	6,34(15)	36,18(12)	7,89(18)	14,03(18)	3,01(21)	2,35(18)	14,28(19)
<i>Серосодержащие соединения</i>								
H ₂ S, SO ₂ , CS ₂ , COS, тиофены	0,70(10)	2,67(15)	0,63(12)	2,63(23)	5,52(18)	0,20(20)	1,76(23)	0,17(24)
<i>Неорганические соединения</i>								
CO ₂	50,45	61,22	49,23	19,80	9,35	48,81	14,43	35,38
H ₂ O	19,05	2,17	0,36	13,71	7,04	39,97	65,17	44,28
Общее количество компонентов	130	138	135	179	168	198	196	199
Отношения:								
Алканы/алкены	5,2	1,1	10,8	2,7	1,3	6,9	30,9	11,0
CO ₂ /(CO ₂ + H ₂ O)	0,7	0,9	0,9	0,6	0,6	0,6	0,2	0,4

Примечание: Qz – кварц, Ars – арсенопирит, Stb – стибнит, Cal – кальцит.

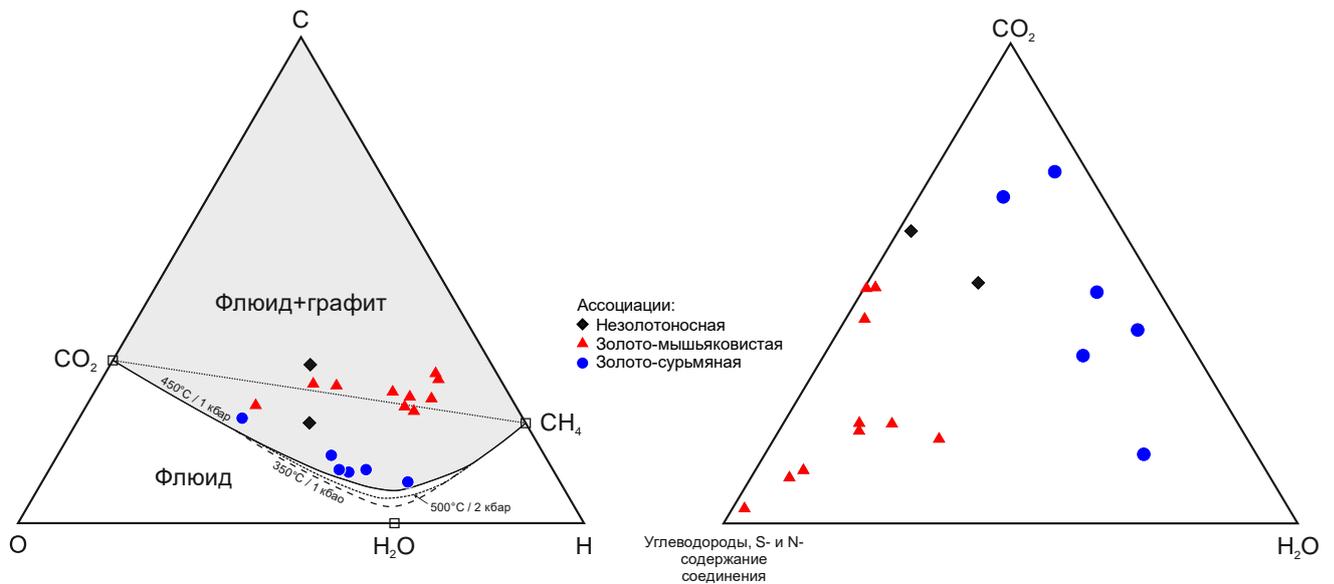


Рисунок 5.5. Состав газовой фазы флюидных включений в минералах месторождения по данным GC/MS [Гибшер и др., 2019б с дополнениями]. COH-диаграмма по [Martz et al., 2017]

Стоит отметить, что во флюидных включениях в арсенопирите золото-мышьяковистой ассоциации по сравнению с включениями в сосуществующем кварце преобладают почти все группы соединений (алифатические, циклические, кислородсодержащие углеводороды, гетероциклические соединения, серосодержащие соединения, а также вода), за исключением азотсодержащих соединений, содержание которых не столь дифференцировано. В антимоните по сравнению с сосуществующими кварцем и карбонатами преобладают только алканы, серосодержащие соединения и вода.

Состав рудного флюида на COH-диаграмме попадает в поле устойчивости флюид – графит, что может указывать на возможность образования графита (УВ) непосредственно из флюида. Формирование самородного углерода из флюида в системе COH продемонстрировано экспериментально [Esarte et al., 2009; Иванова и др., 2016] и показано в природных образцах [Pasteris, Chou, 1998; Chinnasamy, Mishra, 2017]. Как было отмечено выше, в кварце месторождения неоднократно наблюдались включения УВ с температурой образования, допускающей их отложение из флюида. Кроме того, были обнаружены сложные сростания стибнита и УВ, что позволяет предположить совместное их отложение (рисунок 5.6).

Флюид сурьмяной ассоциации находится ближе всего к границе, разделяющей поле стабильности графита с флюидом (см. рисунок 5.5). Вероятно, подобный состав раствора при вариации *P**T**X*-параметров был способен формировать самородный углерод совместно со стибнитом.

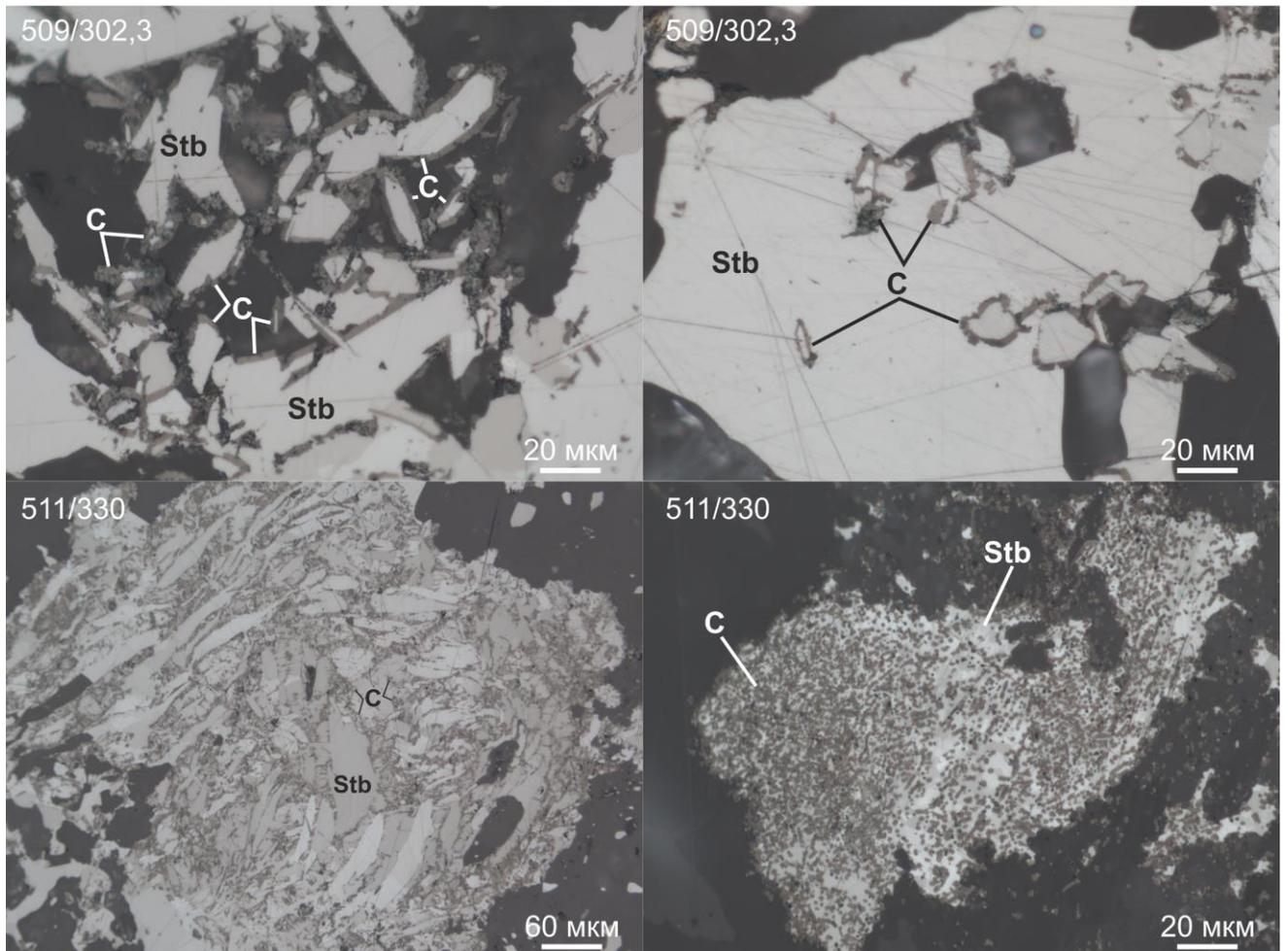


Рисунок 5.6 – Взаимоотношения стибнита (Stb) и УВ (C)

Ранее Ж. Джедвабом и Ж. Булеге показано, что сурьмяные минералы могут выступать в роли катализаторов осаждения УВ из раствора [Jedwab, Boulegue, 1984]. Таким образом, можно предположить образование УВ не только посредством метаморфизма органического вещества, но и путем восстановления из флюида.

Содержание элементов-примесей. Содержания примесных элементов во флюидных включениях определены методом LA-ICP-MS А. С. Борисенко и коллегами (ИГМ СО РАН, Новосибирск). В таблице 5.4 приведены содержания элементов-примесей в индивидуальных ФВ различного состава.

Количество серы в газовых включениях разновозрастных стадий находится примерно на одном уровне (0,79–1,01–0,72 ppm). Характерно незначительное понижение доли серы во флюиде сурьмяной стадии, что указывает на уменьшение ее фугитивности на поздних стадиях минералообразования. Содержание серы в существенно водных флюидах на несколько порядков выше таковых в газовых (91,00–160,00 ppm) и проявляет тренд уменьшения от ранних стадий к поздним.

Таблица 5.4 – Содержание элементов-примесей в индивидуальных включениях, ppm

Элемент	Газовые включения			Существенно водные включения		
				Двухфазные		Вторичные многофазные
	Ars-I (n = 3)	Ars-II (n = 4)	Stb-Ber (n = 15)	Ars-I (n = 1)	Ars-II (n = 4)	Stb-Ber (n = 5)
Rb	0,05	1,41	0,64	4 548,00	1 319,50	1 521,20
Sr	0,06	0,05	0,48	3 695,00	1 523,75	7 057,00
S	0,79	1,01	0,72	160,00	143,00	91,00
As	133,10	503,62	7,21	12,00	1 285,00	670,20
Sb	3,17	6,90	288,76	1 587,00	4 692,00	3 623,00
Au	1,12	0,11	0,04	0,00	0,00	7,80
Hg	1,90	0,16	0,42	28,00	0,00	7,00
Bi	0,00	0,04	0,05	0,00	0,00	12,80
Ni	1,02	8,46	3,94	810,00	91,25	334,60
Cu	0,55	0,43	0,43	0,00	279,75	427,00
Pb	0,27	0,07	0,52	90,00	34,75	1 233,20

Примечание: Ars-I – кварц с ранним арсенопиритом; Ars-II – кварц с перекристаллизованным арсенопиритом; Stb-Ber – кварц с сурьмяной минерализацией.

Содержание мышьяка в газовых флюидах значительно выше (7,21–503,62 ppm) и проявляет тренд к увеличению во флюидах, связанных с перекристаллизованным арсенопиритом, и резкому снижению во флюидах сурьмяных парагенезисов. Существенно водные флюиды концентрируют мышьяк в больших количествах, однако характер накопления согласуется с данными по газовым включениям. В целом поведение серы и мышьяка связано обратной зависимостью и отражает снижение парциального давления серы в направлении от ранних к поздним стадиям. Мышьяк проявляет обратный тренд, отличающийся закономерным возрастанием его количества от флюидов раннего арсенопирита к флюидам перекристаллизованного, что отлично согласуется с минералогическими данными по составу зональных кристаллов арсенопирита (см. главы 3, 4).

Концентрации сурьмы увеличиваются от ранних к поздним стадиям. По аналогии с серой и мышьяком, сурьма концентрируется в существенно водных включениях (флюидах) примерно на 2–3 порядка выше. Распределение ртути неоднородно и показывает закономерность концентрирования на высоком уровне во флюидах, связанных с ранним арсенопиритом, и на меньшем – с сурьмяными парагенезисами. В это же время флюид, ассоциирующий с перекристаллизованным арсенопиритом, практически свободен от ртути. По аналогии с рассмотренными выше элементами, ртуть концентрируется в больших количествах в существенно водных включениях.

Содержание висмута во флюидах, связанных с мышьяковистой минерализацией, незначительно (таблица 5.4), а в поздних флюидах возрастает, особенно в существенно водных, что согласуется с данными по распределению элементов-примесей в сульфидах месторождения (см. главу 3). Распределение Pb, Cu, Ni крайне неоднородно и не проявляет отчетливых тенденций.

Характер распределения золота в газовых и существенно водных флюидах различен. В газовых включениях наблюдается тенденция снижения содержания благородного металла от ранних к поздним ассоциациям, при этом золото содержится во флюиде на уровне 0,04–1,12 ppm. В существенно водных включениях значимые концентрации золота обнаружены только во вторичных многофазных включениях, связанных с сурьмяной минерализацией. Содержание золота здесь примерно на порядок выше, по сравнению с газовыми включениями, и составляет 7,8 ppm.

Рубидий и стронций распределены неоднородно. При общей тенденции к концентрированию в существенно водных включениях, отмечается как преобладание рубидия, так и стронция (таблица 5.4).

Химическое состояние рудных элементов во флюиде. Н. Н. Баранова с соавторами, на основании данных о концентрации золота во флюидных включениях в условиях пирит-пирротинового буфера при pH 5,5–6,0 предполагают существование золота в виде бигидросульфидного комплекса $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ [Баранова и др., 1997]. Г. А. Пальянова на основе термодинамических расчетов и анализа большого количества литературных данных показала, что образование самородного золота на месторождениях золото-мышьяковистого (Олимпиада) и золото-сурьмяного (Удережское) типов может происходить при эволюции флюида от щелочного разной солености умеренно-высокой (200–500 °C) температуры с преобладанием бигидросульфидных комплексов $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ и $\text{Ag}(\text{HS})_2^-$ на ранних стадиях до слабокислого близнеутрального среднесоленого умеренно-высокой (200–400 °C) температуры с хлоридными комплексами серебра (AgCl_2^-) и бигидросульфидными комплексами золота ($\text{Au}(\text{HS})_2^-$) – на поздних [Pal'yanova, 2008].

In situ исследования состояния золота в обогащенных серой гидротермальных растворах, выполненные с использованием спектроскопии рентгеновского поглощения, а также квантово-химических расчетов, подтверждают приведенные выше данные [Pokrovski et al., 2009a, б]. В работе показано, что комплекс $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ является доминирующим в нейтральных до основных растворах ($5,5 \leq \text{pH} \leq 8,5$; $\text{H}_2\text{O} + \text{S} + \text{NaOH}$) в широком диапазоне концентраций серы ($0,2 < \Sigma\text{S} < 3,6$ моль/кг). Спектроскопическое исследование позволило также установить структуру соединений, в которой два атома серы линейно окружают атом золота на расстоянии $\sim 2,29 \text{ \AA}$. В кислых условиях ($1,5 \leq \text{pH} \leq 5,0$; $\text{H}_2\text{O} + \text{S} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$) локальное окружение золота аналогично нейтральным растворам. Результаты исследований позволяют предположить образование частиц, состоящих из линейных фрагментов S–Au–S (нейтральный комплекс $[\text{H}_2\text{S}–\text{Au}–\text{SH}]$), которые могут объяснять повышенную растворимость золота в кислых жидких и газовых средах с повышенной концентрацией $\text{H}_2\text{S} > 0,1–0,2$ моль/кг. Наличие многочисленных

комплексов серы не исключает их связи с Au^{I} в виде соединений $\text{AuHS}(\text{SO}_2)^0$, $\text{Au}(\text{HS}_2\text{O}_3)^{-2}$, $\text{Au}(\text{HS}_n)^{-2}$. При этом $\text{Au}^{\text{I}}\text{Cl}_2^-$ является доминирующим комплексом в кислых гидротермальных флюидах с высоким содержанием хлора при широком диапазоне *PT*-параметров [Pokrovski et al., 2009].

Более поздние исследования состояния золота в гидротермальных флюидах при различных окислительно-восстановительных условиях, проведенные А. Л. Тригубом с соавторами, установили, что независимо от redox-потенциала среды и *PT*-условий (350–450 °С, 500 бар) в первой координационной сфере растворенного золота находятся два атома серы на расстоянии ~2,29 Å, как это было показано в прошлых исследованиях Г. С. Покровского. Полученные авторами данные соответствуют модели образования $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ в нейтральных до слабокислых растворах и AuHS^0 в кислых. Тем не менее авторы не исключают возможность комплексообразования золота с S^{4+} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, S^{3-} , S_nS^{2-} и HS_nS^- [Trigub et al., 2017].

Согласно Г. С. Покровскому и соавторам, H_3AsO_3^0 является наиболее стабильным комплексом в низкотемпературном (20–300 °С) гидротермальном флюиде в широком диапазоне рН (0–8) при концентрации мышьяка ~1 моль. При более высоких концентрациях ($\text{As} \geq 1-2$ моль) происходит формирование водных поли-As комплексов [Pokrovski et al., 1996, 1999, 2002]. Более поздние исследования комплексообразования мышьяка в газовой фазе показали, что гидроксидный комплекс $\text{As}(\text{OH})_{3(\text{gas})}$ преобладает в водных и газовых фазах в системе $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}\pm\text{HCl}\pm\text{H}_2\text{S}$ в широком диапазоне температур (от 25 до 500 °С) и плотностей жидкости (от 1,10 до 0,05 г/см³) [Pokrovski et al., 2002].

Поведение сурьмы в гидротермальных растворах при температурах до 450 °С и давлении до 600 бар, было изучено Г. С. Покровским с коллегами [Pokrovski et al., 2006, 2008]. При умеренных температурах (около 300 °С) и $\text{pH} \leq 3$ сурьма присутствует в растворе в виде комплексов $\text{Sb}(\text{OH})_{3-n}\text{Cl}_n$ ($1 \leq n \leq 3$); при более высоких значениях рН в сопоставимых количествах содержатся $\text{Sb}(\text{OH})_3$ и $\text{Sb}(\text{OH})_3\text{Cl}^-$. При более высоких температурах комплекс $\text{Sb}(\text{OH})_2\text{Cl}^0$ стабилен при $\text{pH} \leq 4$ и заменяется на $\text{Sb}(\text{OH})_3$ и $\text{Sb}(\text{OH})_3\text{Cl}^-$ в слабокислых до нейтральных растворах. При низких температурах (<200 °С) в нейтральных до основных растворах, содержащих >0,001–0,010 моль/кг S, предполагается преобладание сульфидных комплексов сурьмы. Более ранние исследования, однако, предполагали присутствие сурьмы при средних значениях рН в виде комплекса HSb_2S_4^- , а при более низких рН – в виде $\text{Sb}_2\text{S}_2(\text{OH})_2^0$ [Williams-Jones, Normand, 1997].

Исследования структурной химии висмута в гидротермальных растворах, выполненные Б. Туфом с соавторами, показывают, что элемент транспортируется преимущественно в виде нейтрального гидроксидного комплекса $\text{Bi}(\text{OH})_{3(\text{aq})}$ в широком диапазоне температур, давлений и составов флюида [Tooth et al., 2013].

Известно, что в гидротермальных системах наравне с жидкой присутствует газовая фаза, которая может быть самостоятельным флюидом либо отделяться из раствора при его кипении и дегазации. Перераспределение металлов между жидкостью и газом в таких условиях было изучено Г. С. Покровским, который показал, что в кислых условиях в присутствии ~1 мас. % S летучесть золота увеличивается в 10–100 раз, при этом максимальные значения $K_m = M_{\text{vapor}}/M_{\text{liquid}}$ достигаются при 450 °С [Pokrovski et al., 2008]. В нейтральных и основных растворах в присутствии серы значения K_m золота только в 3–5 раз выше, чем в системе без серы.

В системе NaCl–H₂O в отсутствие серы летучесть As(OH)₃ увеличивается с повышением температуры при том же соотношении плотности газ – жидкость. Появление лигандов H₂S и SO₂ оказывает слабое влияние на летучесть мышьяка при температурах 350–500 °С [Pokrovski et al., 2008]. Перераспределение сурьмы в газовую фазу в системе с серой примерно на порядок выше, чем без нее, а увеличение доли сурьмы в газовой фазе в кислых системах, богатых хлором, может быть связано с образованием летучих гидроксо-хлоридных комплексов Sb(OH)₂Cl⁰. По данным [Pokrovski et al., 2008], увеличение доли металлов в газовой фазе в присутствии серы может быть связано с образованием их комплексов с основными летучими сернистыми лигандами H₂S и SO₂ (особенно в кислых условиях).

5.2 Температура и давление минералообразования

Температура и давление флюида оценены на основании микротермометрических исследований ФВ и геотермометрии по основным сульфидным минералам месторождения (арсенопирит, пирротин), а также УВ.

Температура флюида. Температура гомогенизации первичных и первично-вторичных включений в предрудном кварце варьирует в пределах 220–325 °С, при гомогенизации в жидкую фазу (таблица 5.5). Вторичные газовой-жидкие включения в этом кварце законсервированы в температурном интервале 140–190 °С. Кварц золото-мышьяковистых ассоциаций образован при минимальных температурах 260–470 °С, полученных на основании гомогенизации первичных и первично-вторичных ФВ. Вторичные газовой-жидкие включения раннего рудного этапа характеризуются температурами консервации в пределах 150–210 °С, а трехфазные с кристалликом соли – 260–240 °С (таблица 5.5).

Таблица 5.5 – Обобщенные результаты микротермометрических исследований ФВ в кварце месторождения

Генерация включений ¹	Т общей гомогенизации, °С ²	Вид гомогенизации ³	Т растворения кристаллика, °С	Т эвтектики, °С	Т плавления льда, °С	Соленость мас. % NaCl-экв.	Т плавления CO ₂ ±CH ₄ ±N ₂ , °С	Т част. гом. CO ₂ ±CH ₄ ±N ₂ , °С	Вид гомогенизации ³	Давление, кбар
<i>Незолотоносная кварц-слюдисто-сульфидная ассоциация</i>										
П, ПВ	$\frac{220-325}{290}$ (92)	Ж	–	$\frac{-24,5...-28,0}{-26,3}$ (40)	$\frac{-6,3...-11,0}{-8,0}$ (35)	$\frac{10,0-16,0}{12,5}$	–57,0...–59,3	–4,2...–8,5	Г, Ж	0,6–2,2
В-б	–	–	–	–	–	–	–58,4...–69,1	–8,5...–140,0	Ж, Г	
В-г	$\frac{140-190}{150}$ (23)	Ж	–	$\frac{-10,3...-20,0}{-12,0}$ (15)	$\frac{-0,5...-2,0}{-1,5}$ (15)	$\frac{1,0-4,5}{3,0}$	–	–	–	
<i>Золото-мышьяковистая ассоциация</i>										
П, ПВ	$\frac{260-470}{350}$ (125)	Ж, Г, Г-Ж	–	$\frac{-29,4...-33,8}{-31,5}$ (30)	$\frac{-5,4...-17,0}{-11,0}$ (25)	$\frac{9,5-20,0}{16}$	–56,9...–71,0	–0,5...–122,5	Г, Ж	1,1–2,5
В-б	–	–	–	–	–	–	–70,3...–81,0	–20,3...–113,0	Г, Ж	
В-в	$\frac{160-240}{180}$ (17)	Ж	$\frac{150-230}{175}$ (15)	$\frac{-49,0...-55,6}{-52,3}$ (10)	$\frac{-8,0...-14,5}{-10,3}$ (10)	>30,0	–	–	–	
В-г	$\frac{150-210}{180}$ (29)	Ж	–	$\frac{-9,3...-19,0}{-16,3}$ (15)	$\frac{-0,3...-1,5}{-1,0}$ (13)	$\frac{0,5-3,0}{2,0}$	–	–	–	
<i>Золото-сурьмяная ассоциация</i>										
П, ПВ	$\frac{240-300}{260}$ (89)	Ж	–	$\frac{-27,3...-30,4}{-28,5}$ (35)	$\frac{-2,8...-4,0}{-3,5}$ (30)	$\frac{5,5-8,0}{7,0}$	–59,3...–60,3	–7,3...–14,5	Ж	1,8–2,1
В-б	–	–	–	–	–	–	–58,4...–69,8	–6,5...–135,4	Г, Ж	
В-г	$\frac{120-190}{150}$ (41)	Ж	–	$\frac{-12,5...-18,9}{-16,0}$ (21)	$\frac{-0,3...-2,5}{-1,7}$ (15)	$\frac{0,5-5,5}{3,5}$	–	–	–	
<i>Кварц-кальцитовая ассоциация</i>										
П, ПВ	$\frac{110-180}{150}$ (17)	Ж	–	$\frac{-10,3...-18,5}{-12,0}$ (9)	$\frac{-0,3...-1,5}{-1,0}$ (9)	$\frac{0,5-3,0}{2,0}$	–	–	–	–

¹П – первичные, ПВ – первично-вторичные, В – вторичные (б – однофазные жидкие или газовые; в – водно-солевые с дочерним кристалликом соли; г – водно-углекислотные).

²В числителе – интервал, в знаменателе – среднее, в скобках – количество определений.

³Ж – в жидкость, Г – в газ, Г-Ж – с критическими явлениями.

Кварц золото-сурьмяных ассоциаций характеризуется более низкими температурами гомогенизации первичных и первично-вторичных включений – 240–300 °С. Вторичные газожидкие включения захватывались при температурах 120–190 °С. Поздний пострудный жильный материал кварц-кальцитовых прожилков отлагался при минимальной температуре в 110–180 °С (таблица 5.5).

Температуры образования рудных минералов были оценены для арсенопирита месторождения с использованием геотермометра, связывающего содержание мышьяка (ат. %) и температуру образования минерала для ассоциации арсенопирит + пирротин + пирит [Clark, 1960; Kretschmar, Scott, 1976; Scott, 1983; Sharp, Essene, Kelly, 1985]. Кристаллизация раннего игольчатого арсенопирита происходила в интервале 418–459 °С при фугитивности серы $10^{-6,6}$ – $10^{-5,7}$ бар. Поздние крупнозернистые арсенопириты изометричного облика кристаллизовались при температурах 352–418 °С, фугитивность серы составляла в среднем $10^{-10,0}$ бар. Температуры образования раннего пирротина месторождения оценены в 419–545 °С по уравнениям из работ [Toulmin, Barton, 1964; Lambert, Simkovich, Walker, 1998; Пальянова и др., 2019], фугитивность серы изменялась от $10^{-6,5}$ до $10^{-3,4}$ бар. Поздний пирротин характеризуется более низкими температурами образования и фугитивностью серы в системе – 345–487 °С и $10^{-8,9}$ – $10^{-4,7}$ бар соответственно.

Анализ парагенетических взаимоотношений сурьмяных минералов (а именно, наличие гудмундита, бертьерита, стибнита и самородной сурьмы), а также ранние исследования в системах Fe–Sb–S и Fe–Sb–S–O [Barton, 1971; Tatsuka, Morimoto, 1977; Seal et al., 1992; Normand, Gauthier, Jebrak, 1996; Williams-Jones, Normand, 1997] позволяют предполагать их образование в более узком температурном поле (~225–350 °С) при существенно сниженном парциальном давлении серы ($\sim 10^{-13,0}$ – $10^{-17,0}$ бар). Н. Н. Баранова с соавторами дают приблизительно такую же оценку фугитивности серы $10^{-12,0}$ – $10^{-16,0}$ бар [Баранова и др., 1997].

Температуры образования сульфидных минералов разновозрастных ассоциаций в целом согласуются с данными термометрических исследований ФВ в кварце, однако они выше таковых. Подобное можно объяснить, во-первых, тем, что температура гомогенизации ФВ в жильных минералах отражает минимальную температуру образования минерала и флюида в целом. Во-вторых, стоит иметь ввиду неоднозначность использования сульфидных геотермометров, заключающуюся в основном в сложности выделения равновесных минеральных ассоциаций для термометрии. Также для арсенопиритового термометра отмечаются нюансы, связанные с зональностью минерала и влиянием давления на содержание мышьяка [Kretschmar, Scott, 1976; Sharp, Essene, Kelly, 1985].

Пиковые температуры образования УВ, оцененные по уравнениям из работ [Beuysac et al., 2002a; Rahl et al., 2005], составили 421–538 и 335–527 °С соответственно (см. таблица 5.1). Из-за

особенностей определения данные температуры точны в пределах $\pm 30\text{--}50\text{ }^\circ\text{C}$ и показывают наивысшую температуру, достигнутую УВ. С учетом температур регионального метаморфизма, которые в пределах Восточной Олимпиады составляли $400\text{--}450\text{ }^\circ\text{C}$ (зоны серицита – хлорита и биотита), а также температур гомогенизации ФВ в кварце нельзя исключать, что часть УВ с минимальными температурами могли образоваться из рудного СОН флюида, насыщенного относительно углерода.

Давление флюида в гидротермальной системе, рассчитанное по сингенетичным включениям ($\text{Ж}_{\text{H}_2\text{O}} + \text{Г}$, $\text{Ж}_{\text{CO}_2 \pm \text{CH}_4 \pm \text{N}_2}$, $\text{Г}_{\text{CO}_2 \pm \text{CH}_4 \pm \text{N}_2}$), составило для раннего незолотоносного кварца интервал от 0,6 до 2,2 кбар. Кварц раннего рудного этапа сформировался при давлениях 1,1–2,5 кбар, а поздние сурьмяные парагенезисы – при давлениях 1,8–2,1 кбар (таблица 5.5).

5.3 Заключительные замечания

Полученные данные согласуются с опубликованными ранее результатами термобарогеохимических исследований *PTX*-состояния флюида [Прокофьев и др., 1994; Баранова и др., 1997], которые позволяют предположить формирование месторождения низко-среднесолеными флюидами (до 13 мас. % NaCl-экв.) C-H-O-N-S состава в интервале температур $\sim 100\text{--}500\text{ }^\circ\text{C}$, при этом CO_2 , CH_4 , N_2 образовывались в результате взаимодействия растворов с вмещающими породами, содержащими органическое вещество. Изотопный состав углерода суммарного флюида ($-17,3$ и $-17,4\text{ }‰$, близкий к $\delta^{13}\text{C}_{\text{орг}}$ углеродистых сланцев (от $-18,1$ до $-22,2\text{ }‰$) может косвенно подтверждать этот вывод [Кряжев, 2017]. Однако $\delta^{13}\text{C}_{\text{орг}}$ из включений с повышенным содержанием CO_2 в золотоносном кварце свидетельствует об эндогенной природе углекислоты. Таким образом, нельзя достоверно утверждать, синтезировались ли основные компоненты флюида при взаимодействии с вмещающими породами, либо были привнесены с флюидом.

Согласно полученным данным, можно предположить существование нескольких флюидов и их фазовую гетерогенность, на что также ранее обращали внимание З. Б. Афанасьева [Афанасьева и др., 1997] и С. Г. Кряжев [Кряжев, 2017].

Кроме того, текстуры руд сульфидно-кварцевого состава свидетельствуют о том, что рудные минералы формировались после отложения основной массы кварца внутри стадии, особенно для минералов сурьмяных парагенезисов. Следовательно первичные ФВ в кварце не в полной мере отражают состав и термодинамику флюида из которого отлагались рудные минералы. Напротив, такой флюид характеризуется вторичными включениями в кварце конкретной ассоциации. Наиболее достоверно охарактеризовать флюид, отложивший рудный

минерал, можно только изучив ФВ, законсервированный в нем, что и было сделано с применением метода GC/MS, однако даже в этом случае стоит обратить внимание на то, что анализируемый флюид является измененным по отношению к первичному. Подобные изменения могут идти как в сторону истощения какими-либо компонентами, которые задействовались при кристаллизации минерала, так и в сторону обогащения, допустим, при разрушении комплексов рудных элементов. Это справедливо и по отношению к ФВ в кварце.

Итак, вышеприведенные предположения (наличие нескольких гетерофазных флюидов; формирование сульфидов после отложения основной массы кварца внутри стадии; измененный характер флюида, заключенного в ФВ) были приняты за основу при формулировании следующих выводов относительно рудного флюида.

Наиболее ранний флюид на месторождении ответственен за отложение кварца незолотоносной ассоциации. Температура его варьировала в пределах 200–325 °С, в жидкой фазе с соленостью ~12,5 мас. % NaCl-экв. преобладал NaCl, а газовая фаза отвечала углекислоте при подчиненных количествах метана и воды. Обобщенные параметры данного флюида суммированы в таблице 5.6 и выделены черным.

Формирование минерализации золото-мышьяковистой ассоциации происходило, по-видимому, гетерофазным флюидом, что могло быть вызвано либо гетерогенизацией исходного флюида при вскипании, либо наличием двух различных флюидов (существенно жидкого и газового соответственно), проявившихся последовательно внутри стадии. На гетерофазный флюид указывают два типа включений, обнаруженных в кварце этой стадии, – газовой-жидких и существенно газовых. При этом вторичность существенно газовых включений позволяет предположить, что собственно сульфидная минерализация образовалась из газового флюида. Параметры флюида золото-мышьяковистой ассоциации выделены красным в таблице 5.6. Этот флюид существовал при температурах 260–470 °С (до 545 °С по данным сульфидных геотермометров), водная фаза характеризовалась повышенной соленостью (9,5–20,0 мас. % NaCl-экв.) с преобладанием хлоридов магния и натрия. Газовая его составляющая отвечала тройной системе CO₂–CH₄–N₂ при переменном содержании воды. Среди рудных компонентов как в газовой, так и в жидкой фазе преобладали As, Au, Hg, ±Bi, а фугитивность серы в среднем составляла 10^{-6,2}–10^{-5,0} бар. Повышенные содержания воды отмечены во ФВ в сульфидах (арсенопирите) и могут быть вызваны разложением доминирующего комплекса As(OH)₃ при образовании арсенопирита, а избыточный кислород мог способствовать образованию кислородсодержащих углеводородов, количество которых во ФВ в арсенопирите на два порядка выше, чем в сосуществующем кварце. С этим же флюидом связаны вторичные существенно газовые ФВ в раннем незолотоносном кварце.

Таблица 5.6 – Обобщенные параметры рудного флюида

Параметр	Стадии				
	Дорудная	Ранние сульфиды	Сульфиды полиметаллов	Поздние сульфиды (Au-Sb)	Пострудная
T, °C:					
Qz (ФВ) П, ПВ В (Ж + Г) В (Ж + Г + КР)	200–325 (290) 140–190 (150)	260–470 (350) 150–210 (180) 160–240 (180)		240–300 (260) 120–190 (150)	110–180 (150)
Ars		418–459 (439)	352–418 (385)		
Pyr		419–545 (476)	345–487 (433)		
Stb + Ber + Gud + Sb				~225–350	
УВ		421–538* (335–527)**			
P, кбар	0,6–2,2	1,1–2,5		1,8–2,1	???
Соленость, мас. % NaCl-экв.: П, ПВ В (Ж + Г) В (Ж + Г + КР)	10,0–16,0 (12,5) 1,0–4,5 (3,0)	9,5–20,0 (16,0) 0,5–3,0 (2,0) >30,0		5,5–8,0 (7,0) 0,5–5,0 (3,5)	0,5–3,0 (2,0)
Состав флюида:					
Водная фаза П, ПВ В (Ж + Г) В (Ж + Г + КР)	NaCl NaCl + KCl	NaCl + MgCl NaCl + KCl NaCl + CaCl		NaCl + MgCl NaCl + KCl	NaCl + KCl
Газовая фаза	CO ₂ (±CH ₄ ±H ₂ O)	CO ₂ –CH ₄ –N ₂ (±H ₂ O)		CO ₂ –CH ₄ –H ₂ O (±N ₂)	???
Рудные элементы		As, Au, Hg (±Bi)		Sb, Au, Hg, Bi, Pb	
Форма элементов*** рудных		Au(HS) ⁻² As(OH) ₃ Bi(OH) ₃		Au(HS) ⁻² Sb(OH) ₃ , Sb(OH) ₃ Cl ⁻ Bi(OH) ₃	
fS ₂ , бар		10 ^{-6,6} –10 ^{-3,4}	10 ^{-11,0} –10 ^{-4,7}	~10 ^{-13,0} –10 ^{-17,0}	

*Термометр [Beysac et al., 2002a].

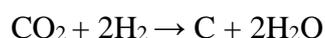
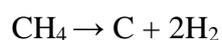
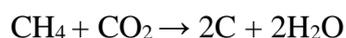
**Термометр [Rahl et al., 2005].

***Предполагаемая на основе литературных данных.

Флюид золото-сурьмяной ассоциации также представляется гетерофазным. В целом его температура несколько ниже 240–300 °С (до ~350 °С по данным парагенетических ассоциаций сурьмяных минералов), как и соленость водной фазы (~7,0 мас. % NaCl-экв.), при том же составе растворенных солей (NaCl + MgCl). Газовая фаза флюида характеризуется CO₂–CH₄–H₂O смесью с подчиненным количеством азота. Основными рудными компонентами здесь явились Sb, Au, Hg, Bi, Pb, а парциальное давление серы снизилось до 10^{-10,0}–10^{-6,1} бар. Параметры флюида выделены в таблице 5.6 синим. По аналогии с арсенопиритом, в стибните этой ассоциации отмечено повышенное содержание воды относительно сосуществующих кварца и карбоната, что можно также объяснить с позиции диссоциации основных комплексов сурьмы в растворе Sb(OH)₃ при образовании минерала. Вероятно, часть флюида этой стадии законсервировалась в виде вторичных включений в кварцах предыдущих стадий, однако достоверно разделить эти ФВ представляется довольно сложным.

Золото в этих флюидах существовало предположительно в виде бигидросульфидного комплекса Au(HS)₂⁻ и, как показано при анализе распределения «невидимого» золота, принесено преимущественно в золото-мышьяковистую стадию. С флюидами же золото-сурьмяной стадии связаны только его ремобилизация и переотложение. Стоит отметить, что повышенные содержания висмута и свинца (равно как и наличие Bi-Te минералов в ассоциации золото-сурьмяной стадии) могут являться доказательствами ремобилизации «невидимого» золота из ранних сульфидов и его переотложения в самородной форме. Было показано, что в системе Au–Bi существует эвтектика с температурой ~241 °С, что позволяет обособливаться в самостоятельную фазу расплаву Au–Bi непосредственно в гидротермальном флюиде и тем самым способствовать мобилизации и повторному отложению золота. Подобные закономерности предполагаются и для соединений со свинцом и теллуром [Tooth et al., 2013; Vikent'eva et al., 2018; Cave et al., 2019].

Состав флюида рудных стадий отвечает полю насыщения относительно углерода (см. рисунок 5.4), что совместно с наблюдаемыми сложными срастаниями стибнита и УВ (см. рисунок 5.5) предполагает отложение части углеродистого вещества непосредственно из рудного флюида по следующим реакциям [Pasteris, Chou, 1998; Chinnasamy, Mishra, 2017]:



При этом происходило обогащение водой, что характерно для флюида золото-сурьмяной ассоциации.

В кварцах всех стадий найдены включения с близкими параметрами. Эти включения первичны в минералах пострудной стадии и вторичны в минералах ранних, что указывает на их

принадлежность к единому позднему флюиду, который затронул все предыдущие ассоциации. Параметры этого флюида выделены в таблице 5.6 оранжевым. В общем виде это низкотемпературный флюид (~150–180 °С) низкой солености (0,5–5,0 мас. % NaCl-экв.), с преобладанием в жидкой фазе хлоридов натрия и калия. В газовой фазе вероятно присутствие исключительно воды. В кварцах золото-мышьяковистой ассоциации наблюдались высокосолёные (>30,0 мас. % NaCl-экв.) трехфазные включения с кристалликом соли (NaCl + CaCl). Температура этого флюида близка пострудному раствору, однако по сравнению с ним он характеризуется более высокой соленостью. Можно предположить, что эти включения также являются продуктами флюида пострудной стадии, приуроченные к существенно карбонатным породам, что обусловило их повышенную соленость и присутствие CaCl. В то же время эти включения могут быть связаны с постмагматическими растворами близлежащих гранитоидных массивов.

Повышенные концентрации углеводородов в золотоносных флюидах характерны и для других месторождений Енисейского кряжа и согласуются с представлениями об их связи с отложением и переносом комплексов золота [Томиленко, Гибшер, 2001; Рябуха и др., 2015; Гибшер и др., 2017; Гибшер и др., 2018а, б]

ГЛАВА 6. ИСТОЧНИКИ ВЕЩЕСТВА И ВОЗРАСТ МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Как было показано выше, месторождение Олимпиада характеризуется сложностью вещественного состава руд (начиная от атомарного уровня – уровня кристаллической структуры рудных минералов и заканчивая макромасштабами распределения сульфидов и золота в рудах) и геологии в целом, что неоднократно подчеркивалось многими исследователями месторождения. Тем не менее несмотря на долгую историю изучения месторождения (начиная с 1968–1974 гг.), вопросы, касающиеся генезиса месторождения (в частности источника рудного вещества и возраста оруденения), до сих пор дискуссионны.

В данной главе отражены доступные на сегодняшний день данные (литературные и авторские), характеризующие представления о генезисе месторождения. Вместе с тем, в главе обобщены полученные минералого-геохимические результаты, с целью выявить возможные источники рудного вещества.

6.1 Природа рудного вещества

В настоящее время предполагается три основные гипотезы происхождения рудного вещества месторождения. Первая базируется на предположении о первично-осадочной природе золота не только месторождения, но и региона в целом, с последующей его мобилизацией и переотложением в процессе диагенеза, метагенеза и метаморфизма [Петров, 1974, 1976]. Вторая – на магматогенно-гидротермальном рудообразовании, связанном с кислым или основным магматизмом региона [Ли, 2003]. В рамках третьей предполагается обогащение благородным металлом первичных осадков, а перераспределение полезных компонентов происходит за счет флюидов различного генезиса, при этом допускается, что подобные флюиды также могут являться носителем благородного металла [Сазонов, 1998; Сазонов и др., 2010; Кряжев, 2017; Сильянов, Некрасова, 2018; Сильянов и др., 2018б].

Аргументация этих гипотез в настоящее время базируется на изотопных исследованиях (S, Os, He, Pb и др.) рудных минералов и флюидных включений в них и в кварце месторождения, краткий литературный обзор которых будет дан ниже, наравне с полученными изотопными и минералого-геохимическими данными.

6.1.1 Изотопные данные

Изотопный состав свинца в сульфидах. А. А. Савичевым с соавторами проведен анализ изотопной геохимии свинца в сульфидах разновозрастных минеральных ассоциаций

(игольчатый и короткопризматический арсенопирит, бертьерит и стибнит, пирит и пирротин вмещающих пород, а также пострудный пирит) месторождения [Савичев и др., 2006]. На диаграмме $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ – $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ изученные минералы образуют неперекрывающиеся области, что указывает на неоднородность изотопного состава минералов разных стадий и на их отличие по изотопному и модельному составу свинцов (рисунок 6.1). Исходя из полученных данных, авторы предполагают, что рудные свинцы связаны с разными источниками и привнесены в зону рудоотложения в разное время, при этом состав свинцов рудных сульфидов отличается от состава свинцов сульфидов из вмещающих толщ месторождения. Изотопия свинца также свидетельствует о разных источниках вещества для ранней золото-мышьяковистой минерализации, анализы которой ложатся на линию эволюции верхней коры и золото-сурьмяной, фигуративные точки минералов которой лежат на линии смешения мантийных и коровых свинцов, указывая на полигенность их источника [Савичев и др., 2006]. Неоднородность изотопного состава свинца отмечает и С. Г. Кряжев По его данным, золотоносный арсенопирит характеризуется наименее радиогенным свинцом [Кряжев, 2017].

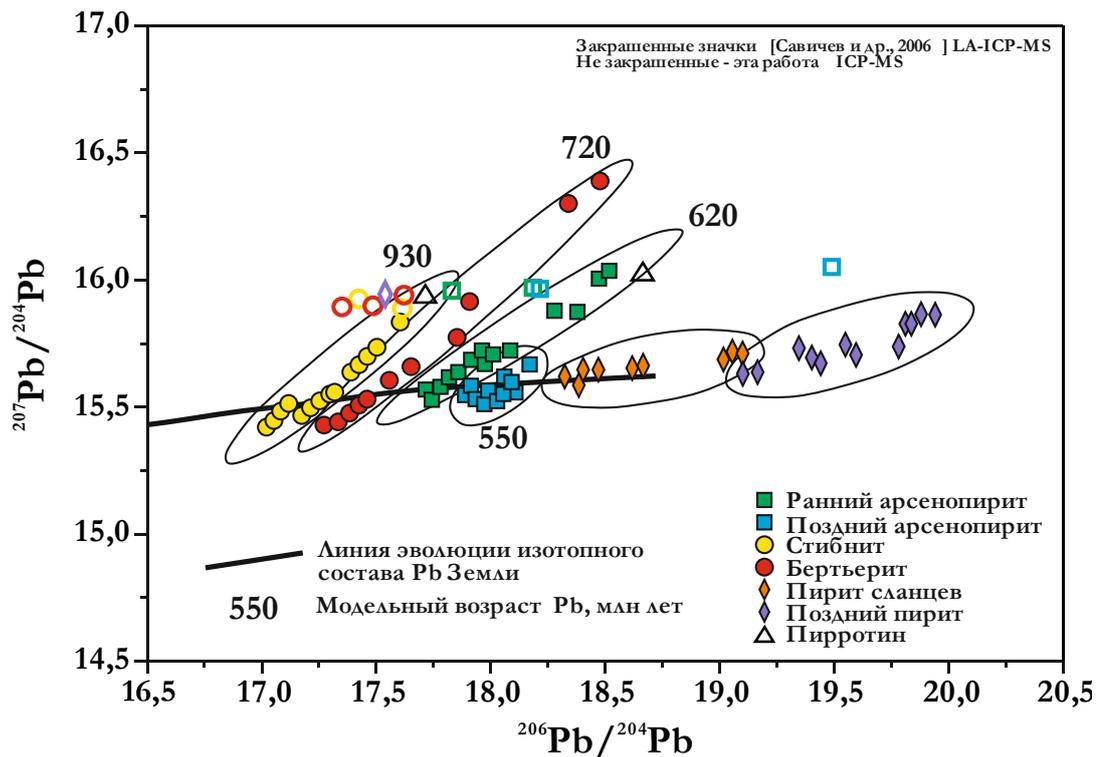


Рисунок 6.1 – Изотопный состав свинца сульфидов Олимпиадинского месторождения [Савичев и др., 2006 и наши данные]

Были выполнены дополнительные определения изотопного состава рудных свинцов для разновозрастных сульфидных минералов месторождения. Проанализировано 12 образцов (3 бертьерита, 2 стибнита, 4 арсенопирита, 1 пирита и 2 пирротина), полученные данные приведены в таблице 6.1 и на рисунке 6.1.

Таблица 6.1 – Изотопный состав свинца сульфидных минералов месторождения

№ обр.	Минерал	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$
501/1,5	Бертьерит	37,98	15,89	17,35
503/64,6		38,16	15,90	17,48
503/121,4		38,27	15,94	17,61
503/189,5	Стибнит	38,29	15,93	17,42
ОС-1		38,31	15,89	17,61
503/453	Арсенопирит	39,58	15,98	18,17
504/6,5		38,91	15,97	17,82
511/591,4		41,89	16,06	19,46
ОАр-1		39,77	15,97	18,20
511/538,7	Пирит	38,23	15,94	17,53
511/538,7(1)	Пирротин	38,40	15,94	17,72
505/58		41,16	16,03	18,67

Полученные данные в целом согласуются с результатами А. А. Савичева. Существующие различия можно объяснить наличием микровключений посторонних минеральных фаз, что могло повлиять на валовый изотопный состав свинца образцов, в то время как применение LA-ICP-MS позволило А. А. Савичеву избежать подобных проблем.

Изотопный состав серы в сульфидах. По данным С. Г. Кряжева, в сульфидах из карбонатных сланцев за пределами месторождения преобладает биогенная сера ($\delta^{34}\text{S}$ до $-21,8\text{‰}$), а для карбонатных пород характерны положительные значения $\delta^{34}\text{S}$ (до $+21,8\text{‰}$), свойственные морским сульфатам протерозойского возраста, при этом максимальные вариации устанавливаются на границе этих пород (рисунок 6.2) [Кряжев, 2017]. В сульфидах рудных тел состав серы несет прямые признаки эндогенных процессов, происходившие двукратно (бимодальность в распределении значений $\delta^{34}\text{S}$). Предрудный пирротин и слабо золотоносный крупнокристаллический арсенопирит имеют весьма однородные значения $\delta^{34}\text{S} = (+7\pm 2)\text{‰}$. Наиболее золотоносный игольчатый арсенопирит, а также более поздний стибнит характеризуются определенным диапазоном вариаций $\delta^{34}\text{S}$ ($\sim +4\text{‰}$), что указывает на принадлежность этих минералов к разным стадиям одного этапа рудообразования, при этом вклад глубинного источника здесь более значительный [Кряжев, 2017]. Данные автора свидетельствуют в пользу автономности источника сурьмы и серы сульфидной ($\delta^{34}\text{S} = +3\text{‰} \dots +5\text{‰}$), с которым также связано золото-мышьяковистое оруденение.

Сходные результаты были получены ранее [Гибшер и др., 2019b]. Для пирротина установлен интервал вариаций $\delta^{34}\text{S}$ в $+2,7\text{‰} \dots +13,0\text{‰}$ (таблица 6.2, рисунок 6.2). Арсенопирит характеризуется близкими значениями $\delta^{34}\text{S}$ от $+1,5$ до $+12,9\text{‰}$. Изотопный состав серы пирита и стибнита изменяется в меньших пределах – $\delta^{34}\text{S} = +5,8\text{‰} \dots +8,8\text{‰}$ и $\delta^{34}\text{S} = +4,8\text{‰} \dots +10,4\text{‰}$ соответственно. Для сфалерита определено значение $\delta^{34}\text{S} = +8,8\text{‰}$. Устанавливается тренд облегчения изотопного состава серы на глубину.

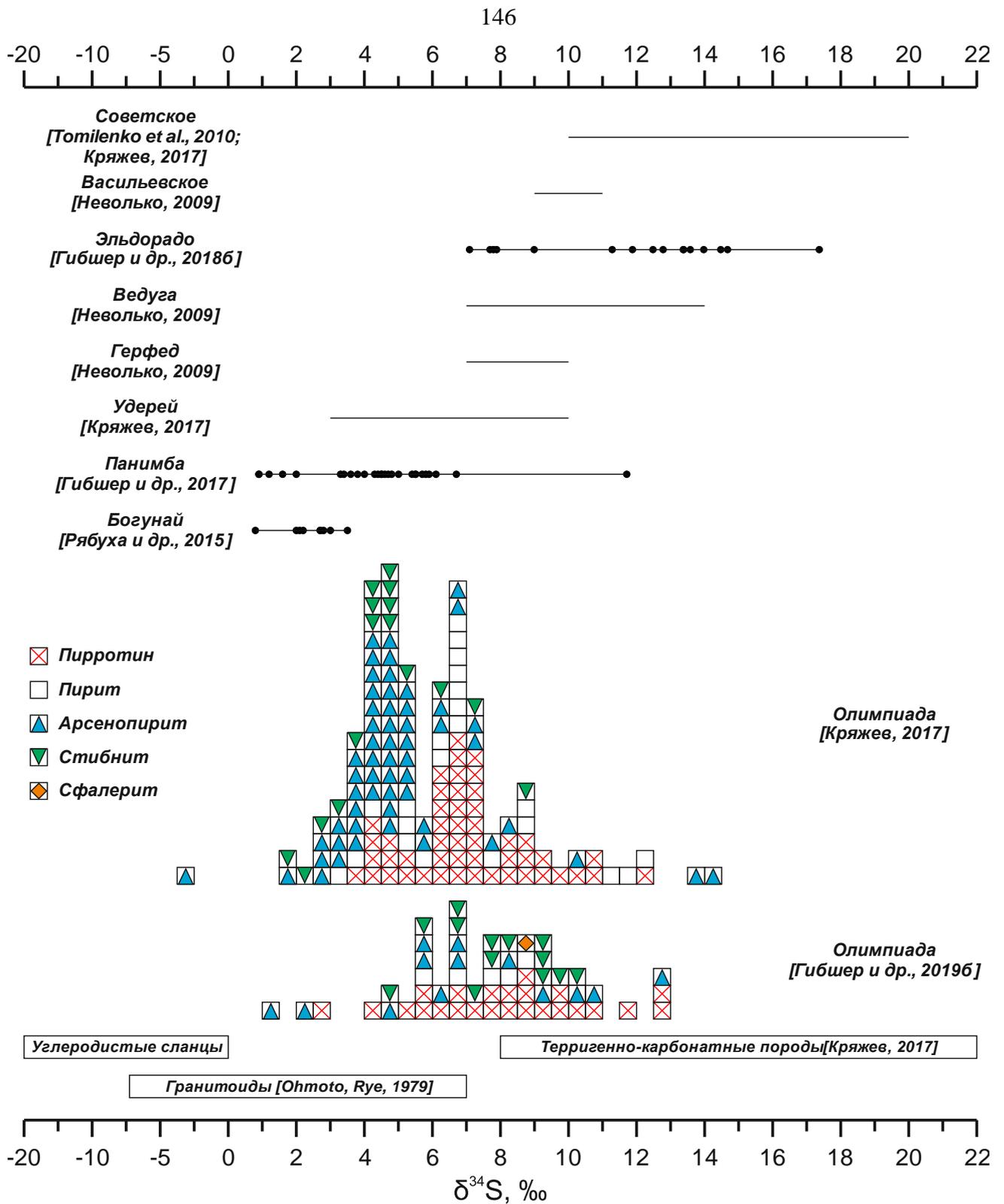


Рисунок 6.2 – Изотопный состав серы сульфидной Олимпиадинского месторождения и других золоторудных месторождений Енисейского кряжа

При близости результатов, наши данные показывают большие вариации значений $\delta^{34}\text{S}$ для арсенопирита (+1,5...+12,9 ‰), пирротина (+2,7...+13,0 ‰) и стибнита (+4,8...+10,4 ‰). При этом средние значения серы стибнита значительно выше приведенных С. Г. Кряжевым – +7,9 ‰, что, впрочем, может быть связано с влиянием вмещающей среды (терригенно-карбонатных пород с $\delta^{34}\text{S}$ +8...+22 ‰ [Кряжев, 2017]).

Таблица 6.2 – Изотопный состав серы сульфидов месторождения

№ обр.	Минерал	$\delta^{34}\text{S}$, % (CDT)	№ обр.	Минерал	$\delta^{34}\text{S}$, % (CDT)
503/4,5	пирротин	8,7	506/161,4	пирит	8,2
503/38,6		9,4	503/38,6	арсенопирит	10,4
503/41		10,4	503/39		5,8
503/49		6,8	503/453		6,6
503/153,8		5,4	503/458,3		5,0
503/209,7		13,0	503/473,5		8,1
503/226,0		8,9	504/6,5		5,8
503/260,5		10,0	506/334,7		6,9
503/303		12,8	510/817		1,5
503/415,5		12,0	511/322		12,9
504/94,05		10,9	511/591,4		10,8
505/58		9,9	186/365		9,3
506/145		7,8	1823/514		2,4
506/161,4		8,4	1823/528,4		6,1
506/323,5		7,9	503/4,5		7,2
507/20		8,2	503/41		9,2
182/618a		2,7	503/64,6		8,1
186/365		9,0	503/206		8,0
186/562		4,5	503/209,7		9,1
1823/514		7,4	503/260,5		9,9
1823/528,4	5,8	503/473,5	10,4		
ОПР-2-8	5,6	503/488,2	6,8		
ОПР-2-7	6,6	506/145	6,0		
ОПР-2-3	6,5	182/618a	6,6		
183/216,5	пирит	7,0	1823/601,8	стибнит	7,6
503/49		7,6	ОС-3-2		4,8
503/153,8		5,8	ОС-3-1		9,1
505/58		8,8	510/718,5		сфалерит

Изотопный состав осмия в сульфидах. Осмиевая изотопная систематика рудных минералов месторождения была проанализирована Е. А. Наумовым с соавторами, на пробах игольчатого и крупнокристаллического арсенопирита, а также минералов сурьмяных парагенезисов – стибнита и бертьерита [Naumov et al., 2015]. Исследование показывает (рисунок 6.3), что значения $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ игольчатого арсенопирита и минералов сурьмы близки (хотя поля их значений и не пересекаются) и в среднем для арсенопирита составляют $0,17 \pm 0,02$ (для стибнита и бертьерита значения несущественно ниже), указывая на мантийный источник осмия, которым, по предположениям авторов, мог быть магматогенный флюид мантийных базитовых или щелочно-базитовых расплавов. Крупнокристаллический дипирамидальный арсенопирит характеризуется коровыми значениями $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os} = 14,3$, источником в этом случае могли быть коровые гранитоидные расплавы, либо осмий мог быть заимствован из вмещающих пород [Naumov et al., 2015].

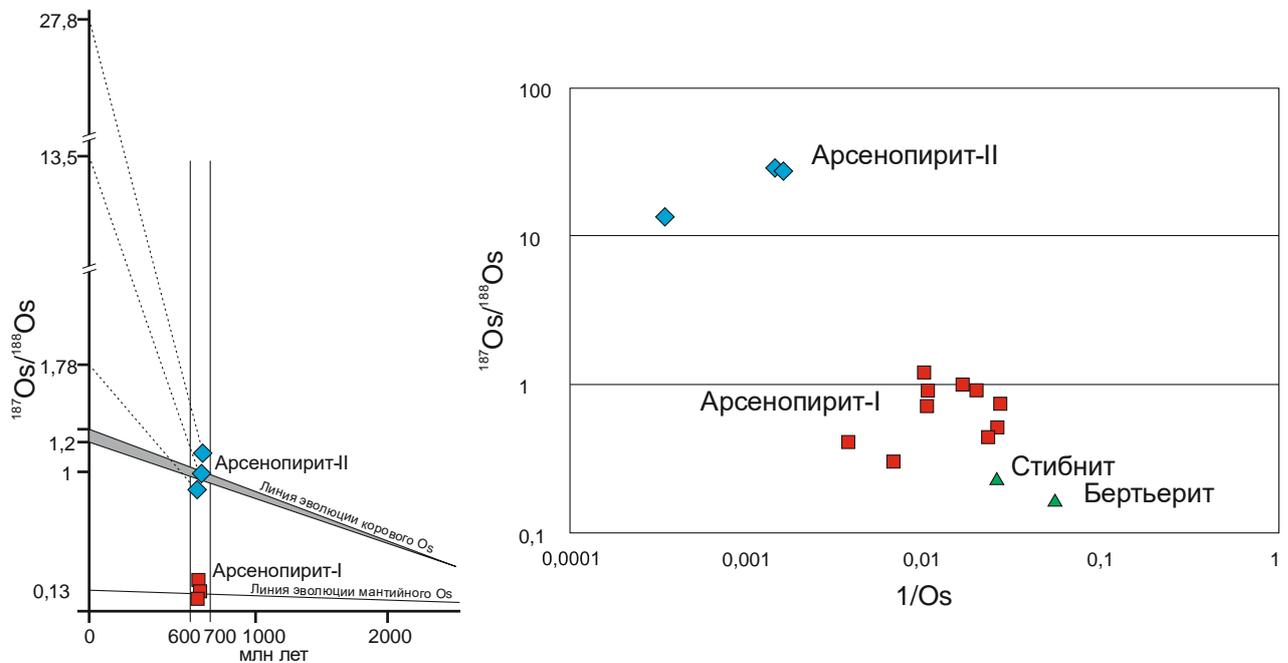


Рисунок 6.3 – Изотопия осмия в сульфидах месторождения Олимпиада: слева – изотопный состав осмия арсенопирита-I и арсенопирита-II на 0 млн лет, рассчитанный с учетом накопления радиогенной составляющей на 600–700 млн лет; справа – отношение $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ к $1/\text{сумме}$ всех изотопов осмия, характеризующее мантийность/коровость его источников [Naumov et al., 2015]

Похожие результаты были получены ранее А. С. Якубчуком с коллегами, изученные ими пирротины характеризуются значениями $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 0,8–0,96 и 2,6–2,8 соответственно (два образца по два определения), что согласуется со значениями для игольчатого арсенопирита и сурьмяных минералов из работы Е. А. Наумова [Yakubchuk et al., 2014]. Стоит отметить, что А. С. Якубчук и соавторы приводят сведения о том, что в образце пирротина со значениями ~ 3 была нарушена Re/Os система, однако для другого образца значения являются более точными.

Изотопный состав неодима нерудных минералов. Для шеелитов, вольфрамитов, флюоритов и кальцитов месторождений рудного поля (Олимпиада, Высокое-2, Оленье) А. А. Савичевым с соавторами было выполнено определение ϵ_{Nd} , которое для всех образцов оказывается отрицательным, что свидетельствует о коровом характере вещества [Савичев и др., 2006]. При этом наибольшая степень контаминации коровым веществом отмечается для шеелита второй генерации (по А. А. Савичеву), который наиболее тесно связан с золото-сульфидной минерализацией.

Изотопный состав гелия флюидных включений. По данным Е. А. Наумова и коллег, гелий флюидов из включений в кварце с крупнокристаллическим арсенопиритом и из включений в этом арсенопирите имеет коровый состав ($^3\text{He}/^4\text{He} < 0,035 \cdot 10^{-6}$). Для флюида включений в кварце с игольчатым арсенопиритом и стибнитом, а также в самом стибните характерен более легкий состав He ($^3\text{He}/^4\text{He} = 2,9 \cdot 10^{-6}$ и $2,1 \cdot 10^{-6}$ соответственно), что указывает на значительную

долю мантийного гелия во флюиде [Naumov et al., 2015]. В то же время Н. А. Гибшер с соавторами во флюидных включениях в кварце золото-сурьмяных ассоциаций установили коровое отношение ${}^3\text{He}/{}^4\text{He} = 0,05 \cdot 10^{-6}$, при этом доля мантийного гелия в данном случае составляет всего 0,25 % [Гибшер и др., 2019б]. С. Г. Кряжев, изучив изотопную систематику гелия газовой составляющей (углекислотно-метановой) флюида Олимпиады, установил, что она содержит практически только радиогенный гелий (${}^3\text{He}/{}^4\text{He} = \sim 0,3 \cdot 10^{-6}$), это может быть связано с наличием во вмещающих породах пластов ураноносных черных сланцев [Кряжев, 2017]. Концентрирование радиогенного гелия именно в газовой фазе флюида, по мнению С. Г. Кряжева, может указывать на большую рудоконтролирующую роль черных сланцев как структурного экрана при рудонакоплении. Стоит отметить, что в работе [Кряжев, 2017] также приводятся данные о преобладании радиогенного аргона (74 %) во флюиде Олимпиады, что может свидетельствовать о значительной глубине развития процессов минералообразования при слабой проницаемости перекрывающей толщи пород.

Изотопный состав углерода флюидных включений. Согласно результатам С. Г. Кряжева значение $\delta^{13}\text{C}_{\Sigma\text{C}}$ ($\text{CO}_2 + \text{CH}_4$) для флюидов Олимпиады составляет $-17,3 \dots -17,4$ ‰, такой углерод существенно утяжелен относительно углерода терригенных толщ ($\delta^{13}\text{C} -18,1 \dots -22,2$ ‰) [Кряжев, 2017]. Для золотоносного кварца с повышенной долей углекислоты во включениях, получено значение $\delta^{13}\text{C} = -7$ ‰, которое соответствует эндогенной CO_2 или смеси органического и карбонатного углерода (рисунок 6.4). По мнению С. Г. Кряжева, наиболее вероятным механизмом возникновения изотопно-тяжелого метанового флюида является ассимиляция вещества углеродисто-терригенных толщ магматическим очагом.

Изотопный состав углерода и кислорода жильного кальцита. По данным А. А. Савичева с соавторами, значения $\delta^{18}\text{O}$ в кальцитах дорудных, рудных и пострудных ассоциаций варьируют от $-9,7$ до $-15,9$ ‰ и указывает на их обеднение относительно SMOW [Савичев и др., 2006]. Углерод рудных кальцитов характеризуется значениями $\delta^{13}\text{C}$, близкими к таковым в морских известняках ($\delta^{13}\text{C} = \sim 0$ ‰ PDB), однако для карбонатов пострудных прожилков характерны более низкие значения ($\delta^{13}\text{C} = -7$ ‰ PDB), близкие к глубинному углероду. Рудовмещающие углеродисто-карбонатные породы характеризуются изотопно-легким углеродом ($\delta^{13}\text{C} = -8,6 \dots -10,7$ ‰ PDB), что позволяет А. А. Савичеву с соавторами рассматривать эти породы как предрудные углеродистые метасоматиты, образованные за счет взаимодействия терригенных пород с глубинными флюидами. А. А. Савичевым также были выполнены определения изотопного состава углерода в графите предрудных и рудных метасоматитов, значения $\delta^{13}\text{C}$ для которых составили $-19,0 \dots -20,6$ ‰ PDB.

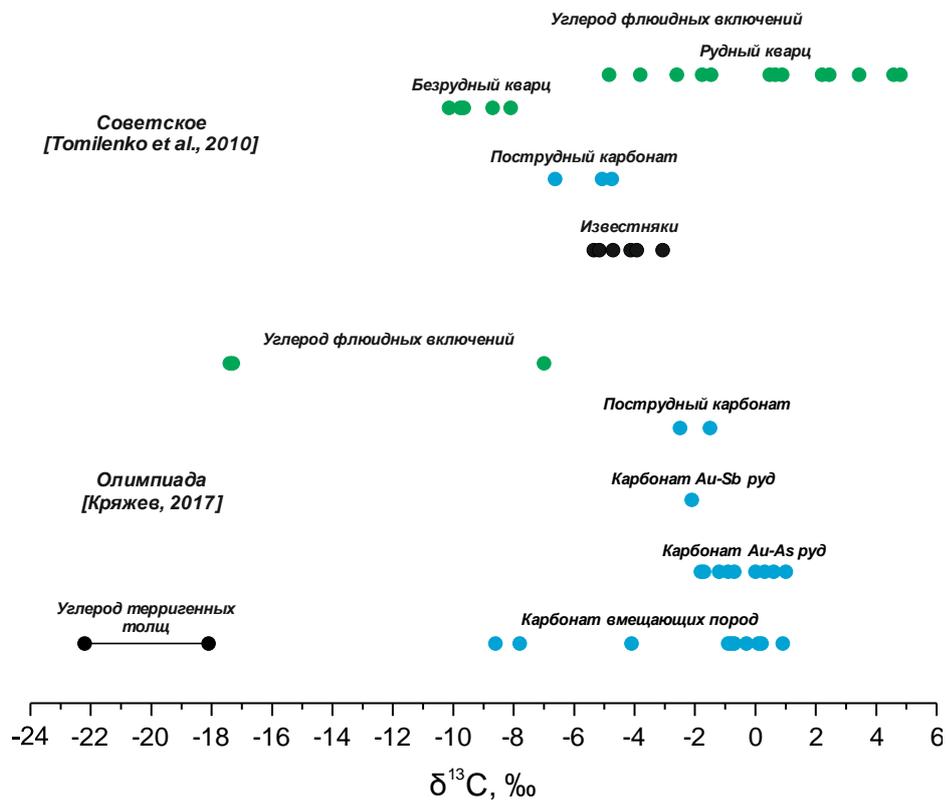


Рисунок 6.4 – Изотопная систематика $\delta^{13}\text{C}$ для Олимпиадинского и Советского месторождений

С. Г. Кряжев приводит данные о неизменности изотопных характеристик карбонатов золото-мышьяковистых и золото-сурьмяных парагенезисов рудных и неминерализованных зон. Так, средние значения $\delta^{13}\text{C}$ составляют $(-0,5 \pm 1,5 \text{ ‰})$, что согласуется с данными А. А. Савичева, а для $\delta^{18}\text{O}$ установлены существенно высокие значения $(+21,3 \pm 1,5 \text{ ‰})$, которые отвечают метаморфизованным морским известнякам [Кряжев, 2017].

6.1.2 Геохимические данные

Полученные данные о распределении элементов-примесей в рудных минералах согласуются с изотопными данными о сложности и полигенности источников рудного вещества месторождения.

Так, различные тренды поведения примесных элементов в минералах ранних и поздних сульфидных ассоциаций позволяют предполагать различный источник образования золото-мышьяковистых и золото-сурьмяных парагенезисов руд месторождения. При этом на основании особенностей распределения REE, «коровых» значений отношения Sm/Nd и ряда других признаков, характерных для ранних сульфидов, можно предполагать их образование при преобладающем участии корового вещества. Происхождение сурьмяной минерализации, вероятно, связано со сменой основного источника рудного вещества на более глубокий, на что

может указывать резко отличное распределение REE и PGE в сурьмяных минералах месторождения.

В то же время более прецизионные данные LA-ICP-MS также указывают на геохимическое различие золото-мышьяковистой и золото-сурьмяной ассоциаций. При этом на основании повышенных количеств W, Se, Te, Bi, Pb в минералах разновозрастных ассоциаций можно предполагать их образование в связи с магматизмом. Однако эти элементы (как и золото) также могли быть получены и из метаосадочных толщ кординской свиты.

Среди пород кординской свиты наиболее обогащены золотом углеродисто-терригенные сланцы (5–10 до 60 ppb) [Ножкин, Борисенко, Неволько, 2011]. Более ранние данные [Сазонов, 1998] указывают на средние содержания золота в породах кординской свиты: 1,1–1,3 ppb – для зоны низов зеленосланцевой фации; 4,3–5,8 ppb – для зоны динамотермального метаморфизма и 15–249 ppb – для вмещающих пород кварцево-жильных зон. В пределах Олимпиадинского рудного поля содержание золота в углеродистых сланцах составляет в среднем 26–47 ppb, что несколько выше кларка для этого типа пород и дает основание рассматривать черные сланцы кординской свиты как один из потенциально возможных источников золота для формирования руд месторождения.

Интересно поведение серебра, которое по данным LA-ICP-MS отсутствуют в ранних парагенезисах, появляясь только на стадии сульфидов полиметаллов-поздних сульфидов.

Несмотря на противоречивые данные, анализ распределения элементов-примесей указывает на различие ранней арсенопиритовой и поздней сурьмяной ассоциаций, что согласуется с предположением о различных источниках при их образовании.

6.2 Абсолютный возраст месторождения

Возраст осадочной толщи и метаморфических событий. Согласно Sm-Nd системе, возраст карбонатно-терригенных пород кординской свиты, которые являются рудовмещающими, составляет $1\,450 \pm 50$ млн лет, при этом $\epsilon_{Nd} -6,1$ и $T_{DM-2st} 2\,422$ млн лет свидетельствуют о поступлении в бассейн осадконакопления переработанного в коре выветривания корового материала палеопротерозойских зеленокаменных поясов [Ножкин и др., 2008]. Детритовые цирконы пород кординской свиты характеризуются возрастом (U-Pb) ($1\,581 \pm 42$), ($1\,685 \pm 29$) и ($2\,024 \pm 52$) млн лет [Савичев и др., 2006], а K-Ar возраст глауконита из песчаников вышележащей погорюйской свиты составляет 1 115 млн лет [Шенфильд, 1991].

Карбонатно-терригенные отложения района Олимпиадинского месторождения были подвергнуты многоактному метаморфизму. По данным И. И. Лиханова с соавторами [Лиханов и др., 2013], на первом этапе ($1\,056 - 852$ млн лет Th-U-Pb по ксенотиму и монациту)

сформировались зональные метаморфические комплексы низких давлений андалузитового типа ($dT/dH = 20\text{--}30\text{ }^\circ\text{C}/\text{км}$). На следующем этапе метаосадки подверглись позднерифейскому (801–793 млн лет) коллизионному метаморфизму умеренных давлений кианит-силлиманитового типа ($dT/dH \leq 10\text{ }^\circ\text{C}/\text{км}$). На этом этапе вдоль сдвиговых деформаций формировались зоны бластомилонитов, в пределах которых развивался динамометаморфизм с повышением давления на 1,4–1,7 кбар при незначительном повышении температуры (на 20–30 °C). Предполагается, что именно с этого времени началось формирование золотого оруденения месторождения. Третий этап близок по времени ко второму (785–776 млн лет) и связан с синэксгумационным метаморфизмом, отражающим обстановку быстрого подъема блоков пород к поверхности в сдвиговых зонах ($dT/dH \leq 12\text{ }^\circ\text{C}/\text{км}$).

Возраст магматизма. В неопротерозое в районе месторождения проявился достаточно широкий спектр магматических пород, относящихся к разным комплексам. Выделяются несколько этапов их формирования: около 900 млн лет (U-Pb, тейско-ерудинский комплекс), 760–718 млн лет (U-Pb + Ar-Ar, аяхтинский и глушихинский комплексы) и 710–650 млн лет (U-Pb+Ar-Ar, гурахтинский, захребетинский) [Сазонов и др., 2019; Sazonov et al., 2020]. По петрохимическим, геохимическим и изотопным характеристикам породы магматических комплексов являются производными преимущественно коровых расплавов с некоторой долей мантийных источников [Верниковский, Верниковская, 2006; Верниковская и др., 2016]. Гурахтинский и особенно захребетинский комплексы формировались преимущественно из мантийных магм, в той или иной степени контаминированных коровым материалом [Ножкин, Борисенко, Неволько, 2011; Врублевский и др., 2017].

В пределах Олимпиадинского рудного поля магматические породы представлены Тырадинским и Чиримбинским гранитными массивами, относящимися к аяхтинскому комплексу. Возраст гранитов Тырадинского массива, по данным Ar-Ar датирования, составляет $(753,2 \pm 5,5)$ млн лет [Сазонов и др., 2019; Sazonov et al., 2020]. Возраст кристаллизации многофазного Чиримбинского массива, выходящего на дневную поверхность на юге и юго-западе рудного поля, составляет по одним данным (840 ± 150) млн лет [Волобуев, Ступникова, Зыков, 1973], по другим – $(868,9 \pm 6,5)$ млн лет (U-Pb) [Сазонов и др., 2016a] и $(761,5 \pm 8,0)$ млн лет [Верниковская и др., 2002]. Остывание этого массива до температуры закрытия $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ системы биотита произошло $(721,4 \pm 1,6)$ млн лет [Верниковская и др., 2003].

Возраст рудной минерализации. За все время изучения Олимпиадинского месторождения выполнено множество определений абсолютного возраста рудной минерализации K-Ar, Ar-Ar,

Rb-Sr, Sm-Nd и Re-Os методами, показавшими разброс датировок более 400 млн лет (921–510 млн лет).

По данным Л. В. Ли [Ли, 2003], для рудных залежей Олимпиадинского месторождения получены следующие значения возраста (K-Ar метод по слюде): 811, 765, 754 млн лет. А. М. Сазонов определил возраст месторождения в 877–771 млн лет (по мусковиту, K-Ar метод) и 856–792 млн лет (по биотиту) [Сазонов, 1998]. Rb-Sr методом установлен возраст серицит-(мусковит)-кварц-карбонатных метасоматитов, ассоциированных с ранней продуктивной золото-арсенопиритовой минерализацией ((794±15) млн лет), и кварц-серицитовых метасоматитов позднего бертьерит-стибнитового минерального комплекса ((615±15) млн лет) [Новожилов, Гаврилов, 1999]. Возраст игольчатого арсенопирита (Re-Os) в ассоциации с золотом составляет (689±28) млн лет, а крупнопризматического по двухточечной изохроне – (714±36) млн лет, а по данным Ar/Ar метода – около 750 млн лет [Vorisenko et al., 2014; Naumov et al., 2015].

Ранее выполнены датировки рудного процесса Олимпиадинского месторождения Ar-Ar методом по K-содержащим минералам (серицит и мусковит) из минеральных парагенезисов с различным содержанием золота, начиная с незолотоносных кварц-слюдисто-сульфидных образований до золотосодержащих рудных тел и заканчивая сурьмяными ассоциациями (таблица 6.3, рисунок 6.5). $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ исследования проведены на 16 образцах, отобранных из керна 9 скважин в интервале глубин от 39,0 (503/39) до 718,5 м (510/718,5) самого богатого рудного тела № 4 на месторождении [Гибшер и др., 2019а, б].

Таблица 6.3 – Изотопные $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ датировки рудообразования на месторождении

№ обр.	Минерал	Возраст плато, млн лет	Содержание в интервале		
			Au, г/т	As, %	Sb, %
<i>Незолотоносная кварц-сульфидно-слюдистая ассоциация</i>					
183/216,5	мусковит	810,1±6,5	незначимые		
1823/548		817,1±6,3			
35/111		808,4±7,7			
<i>Золото-арсенопирит-пирротинная ассоциация</i>					
503/303	мусковит	784,5±6,2	4,00	0,02	0,00
504/94,05	серицит	792,4±6,3	6,40	0,07	0,01
506/323,5		790,0±6,0	1,60	0,84	0,01
507/20		792,4±6,0	0,60	0,00	0,00
510/718,5		795,8±6,2	4,00	0,26	0,00
186/365		803,0±6,1	16,20	1,86	0,01
1823/514,8		788,0±6,1	1,50	0,40	0,00
1823/601,8		758,0±6,0	4,10	0,43	0,00
<i>Золото-сурьмяная ассоциация</i>					
503/39	серицит	727,0±6,0	21,6	2,16	1,78
503/49		718,8±5,6	0,30	0,06	0,01
503/202,9		757,7±5,9	10,8	0,02	4,42
503/260,5		795,2±5,8	0,50	0,02	0,17
503/473,5		660,0±19,0	1,20	11,5	0,26

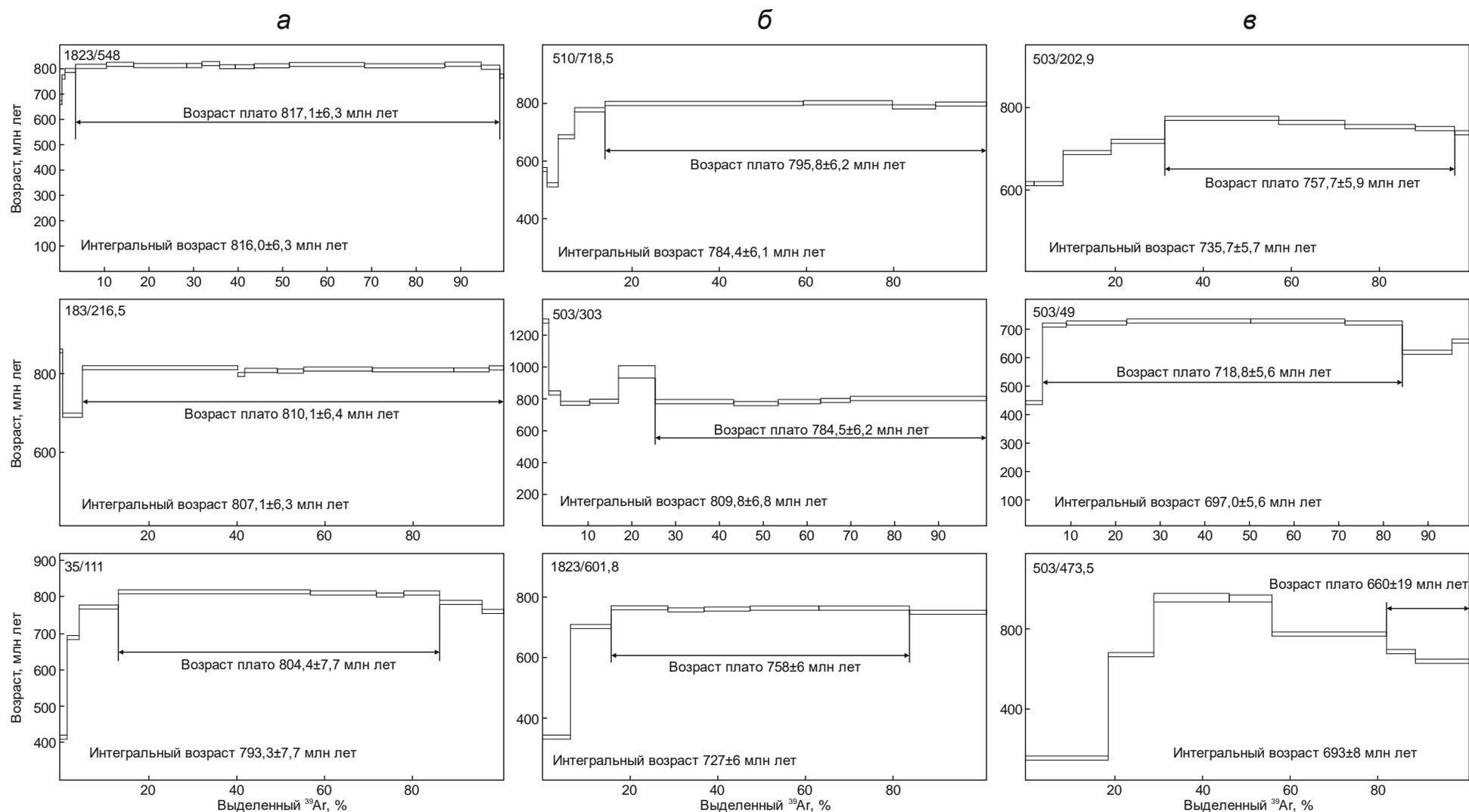


Рисунок 6.5 – Спектры $^{40}\text{Ag}/^{39}\text{Ag}$ возрастов: *а* – незолотоносной кварц-слюдисто-сульфидной; *б* – золото-арсенопирит-пирротиновой; *в* – золото-сурьмяной минеральных ассоциаций месторождения [Гибшер и др., 2019а, б]

В возрастных спектрах всех исследованных образцов (рисунок 6.5) можно выделить возрастное плато. Учитывая, что температуры закрытия изотопной системы слюд сопоставимы с температурами гидротермальных преобразований, полученные датировки должны соответствовать времени образования минеральных парагенезисов. Из таблицы 6.3 следует, что гидротермальная деятельность на месторождении началась с формирования незолотоносных кварц-слюдисто-сульфидных ассоциаций с возрастом $(817,1 \pm 6,3) - (808,4 \pm 7,7)$ млн лет (рисунок 6.5, а). Ранний рудный кварц-золото-арсенопирит-пирротинный парагенезис сформировался в интервале $(803 \pm 6,1) - (758,0 \pm 6,0)$ млн лет (рисунок 6.5, б). Поздняя золото-сурьмяная ассоциация формировалась в период $(795,2 \pm 5,8) - (660,0 \pm 19,0)$ млн лет с преобладанием молодых датировок в интервале 757–718 млн лет (рисунок 6.5, в). Однако учитывая ранние данные о Rb-Sr и Re-Os возрасте сурьмяной минерализации (615 ± 15) млн лет и (689 ± 29) млн лет [Новожилов, Гаврилов, 1999; Vorisenko et al., 2014], а также ее геологическое положение, можно предположить ее образование в период ~660–615 млн лет.

Анализ полученных $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ датировок изученных парагенезисов позволяет утверждать, что гидротермальная деятельность на месторождении продолжалась во временном интервале не менее 150 млн лет (от 817 до 660 млн лет). Показанное время формирования ассоциаций (~810, ~790, ~640 млн лет) хорошо согласуется с современными представлениями о возрастных рубежах образования золоторудных месторождений Енисейского кряжа [Сазонов, 1998; Неволько, 2009; Ножкин, Борисенко, Неволько, 2011; Полева, Сазонов, 2012].

Согласно современным представлениям, в докембрийской истории тектонической эволюции Енисейского кряжа можно выделить несколько этапов, контролируемых процессами коллизии и рифтогенеза [Лиханов и др., 2014; Козлов и др., 2020]. *Мезопротерозойский* этап 1 400–1 200 млн лет соответствует растяжению коры краевой части Сибирского кратона и связанными с этим процессами деструкции и рифтогенного магматизма. *Позднемезопротерозой-раннеопротерозойский* этап 1 200–800 млн лет характеризуется сменой растягивающих обстановок на обстановку сжатия, коллизией, орогенезом и сопутствующим магматизмом.

Наиболее интересным, является *неопротерозойский* этап 800–600 млн лет, с которым совпадают основные события формирования Олимпиадинского месторождения. Этот этап характеризуется преобладанием геодинамической обстановки растяжения и многократным проявлением рифтогенного и внутриплитного бимодального магматизма субщелочного кислого, основного и щелочного составов в зоне Татарско-Ишимбинской системы разломов (основные рубежи 780, 750, 700, 650 млн лет), связанного с плюмовой активностью, проявившейся в результате распада Родинии и формирования Палеоазиатского океана. Проявления подобного магматизма установлены и в составе крупных изверженных провинций (*LIP*) других регионов [Ernst et al., 2016]. Предполагается, что Енисей-Саяно-Байкальский дайковый пояс представляет

собой одну из периферийных ветвей радиальных дайковых роев Гюнбаррель (790–780 млн лет) и Франклин (725–715 млн лет), расходящихся в стороны от северной части палеоконтинента Лаврентия, близко к которому, как считается, располагался и Сибирский континент [Козлов и др., 2020]. Этот этап завершает аккреция Исаковского и Предивинского блоков к западной окраине Сибирского кратона на рубеже 615–600 млн лет [Лиханов и др., 2014].

Таким образом, временной интервал формирования месторождения совпадает с неопротерозойским этапом развития Енисейского кряжа, связанным с распадом Родинии. При этом, образование Au-As минерализации сопоставимо по времени с основной стадией мантийного и мантийно-корового гранитоидного магматизма (синхронного *LIP* Франклин в Северной Америке [Ernst et al., 2016]) Енисейского кряжа, что не исключает возможности парагенетической связи этих событий. Формирование же Au-Sb ассоциации коррелирует с мафическим и щелочным магматизмом (возможно связанным с более поздней *LIP* и рифтогенезом), проявившемся в регионе в интервале 720–650 млн лет, что могло подновить рудную систему и способствовать отложению сурьмяной минерализации. Такая многостадийная сфокусированная система и привела к формированию золоторудного гиганта.

6.3 Заключительные замечания

Изотопные и геохимические данные указывают на наличие собственных различных источников вещества при образовании золото-мышьяковистой и золото-сурьмяной минерализации месторождения. При этом и для ранней, и для поздней ассоциации существуют указания на связь как с коровыми (в том числе гранитоидный магматизм), так и с глубинными (мантийными) процессами, т.е. на полигенность их источников. Эти факты хорошо согласуются с предполагаемым временем образования месторождения, охватывающим промежуток в ~150 млн лет, в течение которого была возможна смена доминирующих источников вещества.

Однако на ранних этапах формирования месторождения золото могло поступать как из метаосадочных толщ кординской свиты, так и быть привнесенным извне, возможно, с пост- или синмагматическими флюидами гранитоидных, щелочных и щелочно-базитовых интрузий, развитых в регионе. Вместе с этим на поздних стадиях (стадия поздних сульфидов) доминировал глубинный источник, который, впрочем, не нес значительных количеств золота. Можно предположить, что большая часть золота поздних стадий является ремобилизованным и переотложенным «невидимым» золотом раннего арсенопирита, мобилизация которого, тем не менее, могла катализироваться именно поступлением глубинного вещества с большой долей свинца, висмута, теллура и других элементов, которые были способны концентрировать выделяющееся из арсенопирита золото и осаждать его.

Указанием на иной источник при образовании поздних ассоциаций может являться и поведение серебра в сульфидах месторождения. Так, почти полное отсутствие благородного металла в ранних минералах, а также отсутствие корреляции между золотом и серебром свидетельствует о том, что на ранних этапах рудная система была истощена относительно серебра. И только в более позднее время началось поступление серебра в систему, что привело к образованию серебряносодержащих сульфидов полиметаллов и сульфосолей, кристаллохимия которых более восприимчива к концентрированию серебра, нежели структура арсенопирита или пирита.

Интересно и поведение ртути на месторождении. Будучи сама по себе указанием на глубинный источник она также проявляется только на поздних стадиях рудного процесса. Однако вопрос о ртутной минерализации месторождения еще далек от решения.

Как кажется, на этом этапе изучения все еще не хватает аналитических данных, чтобы создать достоверную генетическую модель формирования месторождения. Обозначенные выше геологические, минералогические и изотопно-геохимические результаты свидетельствуют о чрезвычайно сложной истории формирования месторождения, которая включает несколько различных циклов генерирования и циркулирования флюидов, связанных с разными источниками и, возможно, несущих следы смешения друг с другом. При этом существуют указания на связь рудного процесса как с коровыми, так и с мантийными процессами, и на их наложение друг на друга. Все это подтверждает уникальность месторождения, где сочетание множества факторов спровоцировало формирование золото-сурьмяной минерализации, не имеющей аналогов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Месторождение Олимпиада является уникальным золоторудным объектом, связанным с гидротермальным процессом, который растянулся на ~150 млн лет и имел различные полигенные источники – коровые и мантийные. Обобщение огромного литературного материала и привлечение авторского фактического аналитического материала позволили обосновать ряд важных тезисов, оформленных в защищаемые положения:

Первое защищаемое положение. Промышленные концентрации золота образовались на стадии ранних сульфидов в структурно связанной и наноразмерной металлической форме в игольчатом арсенопирите. Развитие рудного процесса с формированием полиметаллической и стибнит-бертьеритовой минерализации привело к перекристаллизации ранних сульфидов, ремобилизации и переотложению золота в самородной форме.

Второе защищаемое положение. Безрудная кварцево-жильная и рудные золото-мышьяковая и золото-сурьмяная минеральные ассоциации сформированы флюидами, отличающимися по составу газовой и жидкой фаз, а также *PT*-параметрам.

Третье защищаемое положение. Формирование месторождения происходило на протяжении 150 млн лет (предрудная ассоциация – 817–808 млн лет; ранние сульфиды – 803–758 млн лет; поздние сульфиды – 660–615 млн лет). Ранние и поздние ассоциации имели собственный полигенный (смешанный мантийный и коровый) источник вещества.

Выносимые на защиту положения подтверждены результатами комплексного изучения вещества месторождения современными прецизионными методиками, многие из которых применены впервые (мёссбауэровская спектроскопия, LA-ICP-MS, GC/MS).

Несмотря на полученные результаты, выполненное исследование ставит немало новых вопросов, связанных с генезисом месторождения, его минералогией и потенциальной рудоносностью. Одним из таких вопросов является малое количество серебра в ранних ассоциациях и, как следствие, отсутствие корреляции между золотом и серебром.

Другой важный аспект, затрагивающий не только Олимпиадинское месторождение, но и другие Au-Sb объекты, – изучение гудмундита как потенциального минерала-концентратора «невидимого» золота. Подобные исследования будут способствовать и изучению механизмов концентрирования «невидимого» золота в арсенопирите.

Дальнейшим исследованиям подлежит и ртутная минерализация месторождения, хотя и показано, что основная часть ртути присутствует в изоморфной примеси в минералах стадии сульфидов полиметаллов и поздних сульфидов, однако не ясно положение самородной ртути, которая диагностирована на месторождении. Являются ли эти выделения сингенетичными как во временном отношении, так и в генетическом структурно связанной форме?

Кроме того, одним из самых важных и, к сожалению, до конца не решенных на сегодня вопросов остается источник вещества месторождения. Многочисленные геохимические и изотопные данные указывают на полигенность месторождения и на связь как с коровыми, так и с мантийными процессами. Однако даже на основании такого обширного фактического материала не представляется возможным достоверно оценить вклад различных процессов в формирование золоторудной минерализации.

По нашему мнению, только дальнейшие систематические исследования геохимии рудных минералов месторождения, в том числе и самородного золота, с применением современных прецизионных методик позволят накопить достаточный объем фактического материала, характеризующего все парагенетические ассоциации, на основании которого можно будет создать однозначную генетическую модель формирования месторождения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Акимов, Г. Ю. Геология и генезис золотокварцевого оруденения Верхне-Индибирского района на примере месторождений Нагорное и Тарынское : дис. ... канд. геол.-минерал. наук : 25.00.11 / Акимов Георгий Юрьевич. – М., 2004. – 198 с.
2. Афанасьева, З. Б. Геохимия РЗЭ в породах и минералах шеелитсодержащего золото-сульфидного месторождения Олимпиада (Енисейский кряж) / З. Б. Афанасьева, Г. Ф. Иванова, Л. Румбо // Геохимия. – 1997. – № 2. – С. 189–201.
3. Баранова, Н. Н. Характеристика процессов рудообразования на Au-(Sb-W)-месторождении Олимпиада (по данным изучения минеральных парагенезисов и флюидных включений) / Н. Н. Баранова, З. Б. Афанасьева, Г. Ф. Иванова [и др.] // Геохимия. – 1997. – № 3. – С. 282–293.
4. Бернатонис, П. В. Зона окисления Олимпиадинского прожилково-вкрапленного золото-сульфидного месторождения : дис. ... канд. геол.-минерал. наук : 25.00.11 / Бернатонис Павел Виллисович. – Томск, 1999. – 190 с.
5. Бискэ, Н. С. Рамановские спектры углеродного вещества контактово-метаморфизованных пород: на примере шунгитовой залежи Лебещина / Н. С. Бискэ // Геология и полезные ископаемые Карелии : сб. тр. – Петрозаводск: Ин-т геологии КарНЦ РАН, 2012. – С. 70–75.
6. Борисов, М. В. Распределение редкоземельных элементов в рудных телах Джимидонского полиметаллического месторождения и вмещающих породах (Северная Осетия, Россия) / М. В. Борисов, М. М. Волкова, Д. А. Бычков, Я. В. Бычкова // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. – 2011. – № 4. – С. 48–52.
7. Верниковская, А. Е. Гранитоиды Ерудинского и Чиримбинского комплексов (Енисейский кряж) как показатель неопротерозойской коллизии / А. Е. Верниковская, В. А. Верниковский, Е. Б. Сальникова [и др.] // Геология и геофизика. – 2002. – Т. 43, № 3. – С. 245–255.
8. Верниковская, А. Е. Лейкогранитный магматизм А-типа в эволюции континентальной коры западного обрамления Сибирского кратона / А. Е. Верниковская, В. А. Верниковский, Е. Б. Сальникова [и др.] // Геология и геофизика. – 2007. – Т. 48, № 1. – С. 5–21.
9. Верниковская, А. Е. Неопротерозойская тектоническая структура Енисейского кряжа и формирование западной окраины Сибирского кратона на основе новых геологических, палеомагнитных и геохронологических данных / А. Е. Верниковская, Д. В. Метелкин [и др.] // Геология и геофизика. – 2016. – т. 57. – С. 63–90.
10. Верниковская, А. Е. Неопротерозойские постколлизийные гранитоиды глушихинского комплекса, Енисейский кряж / А. Е. Верниковская, В. А. Верниковский, Е. Б. Сальникова [и др.] // Петрология. – 2003. – Т. 11, № 1. – С. 53–67.
11. Верниковский В. А. Тектоника и эволюция гранитоидного магматизма Енисейского кряжа / В. А. Верниковский, А. Е. Верниковская // Геология и геофизика. – 2006. – Т. 47, № 1. – С. 35–52.
12. Винклер, Г. Генезис метаморфических пород / Г. Винклер. – М. : Недра, 1979. – 327 с.
13. Волков, А. В. Геохимические особенности руд месторождения золота Наталкинское – крупнейшего на северо-востоке России / А. В. Волков, К. Ю. Мурашов, А. А. Сидоров // Докл. АН. – 2016. – Т. 466, № 5. – С. 574–577.
14. Волков, А. В. О формах нахождения золота в рудах месторождений Наталкинское и Майское (северо-восток России) / А. В. Волков, А. Д. Генкин, В. И. Гончаров // Тихоокеанская геология. – 2007. – № 25(6). – С. 18–29.
15. Волобуев, М. И. Геохронология СССР. Т. 1. Докембрий (Енисейский кряж) / М. И. Волобуев, Н. И. Ступникова, С. И. Зыков ; под общ. ред. Ю. И. Половинкина. – Л. : Недра, 1973. – С. 189–201.
16. Вотах, О. А. Тектоника докембрия западной окраины Сибирской платформы / О. А. Вотах. – М. : Наука, 1968. – 137 с.

17. Врублевский, В. В. Метабазитовые породы Среднего Заангарья, Енисейский кряж: E-MORB реликты неопротерозойской литосферы / В. В. Врублевский, Р. Н. Никитин, П. А. Тишин, А. В. Травин // Литосфера. – 2017. – Т. 17, № 5. – С. 67–84.
18. Генкин, А. Д. Золотоносный арсенопирит из золоторудных месторождений: внутреннее строение зерен, состав, механизмы роста и состояние золота / А. Д. Генкин // Геология рудных месторождений. – 1998. – Т. 40, № 6. – С. 551–557.
19. Генкин, А. Д. Золотоносный арсенопирит и условия его образования на золоторудных месторождениях Олимпиада и Ведуга (Енисейский кряж, Сибирь) / А. Д. Генкин, Ф. Е. Вагнер, Т. Л. Крылова, А. И. Цепин // Геология рудных месторождений. – 2002. – № 44. – С. 59–76.
20. Генкин, А. Д. Золотые руды месторождения Олимпиада (Енисейский кряж, Сибирь) / А. Д. Генкин, В. А. Лопатин, Р. А. Савельев [и др.] // Геология рудных месторождений. – 1994. – Т. 3, № 2. – С. 111–136.
21. Гибшер, Н. А. Возраст и продолжительность формирования Олимпиадинского золоторудного месторождения (Енисейский кряж, Россия) / Н. А. Гибшер, А. М. Сазонов, А. В. Травин, А. А. Томиленко, А. В. Пономарчук, С. А. Сильянов [и др.] // Геохимия. – 2019а. – Т. 64, № 5. – С. 548–553.
22. Гибшер, Н. А. Олимпиадинское золоторудное месторождение (Енисейский кряж): температура, давление, состав рудообразующих флюидов, $\delta^{34}\text{S}$ сульфидов, $^3\text{He}/^4\text{He}$ флюидов, Ar-Ag возраст и продолжительность формирования / Н. А. Гибшер, А. А. Томиленко, А. М. Сазонов, Т. А. Бульбак, М. А. Рябуха, С. А. Сильянов [и др.] // Геология и геофизика. – 2019б. – № 9. – С. 1310–1330.
23. Гибшер, Н. А. Рудоносные флюиды золоторудного месторождения Эльдorado (Енисейский кряж, Россия) / Н. А. Гибшер, А. А. Томиленко, А. М. Сазонов [и др.] // Геология и геофизика. – 2018б. – Т. 59. – С. 983–996.
24. Гибшер, Н. А. Характеристика металлоносных флюидов и возраст формирования золоторудного месторождения Панимба (Енисейский кряж, Россия) / Н. А. Гибшер, М. А. Рябуха, А. А. Томиленко [и др.] // Геология и геофизика. – 2017. – Т. 58, № 11. – С. 1721–1741.
25. Гибшер, Н. А. Элементы платиновой группы и рений во флюидах Олимпиадинского золоторудного месторождения (Енисейский кряж, Россия) / Н. А. Гибшер, О. А. Козьменко, А. А. Томиленко [и др.] // Тез. XVIII Всерос. конф. по термобарогеохимии. – М. : Минерал. музей им. А. Е. Ферсмана, 2018а. – С. 36–38.
26. Голева, Г. А. Геохимические регуляторы распределения и форм миграции золота в природных водах / Г. А. Голева, В. А. Кривенков, З. Г. Гуц // Геохимия. – 1970. – № 6. – С. 744–757.
27. Горячев, Н. А. Наталкинское золоторудное месторождение мирового класса: распределение РЗЭ, флюидные включения, стабильные изотопы кислорода и условия формирования руд (северо-восток России) / Н. А. Горячев, О. В. Викентьева, Н. С. Бортников [и др.] // Геология рудных месторождений. – 2008. – Т. 50, № 5. – С. 414–444.
28. Добрецов, Н. Л. Метаморфизм мезозойских и кайнозойских складчатых областей. Метаморфические комплексы Азии / Н. Л. Добрецов. – Н. : Наука, 1977. – 221 с.
29. Забияка, А. И. Тектоника и металлогения Нижнего Приангарья / А. И. Забияка, П. П. Курганьков, Ю. В. Гусаров [и др.] ; под общ. ред. А. И. Забияки. – Красноярск : КНИИГиМС, 2004. – 322 с.
30. Знаменский, С. Е. Редкоземельные элементы и иттрий в кальците и пирите Орловского месторождения золота (Южный Урал) / С. Е. Знаменский // Литосфера. – 2017. – № 1. – С. 135–141.
31. Иванова, Л. А. Экспериментальное моделирование процесса формирования самородного углерода из флюида в системе C–O–H / Л. А. Иванова, Т. Г. Шумилова, В. Я. Медведев [и др.] // Докл. АН. – 2016. – Т. 466, № 6. – С. 704–706.
32. Кирик, С. Д. Исследование разупорядочения в структуре природного арсенопирита рентгеноструктурным анализом поликристаллов и ядерным гамма-резонансом / С. Д. Кирик,

А. М. Сазонов, С. А. Сильянов, О. А. Баюков // Журн. Сиб. федер. ун-та. Сер. Техника и технологии. – 2017. – Т. 10, № 5. – С. 578–592.

33. Ковалев, К. Р. Золотоносность арсенопирита золото-сульфидных месторождений Восточного Казахстана / К. Р. Ковалев, Ю. А. Калинин, Е. А. Наумов [и др.] // Геология и геофизика. – 2011. – Т. 52, № 2. – С. 225–242.

34. Козлов, П. С. Геодинамическая модель эволюции приенисейской палеосубдукционной зоны в неопротерозое (западная окраина Сибирского кратона), Россия / П. С. Козлов, Ю. Ф. Филиппов, И. И. Лиханов, А. Д. Ножкин // Геотектоника. – 2020. – № 1. – С. 62–78.

35. Кравцова, Р. Г. Формы нахождения золота, платины и палладия в арсенопиритах золоторудного месторождения Наталкинское (северо-восток России) / Р. Г. Кравцова, В. Л. Таусон, Е. М. Никитенко / Геохимия. – 2015. – № 11. – С. 991–999.

36. Кренделев, Ф. П. Кларки радиоактивных элементов в породах докембрия Енисейского края / Ф. П. Кренделев. – М. : Наука, 1971. – 375 с.

37. Кряжев, С. Г. Генетические модели и критерии прогноза золоторудных месторождений в углеродисто-терригенных комплексах : дис. ... д-ра геол.-минерал. наук : 25.00.11 / Кряжев Сергей Гаврилович. – М., 2017. – 288 с.

38. Ли, Л. В. Олимпиадинское месторождение вкрапленных золото-сульфидных руд / Л. В. Ли. – Красноярск : КНИИГиМС, 2003. – 120 с.

39. Лиханов, И. И. Геохимические свидетельства природы протолита железисто-глиноземистых метапелитов Кузнецкого Алатау и Енисейского края / И. И. Лиханов, В. В. Ревердатто, А. Е. Вершинин // Геология и геофизика. – 2006. – Т. 47, № 1. – С. 119–131.

40. Лиханов, И. И. Гренвильские тектонические события и эволюция Енисейского края, западная окраина Сибирского кратона / И. И. Лиханов, А. Д. Ножкин, В. В. Ревердатто, П. С. Козлов // Геотектоника. – 2014. – Т. 48, № 5. – С. 116–137.

41. Лиханов, И. И. Зональность граната в метапелитах как следствие трех метаморфических событий в докембрийской истории Енисейского края / И. И. Лиханов, В. В. Ревердатто, П. С. Козлов [и др.] // Петрология. – 2013. – Т. 21, № 6. – С. 612–631.

42. Метелкин, Д. В. Неопротерозойский этап эволюции Родинии в свете новых палеомагнитных данных по западной окраине Сибирского кратона / Д. В. Метелкин, В. А. Верниковский, А. Ю. Казанский // Геология и геофизика. – 2007. – Т. 48, № 1. – С. 42–59.

43. Мурзин, В. В. Неэквивалентные позиции атомов железа в золотосодержащем арсенопирите по данным мёссбауэровской спектроскопии / В. В. Мурзин, В. А. Семенкин, С. Г. Суставов [и др.] // Геохимия. – 2003. – № 8. – С. 893–902.

44. Неволько, П. А. Геологические и физико-химические условия формирования сурьмяной минерализации на золоторудных месторождениях Енисейского края : дис. ... канд. геол.-минерал. наук : 25.00.11 / Неволько Петр Александрович. – Новосибирск, 2009. – 186 с.

45. Некрасова, А. Н. Первые данные о распределении R3Э, Li, Rb, Cs, Sr, Ba в самородном золоте месторождений основных золотоносных провинций России / А. Н. Некрасова, Л. А. Николаева, С. А. Миляев, С. В. Яблокова // Докл. АН. – 2010. – Т. 432, № 5. – С. 660–663.

46. Некрасова, Н. А. Структурная характеристика углеродистого вещества золоторудных месторождений Панимба и Эльдорадо (Енисейский край) / Н. А. Некрасова, С. А. Сильянов // Материалы V Междунар. конф. памяти акад. А. П. Карпинского. – СПб., 2017. – С. 771–774.

47. Новожилов, Ю. И. Золото-сульфидные месторождения в углеродисто-терригенных толщах. Месторождение Олимпиадинское / Ю. И. Новожилов, А. М. Гаврилов. – М. : ЦНИГРИ, 1999. – 175 с.

48. Новожилов, Ю. И. Олимпиадинское месторождение. Золоторудные месторождения СССР / Ю. И. Новожилов, А. А. Стороженко, А. М. Гаврилов [и др.]. – М. : ЦНИГРИ, 1986. – 175 с.

49. Новожилов, Ю. И. Уникальное промышленное золото-сульфидное месторождение Олимпиада в верхнепротерозойских терригенных отложениях / Ю. И. Новожилов, А. М. Гаврилов, С. В. Яблокова, В. И. Арефьева // Руды и металлы. – 2014. – № 3. – С. 51–64.

50. Ножкин, А. Д. Этапы позднепротерозойского магматизма и возрастные рубежи золотого оруденения Енисейского кряжа / А. Д. Ножкин, А. С. Борисенко, П. А. Неволько // Геология и геофизика. – 2011. – Т. 52, № 1. – С. 158–181.
51. Ножкин, А. Д. Sm-Nd-изотопная систематика метапелитов докембрия Енисейского кряжа и вариации возраста источников сноса / А. Д. Ножкин, О. М. Туркина, А. В. Маслов [и др.] // Докл. АН. – 2008. – Т. 429, № 6. – С. 795–800.
52. Пальянова, Г. А. Состав пирротина как индикатор условий минералообразования на золоторудном месторождении Советское (Енисейский кряж, Россия) / Г. А. Пальянова, А. М. Сазонов, Т. В. Журавкова, С. А. Сильянов // Геология и геофизика. – 2019. – № 7. – С. 934–354.
53. Песков, Е. Г. Геологические проявления холодной дегазации Земли / Е. Г. Песков. – Магадан, 2000. – 279 с.
54. Петров, В. Г. Золото в опорных разрезах верхнего докембрия западной окраины Сибирской платформы / В. Г. Петров. – Новосибирск : Наука, 1976. – Вып. 320. – 213 с.
55. Петров, В. Г. Условия золотоносности северной части Енисейского кряжа / В. Г. Петров. – Новосибирск : Наука, 1974. – 138 с.
56. Петровская, Н. В. Золотое оруденение Енисейского кряжа и особенности процессов формирования золотоносных руд : дис. ... д-ра геол.-минерал. наук / Петровская Нина Васильевна. – М., 1954. – 531 с.
57. Полева, Т. В. Геология золоторудного месторождения Благодатное в Енисейском кряже : монография / Т. В. Полева, А. М. Сазонов. – М. : Экон. газ., 2012. – 290 с.
58. Полева, Т. В. Геология и вещественный состав руд месторождения Благодатное (Енисейский кряж) : дис. ... канд. геол.-минерал. наук : 25.00.11 / Полева Татьяна Владимировна. – Красноярск, 2011. – 185 с.
59. Прокофьев, В. Ю. Золоторудное месторождение Дарасун (Восточное Забайкалье, Россия): химический состав, распределение редких земель, изучение стабильных изотопов углерода и кислорода в карбонатах рудных жил / В. Ю. Прокофьев, Н. С. Бортников, В. А. Коваленкер [и др.] // Геология рудных месторождений. – 2010. – Т. 52, № 2. – С. 91–125.
60. Прокофьев, В. Ю. Исследование флюидных включений в минералах Олимпиадинского Au-(Sb-W)-месторождения (Енисейский кряж) / В. Ю. Прокофьев, З. Б. Афанасьева, Г. Ф. Иванова [и др.] // Геохимия. – 1994. – № 7. – С. 1012–1029.
61. Рамдор, П. Рудные минералы и их сростания / П. Рамдор. – М. : Изд-во иностр. лит., 1962. – 1132 с.
62. Римская-Корсакова, М. Н. Редкоземельные элементы в сульфидах подводных гидротермальных источников Атлантического океана / М. Н. Римская-Корсакова, А. В. Дубинин // Докл. АН. – 2003. – Т. 389, № 5. – С. 672–676.
63. Рябуха, М. А. РТХ-параметры метаморфогенных и гидротермальных флюидов: изотопия и возраст формирования Богунайского золоторудного месторождения южной части Енисейского кряжа (Россия) / М. А. Рябуха, Н. А. Гибшер, А. А. Томиленко [и др.] // Геология и геофизика. – 2015. – Т. 56, № 6. – С. 1153–1172.
64. Савичев, А. А. Золото-сульфидное оруденение Северо-Енисейского района (Сибирь) и условия его образования / А. А. Савичев, В. В. Гавриленко // Записки ВМО. – 2003. – № 2. – С. 15–32.
65. Савичев, А. А. Изотопно-геохимическая характеристика золото-сульфидного месторождения Олимпиада и его сателлитов (Енисейский кряж) / А. А. Савичев, С. С. Шевченко, М. И. Розин [и др.] // Региональная геология и металлогения. – 2006. – № 28. – С. 122–143.
66. Сазонов, А. М. Геохимия золота в метаморфических толщах / А. М. Сазонов. – Томск : ТПУ, 1998. – 166 с.
67. Сазонов, А. М. Геохронология гранитов, вмещающих сланцев и руд месторождения золота Панимба (Енисейский кряж) / А. М. Сазонов, Н. А. Некрасова, Е. А. Звягина, П. А. Тишин // Журн. Сиб. федер. ун-та. Сер. Техника и технологии. – 2016а. – Т. 9, № 2. – С. 174–188.

68. Сазонов, А. М. Золоторудная металлогения Енисейского кряжа: геолого-структурная позиция, структурные типы рудных полей / А. М. Сазонов, А. А. Ананьев, Т. В. Полева [и др.] // Журн. Сиб. федер. ун-та. Сер. Техника и технологии. – 2010. – Т. 4, № 3. – С. 371–395.
69. Сазонов, А. М. Рудогенез месторождения золота Олимпиада (Енисейский кряж, Россия) / А. М. Сазонов, Е. А. Звягина, С. А. Сильянов [и др.] // Геосферные исследования. – 2019. – № 1. – С. 17–43.
70. Сазонов, А. М. Состав, структура и примесь золота в арсенопирите золоторудных месторождений Енисейского кряжа (Россия) / А. М. Сазонов, С. А. Сильянов, Е. А. Звягина [и др.] // Основные проблемы в учении об эндогенных рудных месторождениях: новые горизонты : материалы Всерос. конф. – М. : ИГЕМ РАН, 2017. – С. 335–340.
71. Сазонов, А. М. Типоморфизм арсенопирита золоторудных месторождений Благодатное и Олимпиада (Енисейский кряж) / А. М. Сазонов, С. Д. Кирик, С. А. Сильянов [и др.] // Минералогия. – 2016б. – № 3. – С. 53–70.
72. Сазонов, А. М. Типоморфизм арсенопирита золоторудных месторождений Енисейского кряжа / А. М. Сазонов, С. А. Сильянов, Е. А. Звягина [и др.] // Цветные металлы и минералы – 2016 : сб. тез. докл. VIII Междунар. конгресса. – Красноярск : Науч.-инновац. центр, 2016в. – С. 346–347.
73. Сергеев, Н. Б. Особенности строения и вещественного состава золотоносной коры выветривания (Енисейский кряж) / Н. Б. Сергеев // Кора выветривания. – М. : Наука, 1991. – Вып. 20. – С. 77–90.
74. Сердюк, С. С. Модели месторождений золота Енисейской Сибири / С. С. Сердюк, Ю. Е. Коморовский, А. И. Зверев [и др.]. – Красноярск : Изд-во Сиб. федер. ун-та, 2010. – 582 с.
75. Сильянов, С. А. Геохимические показатели генезиса месторождения золота Панимба / С. А. Сильянов, А. М. Сазонов, П. А. Тишин [и др.] // Геосферные исследования. – 2018б. – № 3. – С. 6–21.
76. Сильянов, С. А. Кристаллическая структура арсенопиритов месторождений золота Енисейского кряжа / С. А. Сильянов, Ю. В. Князев, Н. А. Некрасова // Новое в познании процессов рудообразования : сб. материалов VII Рос.молодеж.науч.-практ. шк. – М. : ИГЕМ РАН, 2017б. – С. 263–266.
77. Сильянов, С. А. Особенности изоморфизма в природных образцах арсенопирита / С. А. Сильянов, А. М. Сазонов, Ю. В. Князев [и др.] // Цветные металлы и минералы – 2018 : сб. тез. докл. X Междунар. конгресса. – Красноярск : Науч.-инновац. центр, 2018а. – С. 1163–1174.
78. Сильянов, С. А. Структура арсенопирита золоторудных месторождений Енисейского кряжа по данным мёссбауэровской спектроскопии / С. А. Сильянов, Ю. В. Князев, Н. А. Некрасова // Материалы V Междунар. конф. памяти акад. А. П. Карпинского. – СПб., 2017а. – С. 813–815.
79. Сильянов, С. А. Термодинамические обстановки рудообразования месторождений золота Енисейского кряжа / С. А. Сильянов, Н. А. Некрасова // Тр. Всерос. ежегод. семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. – М. : ГЕОХИ РАН, 2018. – С. 232–235.
80. Сильянов, С. А. Тетраэдрические позиции атомов железа в структуре природного арсенопирита / С. А. Сильянов, Ю. В. Князев // Минералы: строение, свойства, методы исследования : Материалы X Всерос. молодеж. научн. конф. – Екатеринбург : Ин-т геологии и геохимии УрО РАН, 2019. – С. 223–224.
81. Сильянов, С. А. Типоморфизм арсенопирита золоторудных месторождений Северо-Енисейского рудного района / С. А. Сильянов, Н. А. Некрасова // Уральская минералогическая школа – 2015: XXI Всерос. науч. конф., посвящ. 70-летию Победы в Великой Отечественной войне : сб. ст. студентов, аспирантов, науч. сотрудников акад. ин-тов и преподавателей вузов геол. профиля. – Екатеринбург : ИГГ УрО РАН, 2015. – С. 89–93.
82. Сильянов, С. А. Элементы-примеси в сульфидах и золоте месторождения Олимпиада (Енисейский кряж): источники вещества и параметры флюида / С. А. Сильянов, А. М. Сазонов, П. А. Тишин [и др.] // Геология и геофизика. – 2020. (в печати).

83. Совмен, В. К. Геологическое строение золоторудных месторождений и опыт геологического обслуживания сырьевой базы компании «Полюс» в Красноярском крае / В. К. Совмен, Ю. М. Страгис, А. А. Плеханов [и др.]. – Красноярск : Версо, 2009. – 208 с.
84. Стороженко, А. А. Государственная геологическая карта Российской Федерации масштаба 1:200 000. Издание второе. Серия Енисейская. Лист О-46-III. Объяснительная записка. / А. А. Стороженко, Н. Ф. Васильев, А. Э. Динер [и др.]. – М. (СПб.), 2002.
85. Томиленко, А. А. Особенности состава флюида в рудных и безрудных зонах Советского кварц-золоторудного месторождения, Енисейский кряж (по данным изучения флюидных включений) / А. А. Томиленко, Н. А. Гибшер // *Геохимия*. – 2001. – № 2. – С. 167–177.
86. Филиппов, М. М. Рамановская спектроскопия как метод изучения глубокоуглефицированного органического вещества. Основные направления использования / М. М. Филиппов // *Тр. Карел. науч. центра РАН*. – 2014. – № 1. – С. 115–134.
87. Шабынин, Л. Л. К вопросу о миграции золота в водах в тиосульфатной форме / Л. Л. Шабынин // *Изв. ТПИ*. – 1967. – № 67. – С. 67–72.
88. Шенфиль, В. Ю. Поздний кембрий Сибирской платформы / В. Ю. Шенфиль – Новосибирск : Наука, 1991. – 185 с.
89. Яблокова, С. В. Минералогия золотоносной коры выветривания на месторождении прожилково-вкрапленных сульфидных руд в терригенно-карбонатных толщах докембрия / С. В. Яблокова, М. С. Коновалова, С. М. Сандомирская // *Тр. ЦНИГРИ*. – 1986. – Вып. 208. – С. 10–19.
90. Akagi, T. A simple thermodynamic interpretation of Ce anomaly / T. Akagi, A. Masuda // *Geochem. J.* – 1998. – Vol. 32. – P. 301–314.
91. An, F. Native antimony in the Baogutu gold deposit (west Junggar, NW China): Its occurrence and origin / F. An, Y. Zhu // *Ore Geology Rev.* – 2010 – Vol. 37. – P. 214–223.
92. Anisimova, G. S. Characteristics of Supergene Gold of Karst Cavities of the Khokhoy Gold Ore Field (Aldan Shield, East Russia) / G. S. Anisimova, L. A. Kondratieva, V. N. Kardashevskaja // *Minerals*. – 2020. – Vol. 10. – P. 139.
93. Arehart, G. B. Gold and arsenic in iron sulfides from sediment hosted disseminated gold deposits: Implication for depositional processes / G. B. Arehart, S. L. Chryssoulis, S. E. Kesler // *Econ. Geol. Bull. Soc. Econ. Geology* – 1993. – Vol. 88. – P. 171–185.
94. Augustin, J. Multi-stage and multi-sourced fluid and gold in the formation of orogenic gold deposits in the world-class Mana district of Burkina Faso – Revealed by LA-ICP-MS analysis of pyrites and arsenopyrites / J. Augustin, D. Gaboury // *Ore Geology Rev.* – 2019. – Vol. 104. – P. 495–521.
95. Barton, P. B. The Fe-Sb-S system / P. B. Barton // *Econ. Geology*. – 1971. – Vol. 66. – P. 121–132.
96. Bau, M. Rare-earth element mobility during hydrothermal and metamorphic fluid-rock interaction and significance of oxidation state of europium / M. Bau // *Chemical Geology*. – 1991. – Vol. 93. – P. 219–230.
97. Bau, M. Scavenging of dissolved yttrium and rare earths by precipitating iron oxyhydroxide: Experimental evidence for Ce oxidation, Y-Ho fractionation and lanthanide tetrad effect / M. Bau // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1999. – Vol. 63(1). – P. 67–77.
98. Belissant, R. LA-ICP-MS analyses of minor and trace elements and bulk Ge isotopes in zoned Ge-rich sphalerites from the Noailhac – Saint-Salvy deposit (France): Insights into incorporation mechanisms and ore deposition processes / R. Belissant, M.-C. Boiron, B. Luais, M. Cathelineau // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2014. – Vol. 126. – P. 518–540.
99. Belousov, I. Pyrite compositions from VHMS and orogenic Au deposits in the Yilgarn Craton, Western Australia: Implications for gold and copper exploration / I. Belousov, R. R. Large, S. Meffre [et al.] // *Ore Geology Rev.* – 2016. – Vol. 79. – P. 474–499.
100. Belyi, A. V. Development of BIONORD® technology on Olimpiada deposit refractory arsenic-gold ores treatment in conditions of Extreme North / A. V. Belyi, D. V. Chernov, N. V. Solopova // *Hydrometallurgy*. – 2018. – Vol. 179. – P. 188–191.

101. Benzaazoua, M. Gold-bearing arsenopyrite and pyrite in refractory ores: analytical refinements and new understanding of gold mineralogy / M. Benzaazoua, P. Marion, F. Robaut, A. Pinto // *Mineral. Mag.* – 2007. – Vol. 71. – P. 123–142.
102. Beyssac, O. Graphitization in a high-pressure, low-temperature metamorphic gradient: a Raman microspectroscopy and HRTEM study / O. Beyssac, J.-N. Rouzaud, B. Goffe [et al.] // *Contrib Mineral. Petrol.* – 2002a. – Vol. 143. P. – 19–31.
103. Beyssac, O. On the characterization of disordered and heterogeneous carbonaceous materials by Raman spectroscopy / O. Beyssac, B. Goffe, J.-P. Petitet [et al.] // *Spectrochimica Acta Part A.* – 2003. – Vol. 59. – P. 2267–2276.
104. Beyssac, O. Raman spectra of carbonaceous material in metasediments; a new geothermometer / O. Beyssac, B. Goffe, C. Chopin, J. N. Rouzaud // *J. Metamorphic Geology.* – 2002b. – № 20. – P. 859–871.
105. Bindi, L. Stoichiometric arsenopyrite, FeAsS, from La Roche-Balue Quarry Loire-Atlantique, France: Crystal structure and Mossbauer study / L. Bindi, Y. Moelo, P. Leone, M. Suchaud // *Canadian Mineralogist.* – 2012. – Vol. 50. – P. 471–479.
106. Boiron, M. C. Conditions of gold-bearing arsenopyrite crystallization in the Villeranges Basin, Marche-Combrailles shear zone, France: A mineralogical and fluid inclusion study / M. C. Boiron, M. Cathelineau, J. J. Trescases // *Econ. Geol. Bull. Soc. Econ. Geology* – 1989. – Vol. 84. – P. 1340–1362.
107. Borisenko, A. S. Gold Deposits of the Yenisei Ridge (Russia) and Age of Its Formation / A. S. Borisenko, A. M. Sazonov, P. A. Nevolko [et al.] // *Acta Geologica Sinica.* – 2014. – Vol. 88(2). – P. 686–687.
108. Braun, J. J. Cerium anomalies in lateritic profiles / J. J. Braun, M. Pagel, J. P. Muller [et al.] // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* – 1990. – Vol. 51. – P. 597–605.
109. Buerger, M. J. The symmetry and crystal structure of the minerals of the arsenopyrite group / M. J. Buerger // *Zeitschr. Kristallogr.* – 1936. – Vol. 95. – P. 83–113.
110. Cabri, L. J. Chemical speciation of gold in arsenopyrite / L. J. Cabri, M. Newville, R. A. Gordon [et al.] // *Canadian Mineralogist.* – 2000. – Vol. 38. – P. 1265–1281.
111. Cave, B. J. Multi-stage precipitation and redistribution of gold, and its collection by lead-bismuth and lead immiscible liquids in a reduced-intrusion related gold system (RIRGS); Dublin Gulch, western Canada / B. J. Cave, S.-J. Barnes, I. K. Pitcairnb [et al.] // *Ore Geology Rev.* – 2019. – Vol. 106. – P. 28–55.
112. Chinnasamy, S. S. Genetic implications of fluid-deposited disordered graphite and methane-rich inclusions in the Jonnagiri granodiorite-hosted gold deposit, Eastern Dharwar Craton, India / S. S. Chinnasamy, B. Mishra // *Ore Geology Rev.* – 2017. – Vol. 89. – P. 587–593.
113. Chouinard, A. Crystallographic controls on trace-element incorporation in Auriferous pyrite from the Pascua epithermal high-sulfidation deposit, Chile-Argentina / A. Chouinard, J. Paquette, A. E. Williams-Jones // *Canadian Mineralogist.* – 2005. – Vol. 43. – P. 951–963.
114. Chudaeva, V. A. Accumulation and fractionation of rare earth elements in surface waters of the Russian Far East under the conditions of natural and anthropogenic anomalies / V. A. Chudaeva, O. V. Chudaev // *Geochem. Int.* – 2011. – Vol. 49(5). – P. 498–524.
115. Cipriani, C. Revisione della collezione di arsenopiriti del Museo di Mineralogia dell'Università di Firenze / C. Cipriani, D. Borrini, G. Mazzetti // *Museo Scienza.* – 1998. – Vol. 14. – P. 219–228.
116. Clark, L. A. The Fe-As-S system: phase relations and applications / L. A. Clark // *Econ. Geology.* – 1960. – Vol. 55. – P. 1345–1381.
117. Cook, N. J. Arsenopyrite-Pyrite Association in an Orogenic Gold Ore: Tracing Mineralization History from Textures and Trace Elements / N. J. Cook, C. L. Ciobanu, D. Meria [et al.] // *Econ. Geology.* – 2013. – Vol. 108. – P. 1273–1283.
118. Cook, N. J. Concentrations of «Invisible Gold» in the common sulfides / N. J. Cook, S. L. Chryssoulis // *Canadian Mineralogist* – 1990. – Vol. 28. – P. 1–16.

119. Cook, N. J. Trace and minor elements in sphalerite: a LA-ICPMS study / N. J. Cook, C. L. Ciobanu, A. Pring [et al.] // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2009. – Vol. 73. – P. 4761–4791.
120. Conn, C. D. The effects of amphibolite facies metamorphism on the trace element composition of pyrite and pyrrhotite in the Cambrian Nairne Pyrite Member, Kanmantoo Group, South Australia / C. D. Conn, P. G. Spry, D. Layton-Matthews [et al.] // *Ore Geology Rev.* – 2019. – Vol. 114. – P. 103–128.
121. Craw, D. Geochemistry and mineralogy of contrasting supergene gold alteration zones, southern New Zealand / D. Craw, G. Kerr // *Applied Geochemistry*. – 2017. – Vol. 85. – P. 19–34.
122. Craw, D. Supergene gold mobility in orogenic gold deposits, Otago Schist, New Zealand / D. Craw, D. MacKenzie, P. Grieve // *New Zealand J. of Geology and Geophysics*. – 2015. – Vol. 58. – №. 2. – P. 123–136.
123. Craw, D. Water-rock interaction and acid neutralization in a large schist debris dam, Otago, New Zealand / D. Craw // *Chemical Geology*. – 2000. – Vol. 171. – P. 17–32.
124. Deditius, A. P. A proposed new type of arsenian pyrite: Composition, nanostructure and geological significance / A. P. Deditius, S. Utsunomiya, D. Renock [et al.] // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2008. – Vol. 72. – P. 2919–2933.
125. Dehnavi, A. S. Assessment of pyrite composition by LA-ICP-MS techniques from massive sulfide deposits of the Bathurst Mining Camp, Canada: From textural and chemical evolution to its application as a vectoring tool for the exploration of VMS deposits / A. S. Dehnavi, C. R. M. McFarlane, D. R. Lentz, J. A. Walker // *Ore Geology Rev.* – 2018. – Vol. 92. – P. 656–671.
126. Deol, S. LA-ICPMS and EPMA studies of pyrite, arsenopyrite and loellingite from the Bhukia-Jagpura gold prospect, southern Rajasthan, India: Implications for ore genesis and gold remobilization / S. Deol, M. Deb, R. R. Large, S. Gilbert // *Chemical Geology*. – 2012. – Vol. 326–327. – P. 72–87.
127. Ebel, D. S. Arsenic-Ag incompatibility in fahlore / D. S. Ebel, R. O. Sack // *Mineral. Mag.* – 1991. – Vol. 55. – P. 521–528.
128. Elderfield, H. The rare earth elements in rivers, estuaries, and coastal seas and their significance to the composition of the ocean waters / H. Elderfield, R. Upstill-Goddard; E. R. Sholkovitz // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1990. – Vol. 54. – P. 971–991.
129. Ernst, R. E. Long-lived connection between southern Siberia and northern Laurentia in the Proterozoic / R. E. Ernst, M. A. Hamilton, U. Söderlund [et al.] // *Nature Geoscience*. – 2016. – Vol. 9. – P. 464–470.
130. Esarte, C. Gas and soot products formed in the pyrolysis of acetylene-ethanol blends under flow reactor conditions / C. Esarte, Á. Millera, R. Bilbao, M. U. Alzueta // *Fuel Processing Technology*. – 2009. – Vol. 90. – P. 496–503.
131. Fairbrother, L. Supergene gold transformation: Biogenic secondary and nano-particulate gold from arid Australia / L. Fairbrother, J. Brugger, J. Shapter [et al.] // *Chemical Geology*. – 2012. – Vol. 320–321. – P. 17–31.
132. Ferrari, A. C. A model to interpret the Raman spectra of disordered, amorphous and nanostructured carbons / A. C. Ferrari // *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* – 2001. – Vol. 675.
133. Ferrari, A. C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects / A. C. Ferrari // *Solid State Communications*. – 2007. – Vol. 143. – P. 47–57.
134. Ferrari, A. C. Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamond-like carbon / A. C. Ferrari, J. Robertson // *Physical Rev. B*. – 2001. – Vol. 64. – P. 075414.
135. Fleet, M. E. Gold-bearing arsenian pyrite and marcasite and arsenopyrite from Carlin Trend gold deposits and laboratory synthesis / M. E. Fleet, H. Mumin // *Am Mineral*. – 1997. – Vol. 82. – P. 182–193.
136. Fougereuse, D. Gold remobilisation and formation of high grade ore shoots driven by dissolution-reprecipitation replacement and Ni substitution into auriferous arsenopyrite / D. Fougereuse,

- S. Micklethwaite, A. G. Tomkins [et al.] // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2016a. – Vol. 178. – P. 143–159.
137. Fougereuse, D. Nanoscale gold clusters in arsenopyrite controlled by growth rate not concentration: evidence from atom probe microscopy / D. Fougereuse, S. M. Reddy, D. W. Saxey [et al.] // *American Mineralogist*. – 2016. – Vol. 101. – P. 1916–1919.
138. Frenzel, M. Gallium, germanium, indium, and other trace and minor elements in sphalerite as a function of deposit type – A meta-analysis / M. Frenzel, T. Hirsch, J. Gutzmer // *Ore Geology Rev.* – 2016. – Vol. 76. – P. 52–78.
139. Genkin, A. D. A multidisciplinary study of invisible gold in arsenopyrite from four mesothermal gold deposits in Siberia, Russian Federation / A. D. Genkin, N. S. Bortnikov, L. J. Cabri [et al.] // *Econ. Geology*. – 1998. – Vol. 93, № 4. – P. 463–487.
140. George, L. L. Trace elements in hydrothermal chalcopyrite / L. L. George, N. J. Cook, B. B. P. Crowe, C. L. Ciobanu // *Mineral. Mag.* – 2018. – Vol. 82(1). – P. 59–88.
141. Goers, D. Raman Spectroscopic and Structural Studies of Heat-Treated Graphites for Lithium-Ion Batteries / D. Goers, H. Buqa, L. Hardwick [et al.] // *Ionics*. – 2003. – Vol. 9. – P. 258–265.
142. Goldfarb, R. J. Distribution, Character and Genesis of Gold Deposits in Metamorphic Terranes / R. J. Goldfarb, T. Baker, B. Dubé [et al.] // *Econ. Geology*. – 2005. – 100th Anniversary Volume. – P. 407–450.
143. Goldfarb, R. J. Orogenic gold: Common or evolving fluid and metal sources through time / R. J. Goldfarb, D. I. Groves // *Lithos*. – 2015. – Vol. 233. – P. 2–26.
144. Gourcerol, B. Thurston Application of LA ICP-MS analysis of arsenopyrite to gold metallogeny of the Meguma Terrane, Nova Scotia, Canada / B. Gourcerol, D. J. Kontak, J. A. Petrus // *Gondwana Research*. – 2020. – Vol. 81. – P. 265–290.
145. Gregory, D. D. Trace Element Content of Sedimentary Pyrite in Black Shales / D. D. Gregory, R. R. Large, J. A. Halpin [et al.] // *Econ. Geology*. – 2015. – Vol. 110. – P. 1389–1410.
146. Guangzhou, M. Existing forms of REE in gold-bearing pyrite of the Jinshan gold deposit, Jiangxi Province, China / M. Guangzhou, H. Renmin, G. Jianfeng [et al.] // *J. of Rare Earths*. – 2009. – Vol. 27, № 6. – P. 1079–1087.
147. Hart, C. J. R. Reduced intrusion-related gold systems / C. J. R. Hart // *Mineral deposits of Canada; A synthesis of major deposit-types, district metallogeny, the evolution of geological provinces, and exploration methods* / ed. W. D. Goodfellow : Geological Association of Canada, Mineral Deposits Division. – Spec. Publ. № 5. – 2005. – P. 95–112.
148. Hu, S. Raman characterization of carbonaceous material in the Macraes orogenic gold deposit and metasedimentary host rocks, New Zealand / S. Hu, K. Evans, D. Craw [et al.] // *Ore Geology Rev.* – 2015. – Vol. 70. – P. 80–95.
149. Imbert, P. Study of naturally occurring sulfides, sulfarsenides and arsenides of iron by Mössbauer effect / P. Imbert, A. Gerard, M. Wintenberger // *Compt. Rend.* – 1963. – Vol. 256. – P. 43–91.
150. Jedwab, J. Graphite crystals in hydrothermal vents / J. Jedwab, J. Boulègue // *Nature*. – 1984. – Vol. 310. – P. 41–43.
151. Jiuling, L. The existence of the negative charge of gold in sulphide minerals and its formation mechanism / L. Jiuling, F. Daming, Q. Feng, Z. Guilan // *Acta Geol. Sin.* – 1995. – Vol. 8. – P. 303–315.
152. Johan, Z. Arsenopyrite aurifere: mode de substitution de Au dans la structure de FeAsS / Z. Johan, E. Marcoux, M. Bonnemaïson // *C. R. French Acad. Sci.* – 1989. – Ser. 2. – P. 185–191.
153. Kalinin, A. A. Mustard Gold in the Oleninskoe Gold Deposit, Kolmozero – Voronya Greenstone Belt, Kola Peninsula, Russia / A. A. Kalinin, Y. E. Savchenko, E. A. Selivanova // *Minerals*. – 2019. – Vol. 9. – P. 786.
154. Kalinin, Yu. Aggregation and Differentiation of Gold and Silver during the Formation of the Gold Bearing Regolith (on the Example of Kazakhstan Deposits) / Yu. Kalinin, G. Pal'yanova, N. Bortnikov [et al.] // *Dokl. Earth Sciences*. – 2018. – Vol. 482(1). – P. 1193–1198.

155. Kalinin, Yu. A. Gold in the weathering crust at the Suzdal' deposit (Kazakhstan) / Yu. A. Kalinin, K. R. Kovalev, E. A. Naumov, M. V. Kirillov // *Russian Geology and Geophysics*. – 2009. – Vol. 50, № 3. – P. 174–187.
156. Kalinin, Y. A. Supergene remobilization of Au in Au-bearing regolith related to orogenic deposits: A case study from Kazakhstan / Y. A. Kalinin, G. A. Palyanova, E. A. Naumov [et al.] // *Ore Geology Rev.* – 2019. – Vol. 109. – P. 358–369.
157. Kawabe, I. REE partitioning between precipitates and weakly acid NaCl solutions: Convex tetrad effect and fractionation of Y and Sc from heavy lanthanides / I. Kawabe, A. Ohta, S. Ishu [et al.] // *Geochem. J.* – 1999. – Vol. 33. – P. 167–179.
158. Keith, M. A review of Te and Se systematics in hydrothermal pyrite from precious metal deposits: Insights into ore-forming processes / M. Keith, D. J. Smith, G. R. T. Jenkin [et al.] // *Ore Geology Rev.* – 2018. – Vol. 96. – P. 269–282.
159. Kerler, W. Isomerieverschiebung und Quadrupolaufspaltung beim Mößbauer-Effekt von Fe^{57} in Eisenverbindungen / W. Kerler, W. Neuwirth, E. Z. Luck // *Zeitschrift für Physik*. – 1963. – Vol. 175(2). – P. 200–220.
160. Kerr, G. Mineralogy and geochemistry of biologically-mediated gold mobilisation and redeposition in a semiarid climate, Southern New Zealand / G. Kerr, D. Craw // *Minerals*. – 2017. – Vol. 7. – P. 147.
161. Kjekshus, A. The significance of π Back-Bonding in compounds with pyrite, marcasite and arsenopyrite Type structures / A. Kjekshus, D. G. Nicholson // *Acta Chemica Scand.* – 1971. – Vol. 25. – P. 866–876.
162. Konstantinov, M. M. Specific crustal features for large and superlarge endogenic gold deposits (Siberia and Far East regions) / M. M. Konstantinov, S. V. Cherkasov, R. F. Dankovtsov // *Geology Tectonics and Metallogeny*. – 1999. – Vol. 7, № 2. – P. 143–147.
163. Koppi, A. J. Rare earth trends and cerium-uranium-manganese association in weathered rock from Koongarra, Northern Territory, Australia / A. J. Koppi, R. Edis, D. J. Field [et al.] // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1996. – Vol. 60. – P. 1695–1707.
164. Kretschmar, U. Phase relations involving arsenopyrite in the system Fe–As–S and their application / U. Kretschmar, S. D. Scott // *Canadian Mineralogist* – 1976. – Vol. 14. – P. 364–386.
165. Kun, L. Trace element and REE geochemistry of the Zhewang gold deposit, southeastern Guizhou Province, China / L. Kun, Y. Ruidong, C. Wenyong [et al.] // *Chin. J. Geochem.* – 2014. – Vol. 33. – P. 109–118.
166. Kuzmichev, A. B. The Precambrian of Transangaria, Yenisei Ridge (Siberia): Neoproterozoic microcontinent, Grenville-age orogen, or reworked margin of the Siberian craton? / A. B. Kuzmichev, E. V. Sklyarov // *J. of Asian Earth Sciences*. – 2016. – Vol. 115. – P. 419–441.
167. Lambert, J. M. The kinetics and mechanism of the pyrite-to-pyrrhotite transformation / J. M. Lambert, G. Simkovich, P. L. Walker // *Metallurgical and materials transformations*. – 1998. – Vol. 29. – P. 951–963.
168. Large, R. R. A Carbonaceous Sedimentary Source-Rock Model for Carlin-Type and Orogenic Gold Deposits / R. R. Large, S. W. Bull, V. V. Maslennikov // *Econ. Geology*. – 2011. – Vol. 106. – P. 331–358.
169. Large, R. R. Invisible Gold Paragenesis and Geochemistry in Pyrite from Orogenic and Sediment-Hosted Gold Deposits / R. R. Large, V. V. Maslennikov // *Minerals*. – 2020. – Vol. 10. – P. 339.
170. Large R. R. Multistage Sedimentary and Metamorphic Origin of Pyrite and Gold in the Giant Sukhoi Log Deposit, Lena Gold Province, Russia / R. R. Large, V. V. Maslennikov, F. Robert [et al.] // *Econ. Geology*. – 2007. – Vol. 102. – P. 1233–1267.
171. Le Bail, A. *Ab-initio* structure determination of $LiSbWO_6$ by X-ray powder diffraction / A. Le Bail, H. Duroy, J. L. Fourquet // *Material Research Bull.* – 1988. – Vol. 23. – P. 447–452.
172. Lee, M. LA-ICP-MS trace element analysis of arsenopyrite from the Samgwang gold deposit, South Korea, and its genetic implications / M. Lee, D. Shin, B. Yoo [et al.] // *Ore Geology Rev.* – 2019a. – Vol. 114. – P. 103147.

173. Lee, M. Sphalerite geochemistry of the Zn-Pb orebodies in the Taebaeksan metallogenic province, Korea / J. H. Lee, B. C. Yoo, Y.-S. Yang [et al.] // *Ore Geology Rev.* – 2019. – Vol. 107. – P. 1046–1067.
174. Lengke, M. Bioaccumulation of gold by sulfate-reducing bacteria cultured in the presence of gold (I)-thiosulfate complex / M. Lengke, G. Southam // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* – 2006. – Vol. 70. – P. 3646–3661.
175. Le Vaillant, M. Platinum-group elements and gold contents of arsenide and sulfarsenide minerals associated with Ni and Au deposits in Archean greenstone belts / M. Le Vaillant, S. J. Barnes, M. L. Fiorentini [et al.] // *Mineral. Mag.* – 2018. – Vol. 82(3). – P. 625–647.
176. Li, H. Geochemistry and geochronology of the Banxi Sb deposit: Implications for fluid origin and the evolution of Sb mineralization in central-western Hunan, South China / H. Li, Q.-H. Wu, N. J. Evans [et al.] // *Gondwana Research.* – 2018. – Vol. 55. – P. 112–134.
177. Li, N. Constraints on depositional conditions and ore-fluid source for orogenic gold districts in the West Qinling Orogen, China: Implications from sulfide assemblages and their trace-element geochemistry / N. Li, J. Deng, L.-Q. Yang [et al.] // *Ore Geology Rev.* – 2018. – Vol. 102. – P. 204–219.
178. Lukesh, J. S. Optical evidence of polysynthetic twinning in arsenopyrite / J. S. Lukesh // *American Mineralogist.* – 1940. – Vol. 25, № 7. – P. 619–621.
179. Majzlan, J. The nanoparticulate nature of invisible gold in arsenopyrite from Pezinok (Slovakia) / J. Majzlan, M. Chovan, P. Andras [et al.] // *N. Jb. Miner. Abh.* – 2010. – Vol. 187. – P. 1–9.
180. Makovicky, E. The stibian mustard gold from the Kriván Au deposit, Tatry Mts., Slovak Republic / E. Makovicky, M. Chovan, F. Bakos // *N. Jb. Miner. Abh.* – 2007. – Vol. 184/2. – P. 207–215.
181. Martz, P. C-O-H-N fluids circulations and graphite precipitation in reactivated Hudsonian shear zones during basement uplift of the Wollaston-Mudjatik Transition Zone: Example of the Cigar Lake U deposit / P. Martz, M. Cathelineau, J. Mercadier [et al.] // *Lithos.* – 2017. – Vol. 294–295. – P. 222–245.
182. Maslennikov, V. V. Chimneys in Paleozoic massive sulfide mounds of the Urals VMS deposits: Mineral and trace element comparison with modern black, grey, white and clear smokers / V. V. Maslennikov, S. P. Maslennikova, R. R. Large [et al.] // *Ore Geology Rev.* – 2017. – Vol. 85. – P. 64–106.
183. McClenaghan, S. H. Abundance and speciation of gold in massive sulfides of the Bathurst Mining Camp, New Brunswick, Canada / S. H. McClenaghan, D. R. Lentz, L. J. Cabri // *Canadian Mineralogist* – 2004. – Vol. 42. – P. 851–871.
184. McDonough, W. F. The composition of the Earth / W. F. McDonough, S.-S. Sun // *Chemical Geology.* – 1995. – № 120. – P. 223–253.
185. McFarlane, C. R. Geology and intrusion-related affinity of the Morila gold mine, southeast Mali / C. R. McFarlane, J. Mavrogenes, D. Lentz [et al.] // *Econ. Geology* – 2011. – Vol. 106. – P. 727–750.
186. Meffre, S. Multi-stage enrichment processes for large gold-bearing ore deposits / S. Meffre, R. R. Large, J. A. Steadman [et al.] // *Ore Geology Rev.* – 2016. – Vol. 76. – P. 268–279.
187. Merkulova, M. Revealing the Chemical Form of «Invisible» Gold in Natural Arsenian Pyrite and Arsenopyrite with High Energy-Resolution X-ray Absorption Spectroscopy / M. Merkulova, O. Mathon, P. Glatzel [et al.] // *ACS Earth Space Chem.* – 2019. – Vol. 3(9). – P. 1905–1914.
188. Monecke, T. Genetic significance of the trace element content in metamorphic and hydrothermal quartz: a reconnaissance study / T. Monecke, U. Kempe, J. Götze // *Earth and Planetary Science Letters.* – 2002. – Vol. 202. – P. 709–724.
189. Moffett, J. W. Microbially mediated cerium oxidation in sea water / J. W. Moffett // *Nature.* – 1990. – Vol. 345. – P. 421–423.
190. Monecke, T. Tetrad effect in rare earth element distribution patterns: A method of quantification with application to rock and mineral samples from granite-related rare metal deposits /

- T. Monecke, U. Kempe, J. Monecke [et al.] // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2002. – Vol. 66, № 7. – P. 1185–1196.
191. Morey, A. A. Bimodal distribution of gold in pyrite and arsenopyrite: examples from the Archean Boorara and Bardoc shear zones, Yilgarn craton, Western Australia / A. A. Morey, A. G. Tomkins, F. G. Bierlein [et al.] // *Econ. Geology*. – 2008. – Vol. 103. – P. 599–614.
192. Morgan, J. W. Rare earth element distribution in some hydrothermal elements: Evidence for crystallographic control / J. W. Morgan, G. A. Wandless // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1980. – Vol. 44. – P. 973–980.
193. Morimoto, N. Arsenopyrite crystal-chemical relations / N. Morimoto, L. A. Clark // *American Mineralogist*. – 1961. – Vol. 46(11-12). – P. 1448–1469.
194. Mumin, A. H. Gold mineralization in As-rich mesothermal gold ores of the Bogosu–Prestea mining district of the Ashanti Gold Belt, Ghana: remobilization of «invisible» gold / A. H. Mumin, M. E. Fleet, S. L. Chryssoulis // *Mineralium Deposita*. – 1994. – Vol. 29. – P. 445–460.
195. Murakami, H. Trace elements of Indium-bearing sphalerite from tin-polymetallic deposits in Bolivia, China and Japan: A femto-second LA-ICPMS study / H. Murakami, S. Ishihara // *Ore Geology Rev.* – 2013. – Vol. 53. – P. 223–243.
196. Naumov, E. A. Gold-sulfide (Au-As) Deposits of the Yenisei Ridge (Russia): Age, Sources of Metals and Nature of Fluids / E. A. Naumov, A. S. Borisenko, P. A. Nevolko [et al.] // *Proceedings of the 13th SGA Biennial Meeting*. – 2015. – P. 165–168.
197. Nickel, E. H. Structural stability of minerals with the pyrite, marcasite, arsenopyrite and lollingite structures / E. H. Nickel // *Canadian Mineralogist*. – 1968. – Vol. 9(3). – P. 311–323.
198. Normand, C. The Quebec antimony deposit; an example of gudmundite-native antimony mineralization in the ophiolitic melange of the southeastern Quebec Appalachians / C. Normand, M. Gauthier, M. Jebrak // *Econ. Geology*. – 1996. – Vol. 91(1). – P. 149–163.
199. Ohmoto, H. Isotopes of sulfur and carbon / H. Ohmoto, R. O. Rye // *Geochemistry of hydrothermal ore deposit*. N.Y.: Wiley. – 1979. – P. 509–567.
200. Ohta, A. REE(III) adsorption onto Mn dioxide (MnO₂) and Fe oxyhydroxide: Ce(III) oxidation by δ -MnO₂ / A. Ohta, I. Kawabe // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2001. – Vol. 65. – P. 695–703.
201. Okrugin, V. M. Microporous gold: Comparison of textures from Nature and experiments / V. M. Okrugin, E. Andreeva, B. Etschmann [et al.] // *American Mineralogist*. – 2014. – Vol. 99. – P. 1171–1174.
202. Palenik, C. S. «Invisible» gold revealed: Direct imaging of gold nanoparticles in a Carlin-type deposit / C. S. Palenik, S. Utsunomiya, M. Reich [et al.] // *American Mineralogist*. – 2004. – Vol. 89. – P. 1359–1366.
203. Pals, D. W. Invisible gold and tellurium in arsenic-rich pyrite from the Emperor gold deposit, Fiji: Implications for gold distribution and deposition / D. W. Pals, P. G. Spry, S. Chryssouls // *Econ. Geol. Bull. Soc. Econ. Geol.* – 2003. – Vol. 98. – P. 479–493.
204. 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 / G. Pal'yanova // *Chemical Geology*. – 2008. – № 255. – P. 399–413.
205. Paktunc, D. Distribution of gold in pyrite and in products of its transformation resulting from roasting of refractory gold ore / D. Paktunc, D. Kingston, A. Pratt, J. McMullen // *Canadian Mineralogist*. – 2006. – Vol. 44. – P. 213–227.
206. Pasteris, J. D. Fluid-deposited graphitic inclusions in quartz: Comparison between KTB (German Continental Deep-Drilling) core samples and artificially reequilibrated natural inclusions / J. D. Pasteris, I.-M. Chou // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1998. – Vol. 62, № 1. – P. 109–122.
207. Pasteris, J. D. Raman spectra of graphite as indicators of degree of metamorphism / J. D. Pasteris, B. Wopenka // *Canadian Mineralogist*. – 1991. – Vol. 29. – P. 1–9.
208. Pitcairn, I. K. Sources of metals and fluids in orogenic gold deposits: insights from the Otago and Alpine Schists, New Zealand / I. K. Pitcairn, D. A. H. Teagle, D. Craw [et al.] // *Econ. Geology* – 2006. – Vol. 101. – P. 1525–1546.

209. Pokrovski, G. S. A new view on gold speciation in sulfur-bearing hydrothermal fluids from in situ X-ray absorption spectroscopy and quantum-chemical modeling / G. S. Pokrovski, B. R. Tagirov, J. Schott [et al.] // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2009a. – Vol. 73. – P. 5406–5427.
210. Pokrovski, G. S. An in situ X-ray absorption spectroscopy study of gold-chloride complexing in hydrothermal fluids / G. S. Pokrovski, B. R. Tagirov, J. Schott [et al.] // *Chemical Geology*. – 2009b. – Vol. 259. – P. 17–29.
211. Pokrovski, G. S. Antimony speciation in saline hydrothermal fluids: A combined X-ray absorption fine structure spectroscopy and solubility study / G. S. Pokrovski, A. Yu. Borisova, J. Roux [et al.] // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2006. – Vol. 70. – P. 4196–4214.
212. Pokrovski, G. S. Experimental study of arsenic speciation in vapor phase to 500 °C: Implications for As transport and fractionation in low-density crustal fluids and volcanic gases / G.S. Pokrovski, I. V. Zakirov, J. Roux [et al.] // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2002. – Vol. 66, № 19. – P. 3453–3480.
213. Pokrovski, G. S. In situ X-ray absorption spectroscopy measurement of vapour-brine fractionation of antimony at hydrothermal conditions / G. S. Pokrovski, J. Roux, J.-L. Hazemann [et al.] // *Mineral. Mag.* – 2008. – Vol. 72(2). – P. 667–681.
214. Pokrovski, G. S. Solubility and Raman Spectroscopic Study of As(III) Speciation in Organic Compound-Water Solutions. A Hydration Approach for Aqueous Arsenic in Complex Solutions / G. S. Pokrovski, J.-M. Beny, A. V. Zotov // *J. of Solution Chemistry*. – 1999. – Vol. 28. – P. 1307–1327.
215. Pokrovski, G. S. Stability and solubility of arsenopyrite, FeAsS, in crustal fluids / G. S. Pokrovski, S. Kara, J. Roux // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2002. – Vol. 66, № 13. – P. 2361–2378.
216. Pokrovski, G. S. The effect of sulfur on vapor-liquid fractionation of metals in hydrothermal systems / G. S. Pokrovski, A. Yu. Borisova, J.-C. Harrichoury // *Earth and Planetary Science Letters*. – 2008. – Vol. 266. – P. 345–362.
217. Pokrovski, G. S. The nature and partitioning of invisible gold in the pyrite-fluid system / G. S. Pokrovski, M. A. Kokh, O. Proux [et al.] // *Ore Geology Rev.* – 2019. – Vol. 109. – P. 545–563.
218. Pokrovski, G. Thermodynamic properties and stoichiometry of As (III) hydroxide complexes at hydrothermal conditions / G. Pokrovski, R. Gout, J. Schott [et al.] // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1996. – Vol. 60(5). – P. 737–749.
219. Radomskaya, V. I. Geochemical features of rare-earth elements in surface and subsurface waters in the field of the Albynskoe Gold-Bearing Placer, Amur oblast / V. I. Radomskaya, S. M. Radomskii, E. N. Kulik [et al.] // *Water Resour.* – 2017. – Vol. 44(2). – P. 284–296.
220. Rahl, J. M. Raman spectroscopic carbonaceous material thermometry of low-grade metamorphic rocks: Calibration and application to tectonic exhumation in Crete, Greece / J. M. Rahl, K. M. Anderson, M. T. Brandon, C. Fassoulas // *Earth and Planetary Science Letters*. – 2005. – Vol. 240. – P. 339–354.
221. Reich, M. Solubility of gold in arsenian pyrite / M. Reich, S. E. Kesler, S. Utsunomiya [et al.] // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2005. – Vol. 69. – P. 2781–2796.
222. Reith, F. Biogeochemical cycling of gold: Transforming gold particles from arctic Finland / F. Reith, M. A. D. Rea, P. Sawley [et al.] // *Chemical Geology*. – 2018. – Vol. 483. – P. 511–529.
223. Reith, F. Geobiological Cycling of Gold: From Fundamental Process Understanding to Exploration Solutions / F. Reith, J. Brugger, C. M. Zammit [et al.] // *Minerals*. – 2013. – Vol. 3. – P. 367–394.
224. Reith, F. Mechanisms of gold biomineralization in the bacterium *Cupriavidus metallidurans* / F. Reith, B. Etschmann, C. Grosse [et al.] // *PNAS*. – 2009. – Vol. 106, № 42. – P. 17757–17762.
225. Reith, F. Supergene gold transformation: Secondary and nano-particulate gold from southern New Zealand / F. Reith, L. Stewart, S. A. Wakelin // *Chemical Geology*. – 2012. – Vol. 320–321. – P. 32–45.
226. Reith, F. The geomicrobiology of gold / F. Reith, M. F. Lengke, D. Falconer [et al.] // *ISME J.* – 2007. – Vol. 1. – P. 567–584.

227. Roman, N. Geochemical and micro-textural fingerprints of boiling in pyrite / N. Roman, M. Reich, M. Leisen [et al.] // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2019. – Vol. 246. – P. 60–85.
228. Rudnick, R. L. The composition of the continental crust / R. L. Rudnick, S. Gao // *Treatise on Geochemistry*. – 2003. – Vol. 3. – P. 1–64.
229. Sazonov, A. M. Composition and Ligand Microstructure of Arsenopyrite from Gold Ore Deposits of the Yenisei Ridge (Eastern Siberia, Russia) / A. M. Sazonov, S. A. Silyanov, O. A. Bayukov [et al.] // *Minerals*. – 2019. – Vol. 9. – P. 737.
230. Sazonov, A. M. Olympiada Gold Deposit, Yenisei Ridge, Russia / A. M. Sazonov, K. V. Lobanov, E. A. Zvyagina, S. I. Leontiev, S. A. Silyanov [et al.] // *Geology of the world's major gold deposits and provinces* / eds. R. H. Sillitoe, R. J. Goldfarb, F. Robert, S. F. Simmons : Soc. of Econ. Geologists Spec. Publ. 23. – 2020. In Press.
231. Sazonov, A. M. Ore-forming conditions of the Blagodats gold deposit in the Riphean metamorphic rocks of the Yenisey Ridge according to geochemical and isotopic data / A. M. Sazonov, I. F. Gertner, E. A. Zvyagina [et al.] // *J. Sib. Fed. Univ. Eng. Technol.* – 2009. – Vol. 2(2). – P. 203–220.
232. Schofield, E. J. Strain development in nanoporous metallic foils formed by de alloying / E. J. Schofield, B. Ingham, A. Turnbull [et al.] // *Applied Physics Letters*. – 2008. – Vol. 92. – P. 043118.
233. Scott, S. D. Chemical behaviour of sphalerite and arsenopyrite in hydrothermal and metamorphic environments / S. D. Scott // *Mineral Mag.* – 1983. – Vol. 47. – P. 427–435.
234. Seal, R. R. Super ambient heat capacities of synthetic stibnite, berthierite, and chalcostibite; revised thermodynamic properties and implications for phase equilibria / R. R. Seal, R. A. Robie, P. B. Barton, B. S. Hemingway // *Economic Geology*. – 1992. – Vol. 87(7). – P. 1911–1918.
235. Shao, Y.-J. Trace Element Analysis of Pyrite from the Zhengchong Gold Deposit, Northeast Hunan Province, China: Implications for the Ore-Forming Process / Y.-J. Shao, W.-S. Wang, Q.-Q. Liu, Y. Zhang // *Minerals*. – 2018. – Vol. 8. – P. 262.
236. Seto, M. Chemical condition for the appearance of a negative Ce anomaly in stream waters and groundwaters / M. Seto, A. Akagi // *Geochem. J.* – 2008. – Vol. 42. – P. 371–380.
237. Sharp, Z. D. A re-examination of the arsenopyrite geothermometer: pressure considerations and applications to natural assemblages / Z. D. Sharp, E. J. Essene, W. C. Kelly // *Canadian Mineralogist*. – 1985. – Vol. 23. – P. 517–534.
238. Simon, G. Geochemistry and textures of gold-bearing arsenian pyrite, Twin Creeks, Nevada: Implications for deposition of gold in Carlin-type deposits / G. Simon, S. E. Kesler, S. Chryssoulis // *Econ. Geol. Bull. Soc. Econ. Geol.* – 1999. – Vol. 94. – P. 405–421.
239. Simon, G. Oxidation state of gold and arsenic in gold-bearing arsenian pyrite / G. Simon, H. Huang, J. E. Penner-Hahn [et al.] // *American Mineralogist*. – 1999. – Vol. 84. – P. 1071–1079.
240. Stankovic, J. K. Typochemizmu arseenopyritu z niektorých lozisk na južných svahoch Nizkých Tatier / J. Stankovic, D. Jancula // *Miner. Slov.* – 1981. – Vol. 13, № 4. – P. 373–377.
241. Stezeryanskii, E. Determination of the stability constants of gold(I) thiosulfate complexes by differential UV spectroscopy / E. Stezeryanskii, O. V'yunov, A. Omelchuk // *J. Solution Chem.* – 2015. – Vol. 44(8). – P. 1749–1755.
242. Sung, Y. H. Invisible gold in arsenian pyrite and arsenopyrite from a multistage Archaean gold deposit: Sunrise Dam, Eastern Goldfields Province, Western Australia / Y. H. Sung, J. Brugger, C. L. Ciobanu [et al.] // *Mineralium Deposita*. – 2009. – Vol. 44. – P. 765–791.
243. Sun, G. Trace element contents and in situ sulfur isotope analyses of pyrite in the Baiyun gold deposit, NE China: Implication for the genesis of intrusion related gold deposits / G. Sun, Q. Zeng, L. Zhou [et al.] // *Ore Geology Rev.* – 2020. – Vol. 118. – P. 103330.
244. Sun, S.-C. In-situ trace elements on pyrite and arsenopyrite of the Zhengchong gold deposit, Jiangnan Orogen: Insights for the mineralization mechanism / S.-C. Sun, L.-Q. Yang, L. Zhang [et al.] // *Ore Geology Rev.* – 2020. – Vol. 122. – P. 103486.
245. Tatsuka, K. Tetrahedrite stability relations in the Cu–Fe–Sb–S system / K. Tatsuka, N. Morimoyo // *American Mineralogist*. – 1977. – Vol. 62. – P. 1101–1109.

246. Taylor, S. R. The Continental Crust: Its Composition and Evolution / S. R. Taylor, S. M. McLennan – Oxford, Blackwell Scientific Publications: 1985. – 312 p.
247. Thomas, H. V. Pyrite and Pyrrhotite Textures and Composition in Sediments, Laminated Quartz Veins, and Reefs at Bendigo Gold Mine, Australia: Insights for Ore Genesis / H. V. Thomas, R. R. Large, S. W. Bull [et al.] // *Econ. Geology*. – 2011. – Vol. 106(1). – P. 1–31.
248. Tolstykh, N. D. Mustard Gold of the Gaching Ore Deposit (Maletoyvayam Ore Field, Kamchatka, Russia) / N. D. Tolstykh, G. A. Palyanova, O. V. Bobrova, E. G. Sidorov // *Minerals*. – 2019. – Vol. 9. – P. 489.
249. Tomilenko, A. A. Geochemical and isotopic properties of fluid from gold-bearing and barren quartz veins of the Sovetskoye deposit (Siberia, Russia) / A. A. Tomilenko, N. A. Gibsher, Y. V. Dublaynsky, L. Dallai // *Econ. Geology*. – 2010. – Vol. 105. – P. 375–394.
250. Tooth, B. Bismuth speciation in hydrothermal fluids: An X-ray absorption spectroscopy and solubility study / B. Tooth, B. Etschmann, G. S. Pokrovski [et al.] // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2013. – Vol. 101. – P. 156–172.
251. Toulmin, P. A thermodynamic study of pyrite and pyrrhotite / P. Toulmin, P. B. Barton // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1964. – Vol. 288. – P. 641–671.
252. Touson, V. L. Gold solubility in the common gold-bearing minerals: Experimental evaluation and application to pyrite / V. L. Touson // *Eur. J. of Mineralogy*. – 1999. – Vol. 11. – P. 937–947.
253. Trigub, A. L. X-ray spectroscopy study of the chemical state of «invisible» Au in synthetic minerals in the Fe–As–S system / A. L. Trigub, B. R. Tagirov, K. O. Kvashnina [et al.] // *American Mineralogist*. – 2017. – Vol. 102. – P. 1057–1065.
254. Vernikovskiy, V. A. Neoproterozoic accretionary and collisional events on the western margin of the Siberian craton: new geological and geochronological evidence from the Yenisey Ridge / V. A. Vernikovskiy, A. E. Vernikovskaya, A. B. Kotov [et al.] // *Tectonophysics*. – 2003. – Vol. 375. – P. 147–168.
255. Vikent'eva, O. V. Intrusion-related gold-bismuth deposits of North-East Russia: *PTX*-parameters and sources of hydrothermal fluids / O. V. Vikent'eva, V. Yu. Prokofiev, G. N. Gamyaniin [et al.] // *Ore Geology Rev.* – 2018. – Vol. 102. – P. 240–259.
256. Vikentyev, I. V. Vorontsovka Carlin-style gold deposit in the North Urals: Mineralogy, fluid inclusion and isotope data for genetic model / I. V. Vikentyev, E. E. Tyukova, O. V. Vikent'eva [et al.] // *Chemical Geology*. – 2019. – Vol. 508. – P. 144–166.
257. Voute, F. Sulfur isotopes, trace element, and textural analyses of pyrite, arsenopyrite and base metal sulfides associated with gold mineralization in the Pataz-Parcoy district, Peru: implication for paragenesis, fluid source and gold deposition mechanisms / F. Voute, S. G. Hagemann, N. J. Evans, C. Villanes // *Mineralium Deposita*. – 2019. – Vol. 54. – P. 1077–1100.
258. Wagner, T. Gold upgrading in metamorphosed massive sulfide ore deposits: Direct evidence from laser-ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry analysis of invisible gold / T. Wagner, R. Klemm, T. Wenzel, B. Mattsson // *Geology*. – 2007. – Vol. 35, № 9. – P. 775–778.
259. Webster, J. G. The solubility of gold and silver in the system Au–Ag–S–O₂–H₂O at 25 °C and 1 atm / J. G. Webster // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1986. – Vol. 50. – P. 1837–1845.
260. Wei, C. Distribution and occurrence of Ge and related trace elements in sphalerite from the Lehong carbonate-hosted Zn–Pb deposit, northeastern Yunnan, China: Insights from SEM and LA-ICP-MS studies / C. Wei, L. Ye, Y. Hu [et al.] // *Ore Geology Rev.* – 2019. – Vol. 115. – P. 103175.
261. Williams-Jones, A. E. Controls of mineral parageneses in the system Fe–Sb–S–O / A. E. Williams-Jones, C. Normand // *Econ. Geology*. – 1997. – Vol. 92(3). – P. 308–324.
262. Williams-Jones, A. E. Mineral parageneses in the system Fe–Sb–S at $T < 350$ °C / A. E. Williams-Jones, C. Normand // *Miner. Deposits*. – 1995. – P. 401.
263. Wopenka, B. Structural characterization of kerogens to granulite-facies graphite: Applicability of Raman microprobe spectroscopy / B. Wopenka, J. P. Pasteris // *American Mineralogist*. – 1993. – Vol. 78. – P. 533–557.

264. Wu, X. Hydrothermal synthesis of gold-bearing arsenopyrite / X. Wu, F. Delbove // *Econ. Geol. Bull. Soc. Econ. Geol.* – 1989. – Vol. 84. – P. 2029–2032.
265. Wu, Y.-F. Metal remobilization and ore-fluid perturbation during episodic replacement of auriferous pyrite from an epizonal orogenic gold deposit / Y.-F. Wu, K. Evans, J.-Y. Li [et al.] // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* – 2019. – Vol. 245. – P. 98–147.
266. Xiaohu, H. Enrichment of platinum-group elements (PGE) and Re-Os isotopic tracing for porphyry copper (gold) deposits / H. Xiaohu, Z. Hong, Z. Weiguang [et al.] // *Acta Geologica Sinica.* – 2014. – Vol. 88, № 4. – P. 1288–1309.
267. Xu, J. Indium distribution in sphalerite from sulfide-oxide-silicate skarn assemblages: a case study of the Dulong Zn–Sn–In deposit, Southwest China / J. Xu, N. J. Cook [et al.] // *Mineralium Deposita.* – 2020.
268. Xu, N. LA-ICP-MS in situ analyses of the pyrites in Dongyang gold deposit, Southeast China: Implications to the gold mineralization / N. Xu, C.-L. Wu, S.-R. Li [et al.] // *China Geology.* – 2020. – Vol. 1. – P. 1–17.
269. Yakubchuk, A. Results of pilot Re-Os dating of sulfides from the Sukhoi Log and Olympiada orogenic gold deposits, Russia / A. Yakubchuk, H. Stein, A. Wilde // *Ore geology reviews.* – 2014. – Vol. 59. – P. 21–28.
270. Yang, S. The nature of invisible gold in sulfides from the Xiangxi Au-Sb-W ore deposit in northwestern Hunan, People's Republic of China / S. Yang, N. Blum, E. Rahders, Z. Zhang // *Canadian Mineralogist.* – 1998. – Vol. 36. – P. 1361–1372.
271. Zhang, Y. Gold enrichment in hydrothermal sulfides from the Okinawa Trough: An in situ LA-ICP-MS study / Y. Zhang, F. Chu, Z. Li [et al.] // *Ore Geology Rev.* – 2020. – Vol. 116. – P. 103255.
272. Zhao, J. Mechanism and kinetics of a mineral transformation under hydrothermal conditions: Calaverite to metallic gold / J. Zhao, J. Brugger, P. V. Gundler [et al.] // *American Mineralogist.* – 2009. – Vol. 94. – P.
273. Zhuang, L. Major and trace elements and sulfur isotopes in two stages of sphalerite from the world-class Angouran Zn–Pb deposit, Iran: Implications for mineralization conditions and type / L. Zhuang, Y. Song, Y. Liu [et al.] // *Ore Geology Rev.* – 2019. – Vol. 109. – P. 184–200.

ПРИЛОЖЕНИЕ ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Образцы

Образцы для проведения аналитических исследований отобраны из керна геологоразведочных скважин, а также непосредственно из карьера. Схема размещения разведочных линий и горных выработок, а также разрезы по разведочным линиям показаны на рисунках П1–П4.

Изготовление шлифов и аншлифов проводилось по стандартным методикам в ИГМ СО РАН, Новосибирск, и ИГДГиГ СФУ, Красноярск. Препараты для электронно-микроскопического изучения (эпоксидные шашки) готовились по стандартным методикам в ИГДГиГ СФУ, Красноярск. Мономинеральные фракции для различных видов анализа отбирались следующим образом. Из исходного штуфа руды отделялся кусок, обогащенный сульфидными минералами. После этого в стальной ступе материал подвергался «мягкому» дроблению, с постоянным контролем под бинокулярной лупой, во избежание переизмельчения материала. После каждого образца ступа очищалась и промывалась. Полученный дробленый материал рассеивался. Затем фракции отмывались в стеклянной трубке с коленообразным перегибом под напором водопроводной воды.

Окончательная доводка концентрата производилась вручную под бинокулярной лупой. Для некоторых проб перед окончательной очисткой выполнялась доводка концентрата на изодинамическом магнитном сепараторе СИМ-1.

Подготовка проб для изучения методами ICP-MS, NGR, X-RFA осуществлялась путем истирания исходной чистой фракции в агатовой ступе. При этом после каждого образца ступа подвергалась тщательной очистке.

Препараты для изучения флюидных включений выбирались таким образом, чтобы охарактеризовать большинство генераций кварца. Из одной половины образца изготавливались петрографические шлифы и полированные с двух сторон (0,5 мм) пластинки для исследования индивидуальных флюидных включений. Вторую половину образца дробили и рассеивали на ситах для выделения мономинеральных фракций жильных и сульфидных минералов

Пояснения к рисунку П1:

1 – Четвертичные отложения; 2–4 – кординская свита: 2 – первая пачка, сланцы биотит-кварцевые, кварц-мусковитовые с гранатом; 3 – вторая пачка, сланцы кварц-карбонатно-слюдистые с горизонтами мраморизованных известняков, карбонат-кварц-цоизит-слюдистые, слюдисто-карбонат-кварцевые метасоматиты в пределах рудных объектов; 4 – третья пачка, сланцы углеродистые, кварц-серицитовые, карбонат-кварц, слюдистые, метасоматиты слюдисто-кварц-карбонатные, слюдисто-карбонат-кварцевые апоуглеродистые; 5 – коры выветривания, в разной степени выветрелые породы кординской свиты и гранитоиды татарско-аяхтинского комплекса, пестроцветные щебенисто-песчанистые, песчано-глинистые и глинистые образования; 6 – контуры рудных тел месторождения и их названия; 7 – разрывные нарушения; 8 – главные разрывные нарушения рудного поля и их названия; 9 – геологические границы

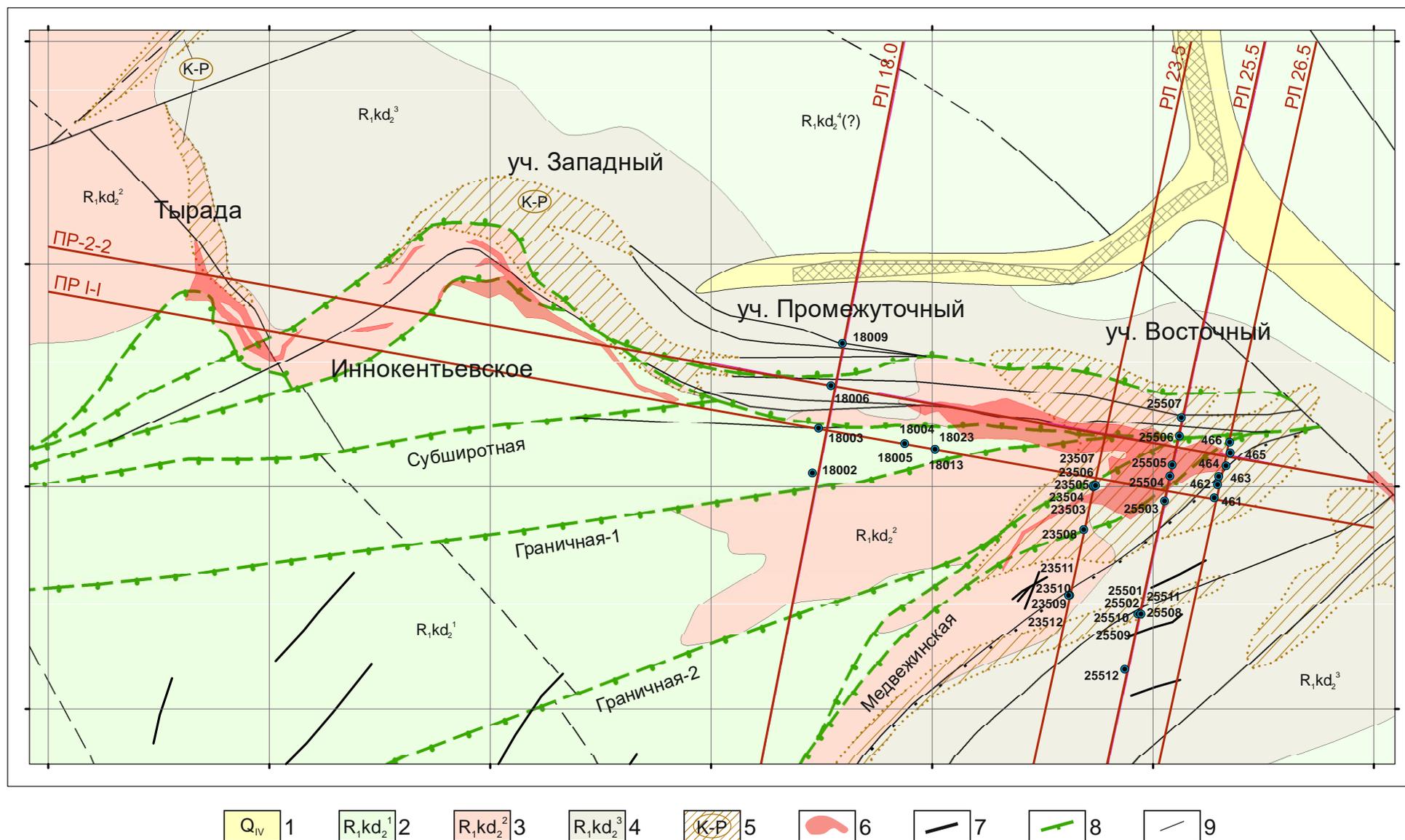


Рисунок П1 – План расположения скважин

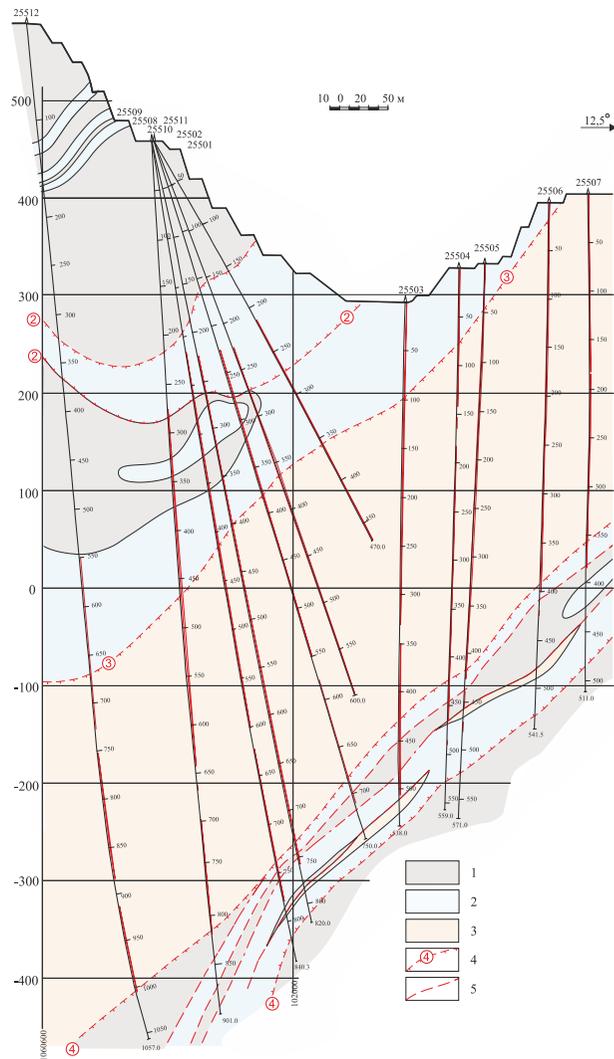


Рисунок П2 – Геологический разрез по РЛ 25.5: 1 – сланцы углеродисто-силикатные и карбонатные; 2 – мраморы кварцсодержащие; 3 – двуслюдяные кварц-кальцитовые сланцы; 4 – системы разрывных нарушений: 2 – Медвежьей; 3 – Граничной; 4 – Западной; 5 – второстепенные дизъюнктивы

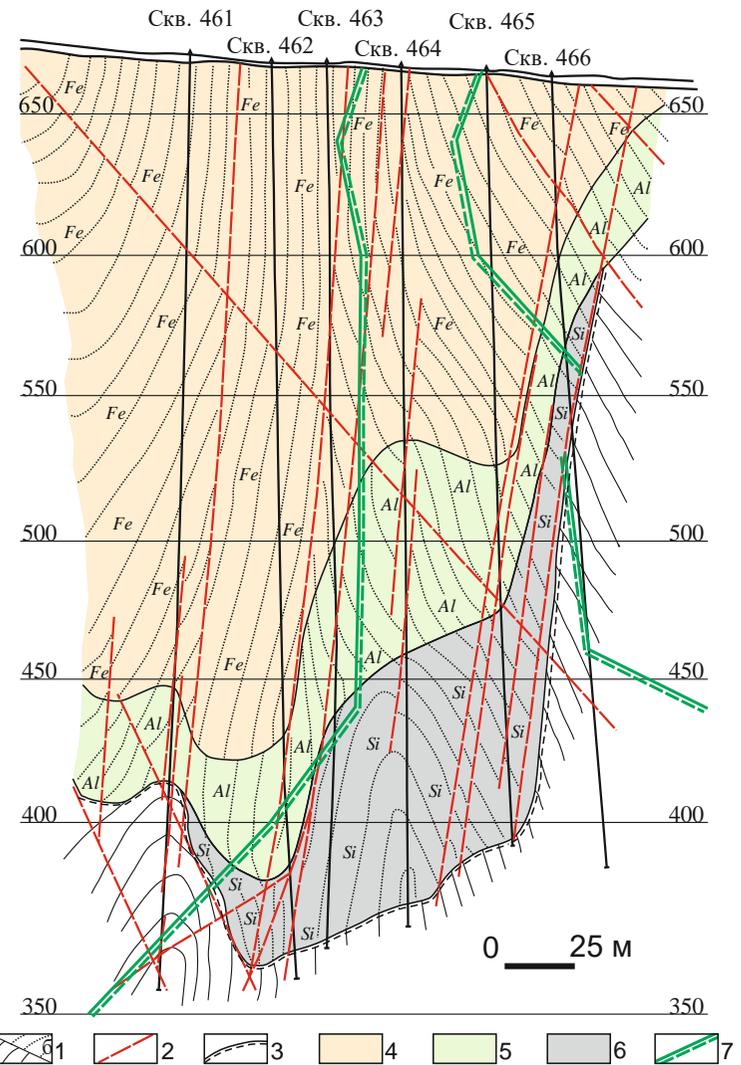
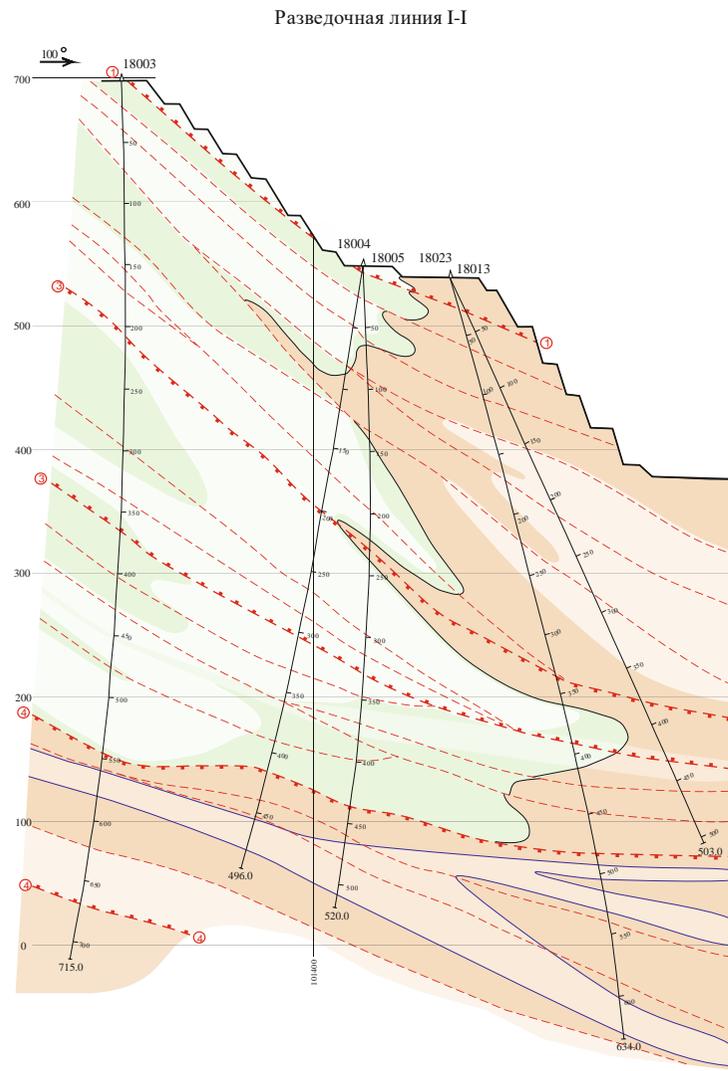
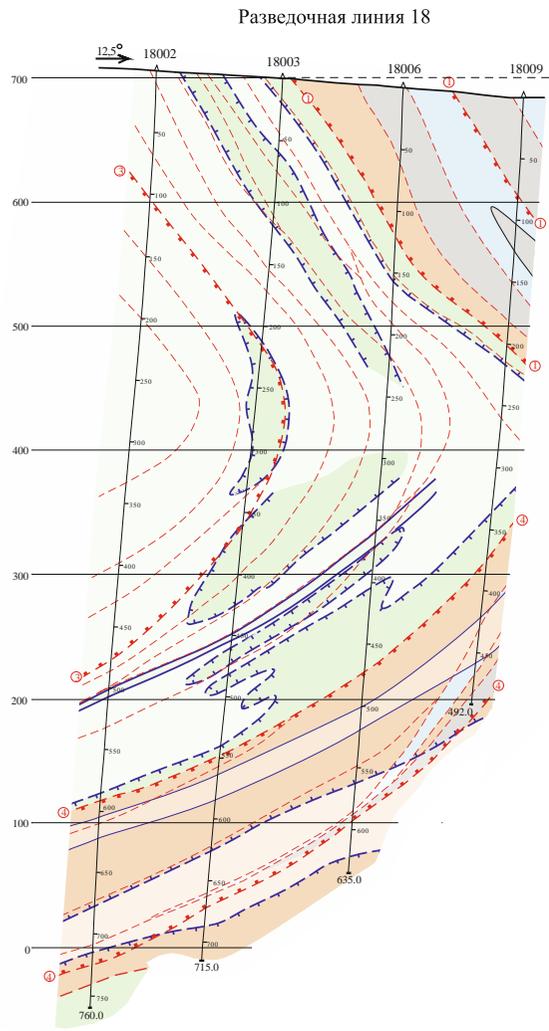


Рисунок П3 – Строение коры выветривания в сечении РЛ 26.5: 1 – полосчатость (а – коренных пород, б – реликтовая, в отложениях коры выветривания); 2 – дизъюнктивы; 3 – граница коры выветривания; 4–6 – зоны коры выветривания: 4 – железистая, 5 – глиноземистая, 6 – кремнистая; 7 – граница золоторудного тела



- Условные обозначения**
- Литологические подразделения**
- Славяны углеродисто-осликатые и карбонатные черные
 - Мраморы кварцсодержащие: полосчато-сланцеватые пепельно-серые, голубовато-серые
 - Славяны двуслоенные кварц-кальцитовые светло-серые и зеленовато-серые с коричневым оттенком
 - Славяны гранат-двуслонно-кварцевые серо-зеленые с коричневым оттенком
- Ранний рифей**
- Кораловская свита**
- Границы**
- Литологические
 - Равнина метаморфических пород
 - Между минеральными видами метакомптов
- Тектонические нарушения**
- Системы разрывных метакластических нарушений тектонических рудоуплотняющих зон: 1 - Северной (Широтной); 3 - Граничной; 4 - Западной
- Второстепенные дисъюнктивы



Рисунок П4 – Геологический разрез по РЛ 18 и РЛ I-I

Аналитические методы исследования

Оптическая микроскопия. Микроскопическое исследование руд проведено с использованием поляризационных микроскопов Carl Zeiss Axioskop 40 A Pol и Olympus BX53.

EPMA (SEM EDS/WDS). Определение элементного состава сульфидов выполнено методом микрорентгеноспектрального анализа на электронных микроскопах TESCAN VEGA II LMU с интегрированной системой рентгеновского энергодисперсионного микроанализатора OXFORD INCA ENERGY 350 в ЦКП «Аналитический центр геохимии природных систем», ТГУ, Томск (аналитики Е. В. Корбовяк, К. В. Бестемьянова); TESCAN VEGA III SBH с интегрированной системой энергодисперсионного микроанализатора Oxford X-Act в R&D центре ГМК «Норильский никель» ИГДГиГ СФУ, Красноярск (аналитик С. А. Сильянов); Jeol JXA-8100 в ИГМ СО РАН, Новосибирск (аналитик В. Н. Королюк). Условия съемки на TESCAN VEGA II LMU и TESCAN VEGA III SBH: ускоряющее напряжение 20 кВ; ток зонда (на чаше Фарадея) 2,3 нА. Условия съемки на Jeol JXA 8100: ускоряющее напряжение 20 кВ, ток зонда 50 нА, размер пучка 3–4 мкм.

ICP-MS. Элементы-примеси определены методом ICP-MS на приборе Agilent 7500cx производства Agilent Technologies. Предварительно навеска проб сульфидов поступательным разложением переводилась в азотнокислый и царско-водочный растворы, что позволяло удержать в жидкой фазе и проанализировать максимально возможный спектр элементов. Качество полученных результатов оценивалось на основании стандартов горных пород и руд BCR-2, BHWO, ССЛ-1. Анализы выполнены в ЦКП «Аналитический центр геохимии природных систем», ТГУ, Томск (аналитики Е. В. Рабцевич и Е. И. Никитина).

LA-ICP-MS. Элементы-примеси в сульфидах (сульфоарсенидах, арсенидах и других минералах) изучались с помощью лазерной абляционной системы New Wave Research UP-213 (США), сочлененной с квадрупольным масс-спектрометром Agilent 7700x (Agilent Technologies, США) в Институте минералогии ЮУ ФНИЦ МИГ УРО РАН, Миасс (аналитик Д. А. Артемьев). Измерения проводились на Nd:YAG UV лазере с длиной волны 213 нм, с настройками плотности потока (Fluence) составлявшими 1,8–5,5 Дж/см² (для пирита, пирротина, стибнита, ульманита, джемсонита, гудмундита – 1,8–3,0 Дж/см², халькопирита, арсенопирита – 3,0–4,5 Дж/см², для сфалерита – 4,0–5,5 Дж/см²), газом-носителем ячейки являлся гелий со скоростью потока 0,5–0,65 л/мин. Настройки масс-спектрометра: RF Power – 1 550 Вт, газ-носитель – аргон, скорость потока 0,8–0,9 л/мин, расход плазмообразующего газа (Ar) – 15 л/мин, расход вспомогательного газа (Ar) – 0,9 л/мин.

Каждый анализ проводился точно или линией (длиной от 60 до 1 500 мкм и скоростью от 1 до 10 мкм/с) с размером лазерного пятна диаметром от 25 до 110 мкм и частотой 5–10 Гц. Время анализа для каждого образца составляло 90 с, включая измерение фона в течение 30 с и анализ в течение 60 с. Предварительная абляция в течение 3–4 с проводилась перед каждым анализом. Между анализами, а также между анализом и преабляцией использовалась продувка газом в течение 70–120 с. Калибровка масс-спектрометра осуществлялась на калибровочных мультиэлементных растворах и эталонному материалу NIST SRM-612. Уровень молекулярных оксидов (²³²Th¹⁶O/²³²Th) поддерживался ниже 0,2 %. Соотношение ²³⁸U/²³²Th при настройке по NIST SRM-612 составляло 1:1. Внешний калибровочный стандарт USGS MASS-1¹ и NIST SRM-610, анализировали каждые 7–13 точек для учета дрейфа лазера и масс-спектрометра. Все массовые доли для NIST SRM-610 и USGS MASS-1 были взяты из базы референсных значений GeoReM.

Обработка и расчет данных проводилась с использованием пакета программ Iolite². В качестве внутреннего стандарта для пирита, пирротина, халькопирита, арсенопирита и гудмундита использовалось ⁵⁷Fe, для сфалерита – ⁶⁶Zn, для тетраэдрита – ⁶⁵Cu, для джемсонита –

¹ Wilson S. A., Ridley W. I., Koenig A. E. Development of sulphide calibration standards for the laser ablation inductively-coupled plasma mass spectrometry technique // J. Anal. Atomic Spectrom. 2002. Vol. 17. P. 406–409.

² Paton C., Hellstrom J., Paul B. [et al.] Iolite: Freeware for the visualisation and processing of mass spectrometric data // J. Anal. Atomic Spectrom. 2011. Vol. 26. P. 2508–2518.

^{208}Pb , для ульмандита – ^{60}Ni , для стибнита – ^{34}S , измеренные методом СЭМ-ЭДС. В некоторых случаях проводилась нормализация до 100 % общего количества компонентов с использованием традиционных методик³.

Рентгеноструктурный анализ. Поликристалльный рентгеноструктурный анализ арсенопиритов выполнен в Институте химии и химической технологии СО РАН, Красноярск (аналитик С. Д. Кирик). Дифрактограммы сняты с использованием $\text{CuK}\alpha$ излучения на поликристалльном дифрактометре X'Pert PRO (PANalytical) с детектором PIXcel, снабженным графитовым монохроматором. Кювета с образцом устанавливалась в стандартное положение. Съемка проводилась на отражение в геометрии (Θ - Θ) с вращением образца со скоростью $360^\circ/\text{с}$. Диапазон съемки: от 5 до 101° по шкале 2Θ , с шагом $0,026^\circ$, $\Delta t = 50$ с. Уточнение структуры проводилось методом полнопрофильного анализа (метод Ритвельда) с использованием программы FullProf⁴. В процессе уточнения на координаты атомов накладывались жесткие и мягкие ограничения с помощью весовых коэффициентов с учетом среднестатистических значений расстояний и углов^{5,6}. Расчет областей с размытой электронной плотностью выполнялся в соответствии с методикой, описанной в работе⁷.

Мёссбауэровская спектроскопия. Исследования выполнены на мономинеральных порошках арсенопирита с размером частиц, не превышающим 10 мкм. Чистота анализируемых проб контролировалась параллельным рентгенофазовым анализом, не показавшим наличия других минеральных фаз (в частности пирита, пирротина и леллингита). Толщина образцов составляла $5\text{--}10$ мг/см². мёссбауэровские спектры арсенопиритов измерены при комнатной температуре на спектрометре МС-1104Ем в геометрии пропускания с мёссбауэровским источником $\text{Co}^{57}(\text{Cr})$ по естественному содержанию железа. Анализ выполнен в ИФ СО РАН, Красноярск (аналитики О. А. Баюков, Ю. В. Князев).

Расшифровка спектров проводилась в два этапа. Сначала устанавливалось распределение вероятности квадрупольных расщеплений в экспериментальном спектре. Это позволило определить возможные неэквивалентные кристаллографические позиции железа. Для этого формировался модельный спектр, представляющий собой сумму трех групп дублетов с естественной шириной линий поглощения. Эти группы представляли собой набор квадрупольных дублетов с величиной квадрупольного расщепления (QS) от $0,0$ до $2,0$ мм/с с шагом $0,01$ мм/с. При этом каждой группе дублетов соответствовал определенный химический сдвиг (IS). Фитирование спектра выполнялось при варьировании амплитуды каждого парциального дублета в группе и химического сдвига всей группы. Результатом обработки на первом этапе стали распределения вероятности $P(\text{QS})$ для каждой из групп. Полученные пики и особенности на распределении $P(\text{QS})$ – проявлениями возможных неэквивалентных позиций и/или состояний железа, имеющих различное искажение локального окружения и электронную плотность.

Второй этап расшифровки спектров производился с учетом обнаруженных особенностей распределения $P(\text{QS})$. Модельный спектр подгонялся к экспериментальному спектру при варьировании всего набора сверхтонких параметров. При этом в процессе подгонки спектров амплитуды и ширины ложных дублетов стремились к нулю, а параметры действительных дублетов уточнялись.

Изотопный анализ свинца. Все аналитические работы выполнялись в помещениях с классами чистоты 6, 7 ИСО Института геологии и геохимии УрО РАН, Екатеринбург.

³ Longerich H. P., Jackson S. E., Günther D. Inter-laboratory note. Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometric transient signal data acquisition and analyte concentration calculation // J. Anal. Atomic Spectrom. 1996. Vol. 11. P. 899–904.

⁴ Rodriguez-Carvajal J. FullProf version 4.06, March 2009, ILL (unpublished).

⁵ Kirik S. D. Refinement of the crystal structures along the powder pattern profile by using rigid structural constraints // Crystallography. 1985. Vol. 30. P. 185–187.

⁶ Fedorov V. E., Evstafyev V. K., Kirik S. D., Mischenko A. V. Synthesis, structure and properties of the novel niobium chalcogenides NbXY // Russian J. of Inorganic Chemistry. 1981. Vol. 26, № 10. P. 2701–2707.

⁷ Kirik S. D., Dubkov A. A., Dubkova S. A. [et al.] X-ray powder study of SO_2 adsorption on type Y zeolite // Zeolites. 1992. Vol. 12. P. 292–298.

Лабораторная посуда и материалы, соприкасающиеся с реагентами и образцами, изготовлены из PFA (Savillex, США) или PTFE (Nalgene, США). Концентрированные кислоты марки ОСЧ были предварительно дважды очищены при температуре ниже температуры кипения в специальных установках (Savillex, США; Berghof, Германия). Деионизованная вода получена на установке Arium®pro (Sartorius, Германия). Навеску сульфидов отбирали в виалу Savillex с закручивающейся крышкой, добавляли смесь концентрированных кислот HCl и HNO₃ (3:1) и нагревали на электрической плитке при 120 °С в течение дня. Далее образцы выпаривали досуха и подвергали хроматографическому выделению свинца. Выделение свинца проводили с использованием распространенной HBr-HCl методики^{8,9}. Коррекцию результатов анализа на значение пробы холостого опыта для Nd, Sm и Pb не применяли ввиду их низких значений, которые не превышали 0,01 % от концентраций элементов в образцах.

Измерения изотопных отношений свинца проводили на MC-ICP-MS Neptune Plus (Thermo Finnigan) в статическом режиме из раствора 3%-й HNO₃. Чувствительность по Pb²⁰⁸ составляла 30 V/ppm. Каждое единичное измерение изотопов свинца состояло из 49 циклов, полученных при 8-секундных интеграциях с последующим измерением базовой линии в течение 30 с. Изотоп ртути ²⁰²Hg использовали для коррекции интерференций ²⁰⁴Hg на ²⁰⁴Pb (²⁰²Hg/²⁰⁴Hg = 4,350370). Для коррекции эффекта дискриминации по массе применяли сочетание внешней и внутренней нормализации. В качестве внутреннего стандарта использовали таллий¹⁰ с коррекцией по экспоненциальному закону (метку таллия добавляли к каждому образцу). Дополнительно измеряли стандарт свинца NIST SRM 981 в начале и конце измерительной сессии (максимум 10 образцов в сессии), определяли средние значения содержания изотопов свинца (ат. %) в стандарте и сравнивали с паспортными значениями. Результаты измерения образцов корректировали на относительное отклонение результатов измерения в стандарте от их паспортных значений.

Точность и долговременная воспроизводимость определения отношения изотопов свинца была оценена с использованием NIST SRM 981 с ²⁰⁴Pb/²⁰⁶Pb = 0,059063±10, ²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb = 2,16802±15, ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb = 0,914522±12 (2σ, n = 123). Для контроля процедуры подготовки образца для изотопного анализа Pb использовали стандарт AGV-2: ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb = 18,863±9, ²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb = 38,327±19, ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb = 15,615±6 (1 SD, n = 13).

Изотопный анализ серы. Анализ изотопного состава серы выполнен в ЦКП многоэлементных и изотопных исследований СО РАН на базе Института геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН, Новосибирск. Навески 30 мг измельчали и смешивали с пентаоксидом ванадия и толченым кварцем в пропорции 1:10:10 и помещали в реактор из плавного кварца, как предложено Ханом с соавторами¹¹. Реактор откачивали до давления 10⁻⁴ Па и проводили дегазацию пробы при 450 °С в течение 30 мин. Затем пробу вакуумировали и нагревали до 850 °С в течение 30 мин. В результате происходило полное окисление серы образца до SO₂. Определение отношений стабильных изотопов серы проводили с использованием газового масс-спектрометра Finnigan MAT Delta в режиме двойного напуска. Процедуру подготовки пробы и масс-спектрометрических измерений контролировали набором образцов стандартного изотопного состава в диапазоне δ³⁴S от -15,1 до +21,8 ‰ относительно троилита из Canyon Diablo (CDT), в том числе международных: NBS 123 (δ³⁴S = +17,44 ‰) и NBS-127 (δ³⁴S = +21,8 ‰). Воспроизводимость значений δ³⁴S, включая подготовку образца, не хуже 0,1 ‰ (2σ). Значения δ³⁴S приведены в промилле (‰) относительно стандарта CDT.

⁸ Kamber B. S., Gladu A. H. Comparison of Pb Purification by Anion-Exchange Resin Methods and Assessment of Long-Term Reproducibility of Th/U/Pb Ratio Measurements by Quadrupole ICP-MS // *Geostandards and Geoanalytical Research*. 2009. Vol. 33. P. 169–181.

⁹ Методика измерений № 88-16360-009-2014. Методика измерений изотопных отношений свинца в горных породах и минералах методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой с использованием масс-спектрометра высокого разрешения NEPTUNE PLUS. Екатеринбург, 2014. 15 с.

¹⁰ Woodhead J. J. A simple method for obtaining highly accurate Pb isotope data by MC-ICP-MS // *J. of Anal. Atomic Spectrometry*. 2002. Vol. 17. P. 1381–1385.

¹¹ Han L., Tanweer A., Szaran J., Halas S. A modified technique for the preparation of SO₂ from sulphates and sulphides for sulfur isotope analyses // *Isotopes Environ. Health Stud.* 2002. Vol. 38, № 3. P. 177–183.

Абсолютное датирование Ar-Ar метод. Для термохронологических реконструкций проведен тщательный отбор K-содержащих минералов (серицита и мусковита) из минеральных парагенезисов с различным содержанием золота, начиная с незолотоносных кварц-слюдисто-сульфидных образований до золотосодержащих рудных тел и заканчивая сурьмяными ассоциациями. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ исследования проведены на 16 образцах, взятых из 9 скважин в интервале глубин от 39,0 (скв. 503, гл. 39 м) до 718,5 м (скв. 510, гл. 718,5 м) самого богатого рудного тела № 4 на месторождении. Изотопные исследования проведены в Аналитическом центре Института геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск.

В лаборатории изотопно-аналитической геохимии ИГМ СО РАН, Новосибирск для проведения $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ исследований методом ступенчатого прогрева сконструирована оригинальная установка, использующая кварцевый реактор с малоинерционной печью внешнего прогрева¹². Одним из основных преимуществ установки является возможность удаления после проведения ступенчатого прогрева до 1 300 °С отработанных образцов из реактора с помощью магнита, поскольку расплав остается внутри никелевой оболочки. Это позволяет, с одной стороны, минимизировать бланк установки (не более $5 \cdot 10^{10}$ нсм³ ^{40}Ar за 20 мин при 1 200 °С), с другой, – на порядок увеличивает рабочий ресурс реактора. Для контроля температуры применяется термоэлектрический преобразователь ТХА, располагающийся вплотную к образцу в зоне максимального прогрева. Точность контроля температуры каждой ступени ± 5 °С, что значительно лучше по сравнению с системами «двойного вакуума», которые используются в большинстве международных лабораторий.

При интерпретации результатов $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ ступенчатого прогрева в виде возрастных и Са/К спектров является общепринятым метод плато, по которому считается достоверным средний взвешенный возраст для нескольких (не менее трех) последовательных температурных ступеней. Для входящих в плато ступеней должны выполняться следующие условия¹³: разница возрастных значений между любыми двумя из них не должна быть значимой; они характеризуются согласующимися Са/К отношениями; им соответствует не менее 50 % выделенного ^{39}Ar .

Термобарогеохимические методы. Флюидные включения в кварце исследовались методами термометрии и криометрии, Рамановской (КР-) спектроскопии, газовой хроматографии, газовой хромато-масс-спектрометрии. Исследования выполнены в лаборатории термобарогеохимии ИГМ СО РАН, Новосибирск.

Для определения температур общей гомогенизации, температур эвтектики и плавления льда растворов, температур частичной гомогенизации и плавления сжиженных газов использовалась микротермокамера THMSG-600 фирмы Linkam с диапазоном измерений температур от –196 до +600 °С. Соленость минералообразующих растворов определялась по температуре плавления льда, с использованием двухкомпонентной водно-солевой системы (NaCl–H₂O)¹⁴. Состав солевой фазы включений определялся на основании температуры эвтектики, характеризующей водно-солевою систему¹⁵.

Давление флюида в системе H₂O–CO₂–CH₄ определялось по двум сингенетичным включениям, находящимся в одной группе: существенно водное газовой-жидкое (ЖH₂O + Г) и углекислотно-метановое (ЖCO₂ ± CH₄ ± ГCO₂ ± CH₄). По газовой-жидкому включению замерялась температура общей гомогенизации, а по углекислотно-метановому определялся вид гомогенизации (в газ или жидкость), замерялись температуры частичной гомогенизации и плавления сжиженного газа. По пересечению изотерм температур плавления и частичной гомогенизации сжиженного газа по vX-диаграмме для системы CO₂–CH₄ оценивался молярный

¹² Травин А. В., Юдин Д. С., Владимиров А. Г. [и др.] Термохронология Чернорудской гранулитовой зоны (Ольхонский регион, Западное Прибайкалье) // Геохимия. 2009. Т. 11. С. 1181–1199.

¹³ Fleck R. J., Sutter J. F., Elliot D. H. Interpretation of discordant $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ age-spectra of Mesozoic tholeiites from Antarctica // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1977. Vol. 41. P. 15–32.

¹⁴ Киргинцев А. Н., Трушников Л. И., Лаврентьева В. Г. Растворимость неорганических веществ в воде: справочник Л. : Химия, 1972. –247 с.

¹⁵ Борисенко А. С. Изучение солевого состава растворов газовой-жидких включений в минералах методом криометрии // Геология и геофизика. 1977. № 8. С. 16–27.

объем в углекислотно-метановых включениях^{16,17}. Плотность и давление рудообразующего флюида в системе $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CH}_4$, учитывая значения молярного объема и температур общей гомогенизации, рассчитывались по программе Isochor¹⁸, используя уравнения из работы^{19,20,21}.

Исследования газовой фазы индивидуальных флюидных включений и углеродистого вещества проведены на одноканальном КР-спектрометре Ramanog U-1000 фирмы Jobin Yvon с помощью аргонового лазера мощностью 2 Вт по методике, изложенной в работе²².

Состав флюидных включений в рудных минералах исследован методом GC/MS по следующей методике. Пробы дробились, рассеивались на ситах, и под бинокулярной лупой извлекались чистые зерна минералов. При подготовке проб к анализу не использовались кислоты, растворители и органические вещества, которые могли бы внести искажения в первоначальный состав флюида.

Исследуемые пробы объемом до 0,06 см³ помещались пинцетом в лодочку в специальное устройство, включенное онлайн в газовую схему хроматографа перед аналитической колонкой. Образцы перед анализом прогревались при 130–160 °С в течение 133 минут в токе газа-носителя гелия. Чистота гелия составляла 99,9999 %. Анализ газовой смеси, извлеченной при однократном ударном разрушении образца, выполнен на газовом хромато-масс-спектрометре Focus GC / DSQ II MS (Thermo Scientific, USA). Все газовые тракты хроматографа, по которым перемещалась газовая смесь, имели сульфидное покрытие. Разделение пробы на компоненты осуществлялось в газовом хроматографе на неполярной капиллярной аналитической колонке Rt-Q-BOND (Restek, USA; неподвижная фаза – 100%-й дивинилбензол, длина – 30 м, внутренний диаметр – 0,32 мм, толщина неподвижной фазы – 10 мкм) при следующих условиях: смесь без деления и без концентрирования, включая криофокусировку, вводилась через шестипортовый двухпозиционный термостатируемый (270 °С) кран (Valco, USA) в аналитическую колонку, скорость постоянного потока гелия с вакуумной компенсацией составляла 1,7 мл мин⁻¹, температура GC/MS соединительной линии – 300 °С; колонка выдерживалась 2 мин при температуре 70 °С, затем нагревалась со скоростью 25 °С·мин⁻¹ до температуры 150 °С, а далее нагревалась со скоростью 5 °С·мин⁻¹ до 290 °С и удерживалась при этой температуре 100 мин. Масс-спектры ионизации электронным ударом по полному ионному току были получены на квадрупольном масс-селективном детекторе в режиме Full Scan. Масс-спектральные условия: энергия электронов – 70 эВ, ток эмиссии – 100 мкА, температура в источнике ионов – 200 °С, напряжение усилителя – 1 350 В, полярность регистрируемых ионов – положительная, диапазон сканирования масс – 5–500 а. е. м., скорость сканирования – 1 скан в секунду. Старт анализа синхронизировался с моментом разрушения образца.

В этом аналитическом методе образцы не подвергались пиролизу, а только прогревались для десорбции поверхности и перевода воды, возможно содержащейся в образце, в газовую фазу. Поэтому анализировалась газовая смесь почти *in situ*, а не пиролизат, содержащий более окисленные соединения (H_2O , CO , CO_2 и т.д.), вследствие протекания реакций между компонентами газовой смеси, газовой смесью и поверхностью накопителя, соединениями в газовой фазе и образцом. Перед «рабочим» анализом и после него проводились холостые онлайн-

¹⁶ Heyen G., Ramboz C., Dubessy J. Simulation des équilibres de phases dans le système CO_2-CH_4 en dessous de 50 °C et de 100 bar. Application aux inclusions fluides // C. R. Acad. Sc. 1982. Vol. 294. P. 203–206.

¹⁷ Regis T., Kerkhof M. A., Dubessy J. VX properties of CH_4-CO_2 and CO_2-N_2 fluid inclusions: modeling for $T < 31$ °C and $P < 400$ bars // Eur. J. of Mineralogy. 1994. Vol. 6, № 6. P. 753–771.

¹⁸ Bakker R. J. Fluids: new software package to handle microthermometric data and to calculate isochors // Memoir Geol. Soc. 2001. Vol. 7. P. 23–25.

¹⁹ Duan Z., Moller N., Weare J. H. An equation of state for the $\text{CH}_4-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ system: I. Pure systems from 0 to 1 000 °C and 0 to 8 000 bars // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1992. Vol. 56. P. 2605–2617.

²⁰ Duan Z., Moller N., Weare J. H. An equation of state for the $\text{CH}_4-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ system: II. Mixtures from 50 to 1 000 °C and 0 to 1 000 bars // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1992. Vol. 56. P. 2619–2631.

²¹ Duan Z., Moller N., Weare J. H. A general equation of state for supercritical fluid mixtures and molecular dynamics simulation of mixture PVTX-properties // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1996. Vol. 60. P. 1209–1216.

²² Dubessy J., Poty B., Ramboz C. Advances in C-O-H-N-S fluid geochemistry based on micro-Raman spectrometric analysis of fluid inclusions // Eur. J. of Mineralogy. 1989. № 1. P. 517–534.

анализы. Предшествующий анализ позволял контролировать выделение сорбированных поверхностью образца газов, в том числе и атмосферных компонентов, а по окончании этого процесса записывать бланк системы. По результатам последующего анализа определялась степень и полнота элюирования тяжелых углеводородов и полициклических ароматических углеводородов с 3 аналитической колонки при программировании температуры в термостате хроматографа. При необходимости аналитическая колонка термокондиционировалась до достижения необходимого бланка.

Хроматография посредством разделения газовой смеси на компоненты позволила для каждого из них определить специфичные времена удержания аналитической колонкой. Площадь пика в хроматограмме пропорциональна концентрации соответствующего вещества в газовой смеси. Масс-спектрометрия предоставила набор масс-спектров для каждого соединения и информацию об его ионных и диагностических фрагментах. Идентификация каждого соединения выполнена путем интеграции обоих методов. Интерпретация полученных GC-MS данных с идентификацией пиков и выделением из перекрывающихся пиков отдельных компонентов проводилась как с использованием программного обеспечения AMDIS (Automated Mass Spectral Deconvolution and Identification System) версии 2.73, так и в ручном режиме с коррекцией фона по библиотекам масс-спектров NIST 2017 и Wiley 11 с помощью программы NIST MS Search версии 2.3, параметры поиска стандартные. Относительные концентрации, отн. % летучих компонентов в разделяемой смеси устанавливались методом нормировки: сумма площадей всех хроматографических пиков анализируемой смеси приравнивалась к 100 %, а по величине площади отдельного компонента определялось его процентное содержание в анализируемой смеси. Площади пиков в хроматограмме определялись по алгоритму ICIS с использованием Qual Browser 1.4 SR1 из пакета программ Xcalibur. Предлагаемая методика пригодна для обнаружения следовых содержаний индивидуальных летучих компонентов уже от десятков фемтограмм. Метод газовой хромато-масс-спектрометрии, использованный для определения газовой составляющей флюидных включений в минералах, детально изложен в работах^{23,24,25,26,27}.

²³ Жимулев Е. И., Сонин В. М., Бульбак Т. А. [и др.] Летучие соединения серы в системе Fe–C–S при 5,3 ГПа и 1 300 °C // Докл. АН. 2015. Т. 462, № 3. С. 340–345.

²⁴ Бульбак Т. А., Томиленко А. А., Сазонов А. М. [и др.] Углеводороды флюидных включений в минералах руд месторождений золота Енисейского кряжа // Тез. XVIII Всерос. конф. по термобарогеохимии. М. : Минерал. музей им. А. Е. Ферсмана, 2018. С. 32–34.

²⁵ Tomilenko A. A., Chepurov A. I., Sonin V. M. [et al.] The synthesis of methane and heavier hydrocarbons in the system graphite-iron-serpentine at 2 and 4 GPa and 1 200 °C // High Temperatures – High Pressures. 2015. Vol. 44. P. 451–465.

²⁶ Tomilenko A., Sonin V., Bul'bak T. A., Chepurov Composition of volatile components in the polycrystalline CVD diamond (by coupled gas chromatographic-mass spectrometric analysis) // Carbon Letters. 2019. Vol. 29. P. 327–336.

²⁷ Sokol A. G., Palyanov Y. N., Tomilenko A. A. [et al.] Carbon and nitrogen speciation in nitrogen-rich C-O-H-N fluids at 5,5–7,8 GPa // Earth and Planetary Science Letters. 2017. Vol. 460. P. 234–243.