

МИНЕРАЛЫ СИСТЕМЫ Au-Ag-X, ГДЕ X=S, Se, Te В ЭПИТЕРМАЛЬНЫХ ОБСТАНОВКАХ КАК ИНДИКАТОРЫ УСЛОВИЙ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ

Плотинская О. Ю., Коваленкер В.А.
ИГЕМ РАН, plotin@igem.ru

Минералы системы Au-Ag-X, где X=S, Se, Te, то есть бинарные и тройные халькогениды Au и Ag, не являются широко распространенными минеральными формами, но, тем не менее, являются важными концентраторами благородных металлов, особенно на месторождениях эпитеpмальных семейств. Так, на месторождении Сакаримб (горы Апусени, Румыния) и Эмпериор (Фиджи) доля теллуридной формы золота составляет около – 50% в общем балансе элемента (Pals, Spry, 2003; Ciobanu et al., 2004).

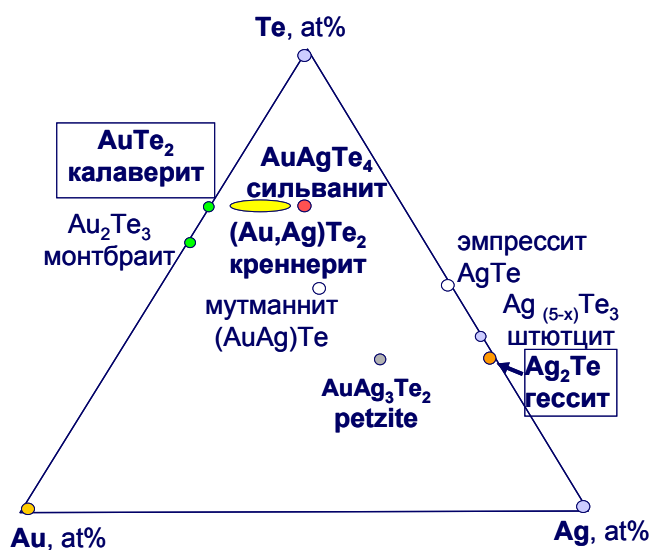


Рис. 1. Минералы системы Au-Ag-Te. Жирным выделены наиболее распространенные минералы, в рамках показаны минералы, для которых определены стандартные термодинамические свойства.

В настоящем докладе речь пойдет, в первую очередь, о системе Au-Ag-Te, которая изучена наиболее детально, как минералогически, так и экспериментально (Cabry, 1965; Legendre et al., 1980; Afifi et al., 1988, Simon, Essene, 1996). Основное внимание будет сосредоточено на месторождениях Кочбулак и Кайрагач (Кураминские горы, Срединный Тянь-Шань, Узбекистан), в которых около 20% Au находится в теллуридной форме (Коваленкер и др., 1997, 2003 I и II; Plotinskaya et al., 2006) и на месторождении Березняковское (Ю. Урал) где в теллуридной форме присутствует около 80% золота (Plotinskaya et al., 2006; Плотинская и др., 2006). В системе Au-Ag-Te, помимо самородных форм, известно 9 природных минеральных фаз, представленных на рис. 1.

Парагенетические ассоциации минералов системы Au-Ag-Te и их место в эпитеpмальном рудообразующем процессе

Как правило, в процессе рудообразования теллуриды Au и Ag могут занимать различное положение. Месторождения Кочбулак и Кайрагач являются одними из наиболее широко известных примеров эпитеpмальных объектов с широко распространенной теллуридной минерализацией. Месторождения находятся в Кураминских горах, Срединный Тянь-Шань, Узбекистан, и локализованы в пределах одной кальдеры, выполненной андезитами S_{2-3} . Они часто рассматриваются как объекты единого **Кочбулак-Кайрагачского** рудного поля (Islamov et al., 1999).

Рудообразование на обоих месторождениях начинается с отложения высокопробного самородного золота (рис. 2). Следующими по времени образования минералами являются самородный Te и дителлуриды золота или золота и серебра (сильванит, креннерит и калаверит), затем образуются теллуриды золота и серебра (петцит) и висмута, а потом разнообразные сульфосоли и гессит. Такая смена минеральных ассоциаций сопровождается заметным падением пробности самородного золота. Подобная закономерность прослеживается в течение трех рудных стадий на месторождении Кочбулак и в течение основной рудной стадии на месторождении Кайрагач. Как показал расчет интервалов стабильностей основных теллуридов в пространстве $fTe_2 - fS_2$, описанная последовательность происходит на фоне снижения температуры, и сопровождается падением fTe_2 при относительно постоянной fS_2 (рис. 3).

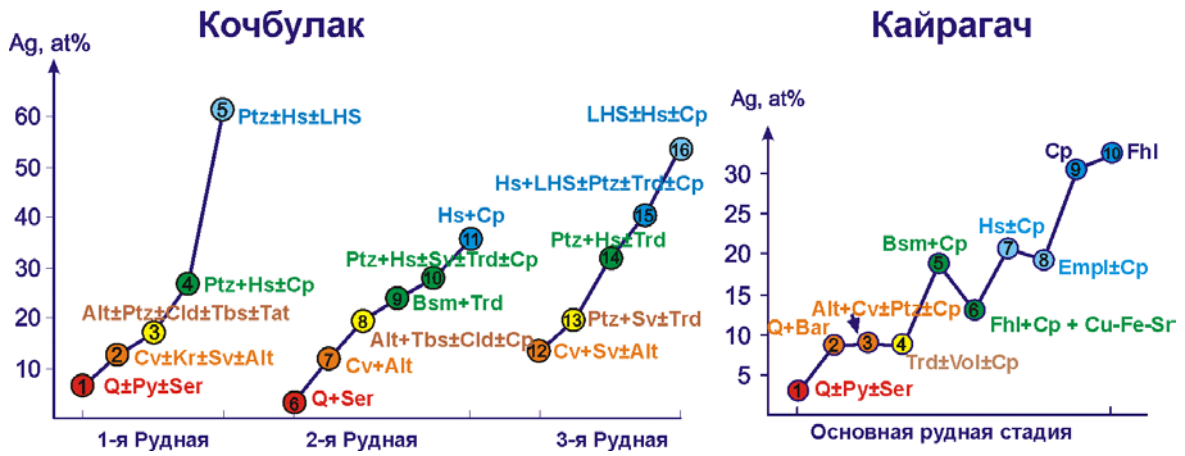


Рис.2. Последовательность золотосодержащих минеральных ассоциаций на месторождениях Кочбулак и Кайрагач. (по Коваленкер и др., 1997 и Plotinskaya et al., 2006)

Q – кварц, Ser – серицит, Alt – алтаит, Bsm – висмутин, Cld – колорадоит, Cp – халькопирит, Cu-Fe-Sn – сульфостаннаты Fe и Cu, Cv – калаверит, Empl – эмплектит, Fhl – блеклые руды, Hs – гессит, Kr – креннерит, LHS – лиллианит, MI – мелонит, Ptz – петцит, Py – пирит, Sv – сильванит, Tat – теллурантимон, Tbs – теллуrowисмутин, Te – самородный Te, Trd – тетрадимит, Vol – волюнскит.

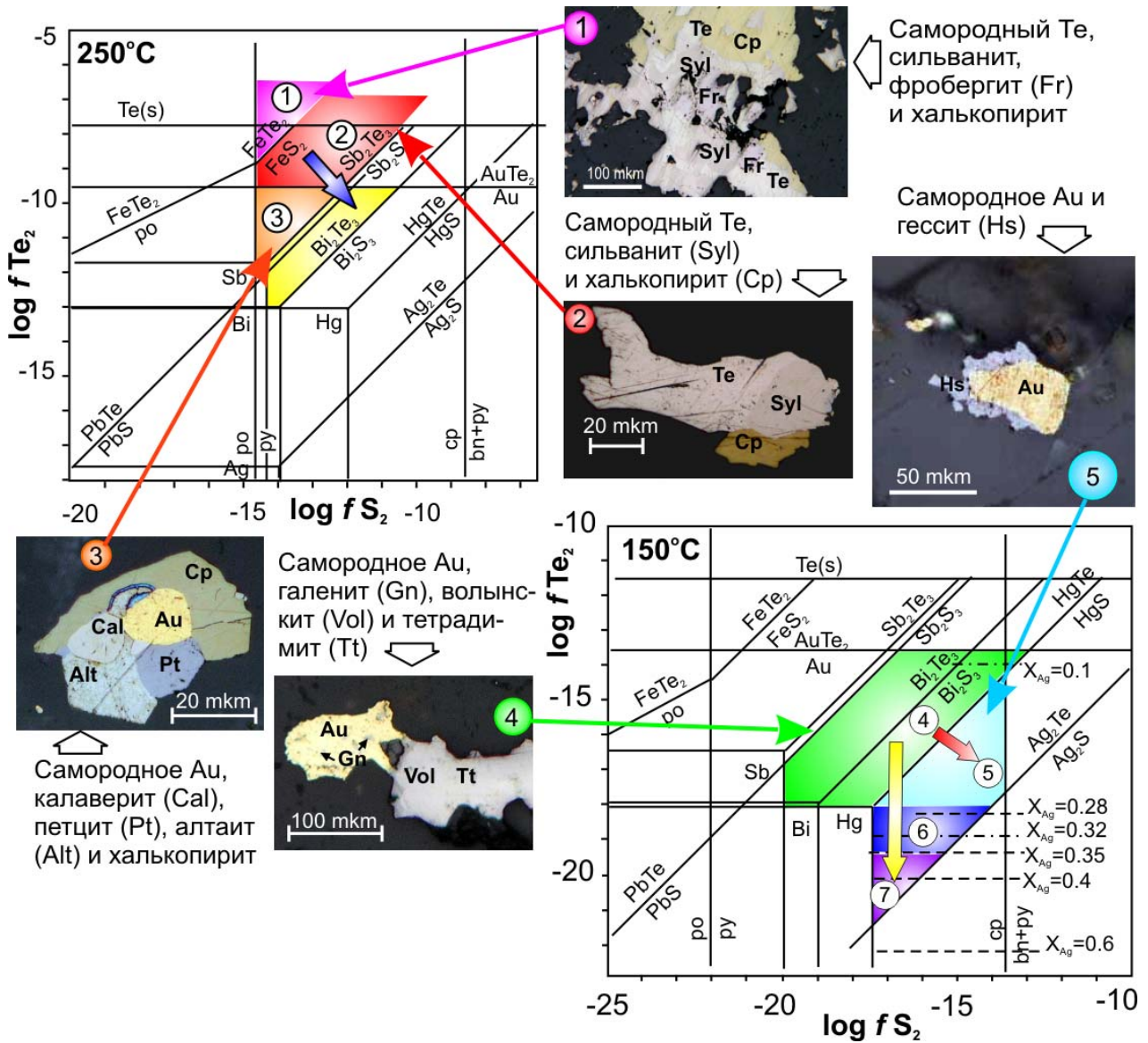


Рис. 3. Поля стабильностей основных теллурид-содержащих ассоциаций месторождений Кочбулак и Кайрагач в пространстве fTe_2 – fS_2 при температурах 250 и 150°C. С использованием данных из (Barton, Scinner, 1979; Afifi et al., 1988).

Березняковское рудное поле расположено на Южном Урале в 35 км южнее г. Челябинска, в пределах Биргиндильско – Томинского рудного узла. Оруденение прожилково-вкрапленного типа локализовано в андезит-дацитовых порфиритах (D₃-C₁). (Грабежев и др., 2000, Lehmann et al., 1999, Новоселов и др., 2003). В этом докладе речь идет о Центральном и Юго-Восточном Березняковском месторождениях, как о наиболее детально изученных. В первичных неокисленных рудах установлено 2 рудных стадии: пиритовая (вкрапленность пирита в кварц-серицитовых метасоматитах) и полиметаллическая (Грабежев и др., 2000). Полиметаллическая стадия подразделена на эннергитовую, блеклорудно-теллуридную и золото-теллуридную подстадии. *Эннергитовая* подстадия развита только в пределах в пределах Центрального месторождения и представлена эннергитом (Cu₃AsS₄) с вкрапленностью клаусталита (PbSe), станноидита, колусита и Те-теннантита. Агрегаты эннергита обрастаются образованиями *блеклорудно-теллуридной* подстадии – теннантитом с пиритом, самородным Те, и сильванитом (Рис. 4). Последний образует в теннантите эмульсионную вкрапленность. К более поздним образованиям этой подстадии относятся креннерит в парагенезисе с петцитом, а затем – калаверит с алтаитом. В пределах ЮВ Березняковское отмечаются парагенезис сильванита с гесситом, а среди более поздних минералов – калаверит с самородным золотом, теллурантимоном (Sb₂Te₃), нагиагитом (Pb₅Au(Te,Sb)₃S₆) (рис. 4.) и колорадоитом (HgTe).

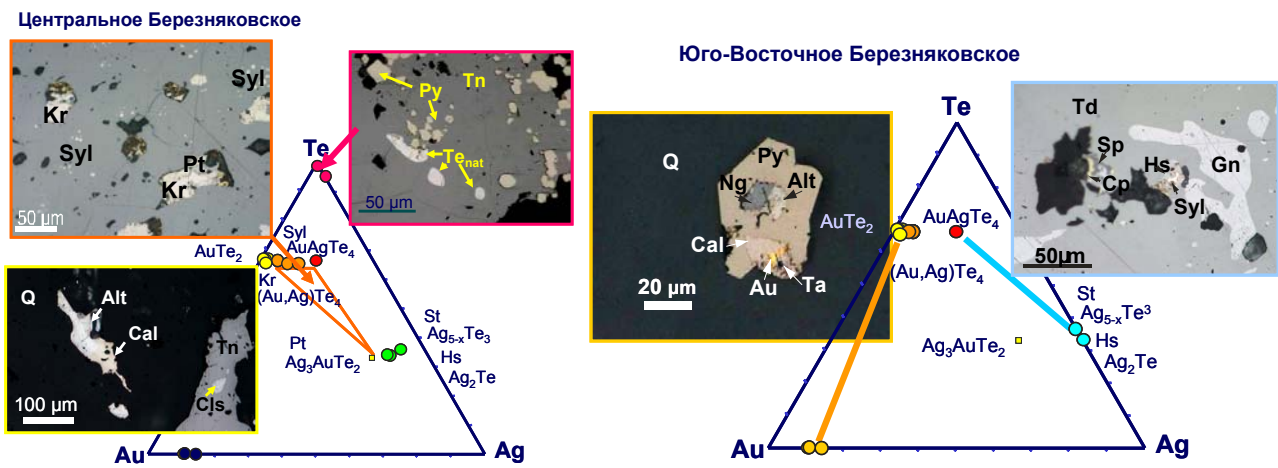


Рис. 4. Минеральные ассоциации теллуридов на месторождениях Центральное и ЮВ Березняковское

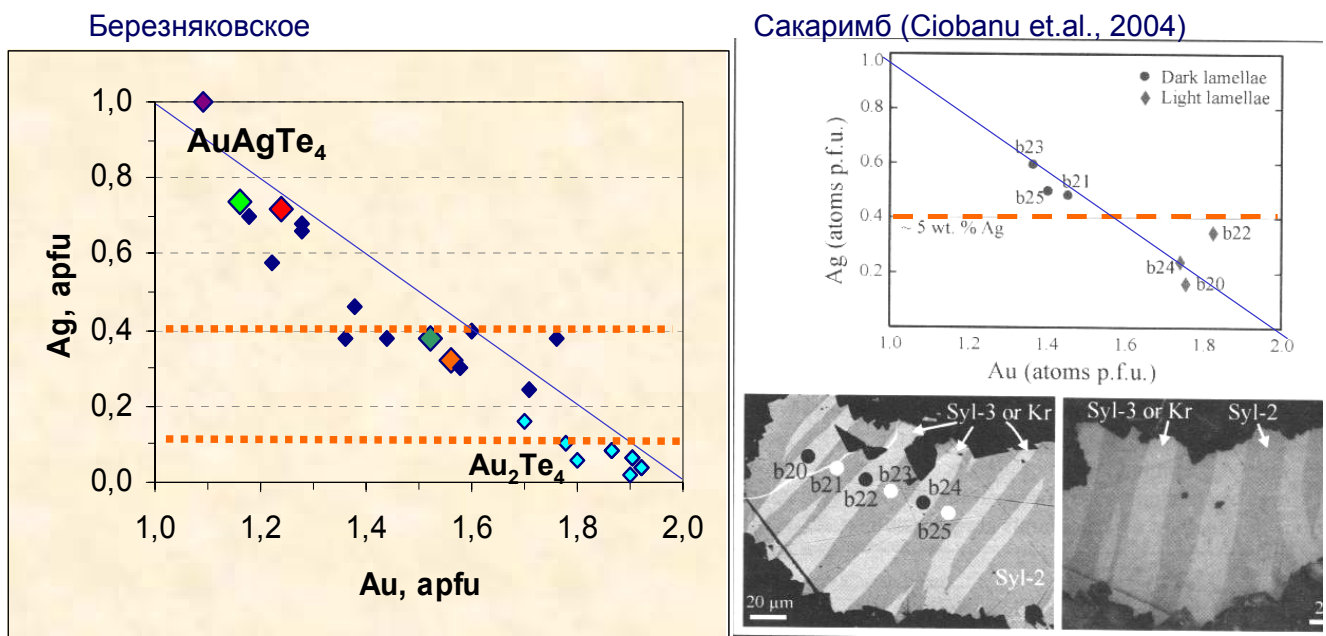


Рис. 5. Химический состав креннерита месторождений Березняковское (данные авторов) и Сакаримб (Ciobanu et al., 2003). Зеленым и красным показаны составы, установленные в одном зерне.

Гипогенное самородное золото на Березняковском месторождении имеет подчиненное значение и не обнаруживает заметных вариаций состава. Исключение составляет ртутистое золото, описанное в (Грабежев и др., 2000). Широкими вариациями химического состава характеризуется креннерит (Рис. 5). Он меняется от близкого к калавериту до близкого к сильваниту, причем заметные вариации обнаруживаются в пределах одного зерна – например от $Au_{1,2}Ag_{0,7}Te_4$ до $Au_{1,5}Ag_{0,4}Te_4$. Сходное явление описано Чиобану с соавторами (Ciobanu et al., 2004) которые обнаружили на месторождении Сакаримб (горы Апусени, Румыния) закономерные сростания «полос» кренерита и низким содержанием Ag (<5 мас.%) и более высоким, который авторы назвали «low-Ag» сильванитом. Отсутствие данных рентгеновского анализа не позволяет однозначно объяснить это явление, но, по-видимому, креннерит не всегда является полным твердым раствором и при определенных условиях может распадаться на фазы, близкие по составу к конечным членам ряда. Экспериментальными исследованиями, однако, подобное явление пока не установлено.

Таким образом, в последовательности отложения минералов системы Au-Ag-Te намечается два основных тренда (Рис. 6): в первом случае самородный Te с сильванитом и иногда гесситом (штютцитом) или эмпресситом сменяется калаверитом+самородное Au, затем петцитом с самородным Au, и, наконец, гесситом с самородным Au. В этом направлении растет содержание серебра в самородном золоте, как и доля серебра в теллуридах. Важно отметить, что основная масса самородного золота в этом случае отлагается ДО образования его теллуридов. Подобная последовательность характерна для Кочбулак и Кайрагача.

Во втором случае (Рис. 6), парагенезис самородного Te с сильванитом сменяется ассоциацией калаверита или креннерита с петцитом или гесситом, а затем – ассоциацией петцита и гессита с самородным золотом. Самородное золото в этом случае отлагается ПОСЛЕ образования теллуридов. Такая последовательность установлена авторами в Центральном Березняковском месторождении, а также, на низкосульфидизированном месторождении Эмпириор, Фиджи (Pals, Spry, 2003). Объяснить существование двух вариантов последовательности минералообразования трудно, главным образом, из-за отсутствия термодинамических данных для тройных фаз – сильванита, петцита и креннерита.

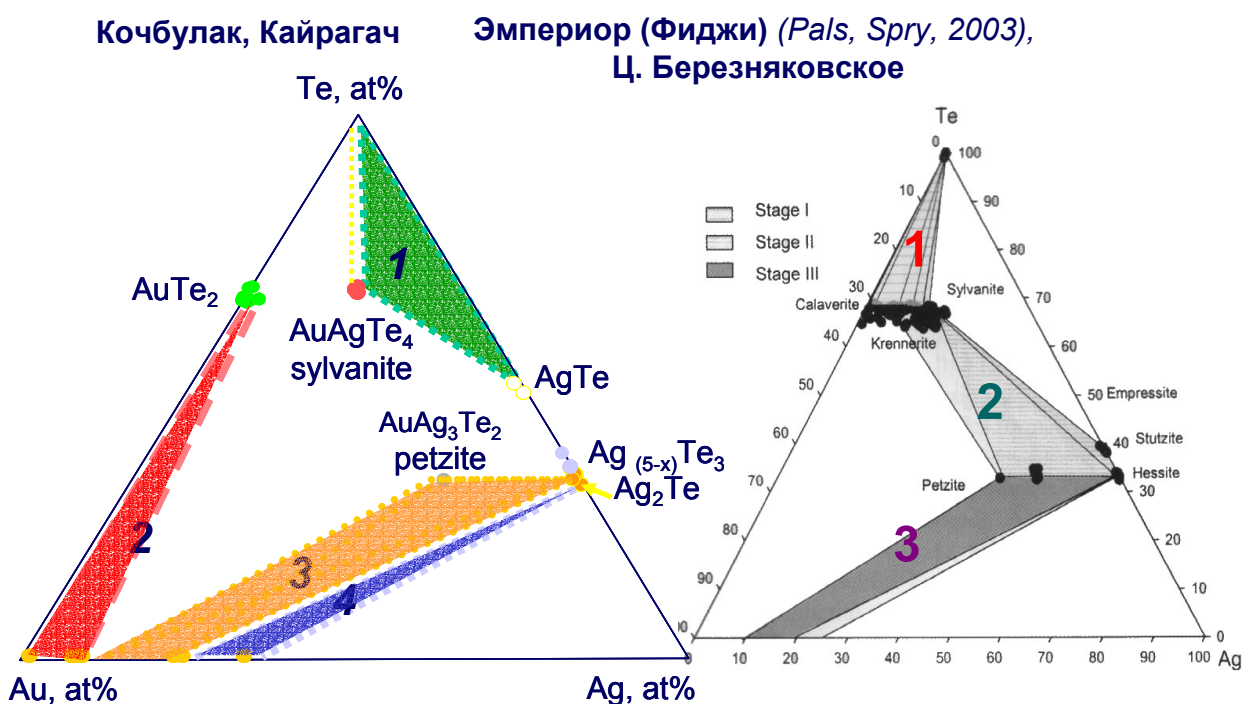


Рис. 6. Обобщенная схема последовательности минералообразования для фаз системы Au-Ag-Te

Однако, общая для обоих описанных случаев закономерность – смена дителлуридов золота теллуридами серебра подробно разобрана в работе (Zhang, Spry, 1994) для смены парагенезисов калаверита парагенезисами гессита. Расположение полей стабильности этих

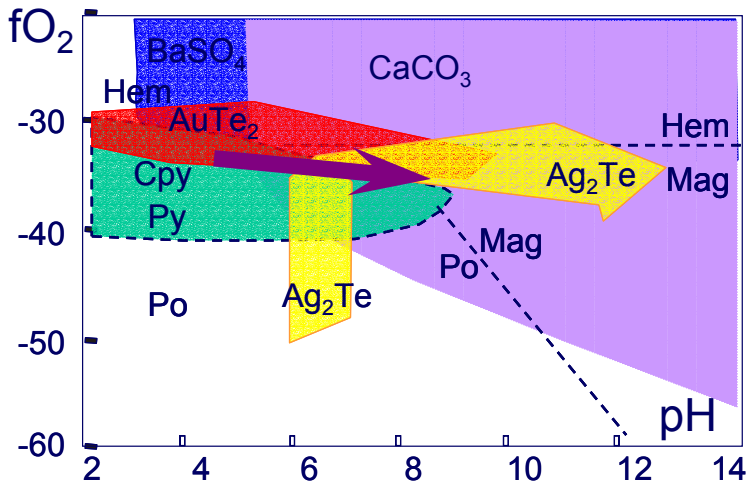


Рис.7. Поля стабильностей калаверита ($AuTe_2$) и гессита (Ag_2Te) в пространстве fO_2 - pH (Zhang, Spry, 1994). $T=250^\circ C$, $\Sigma Au=1$ ppb, $\Sigma Ag=1$ ppb, $\Sigma Te=1$ ppb, $\Sigma S=0.1m$.

минералов в пространстве fO_2 - pH указывает на то, что при условии сохранения стабильности пирита и халькопирита, которые являются основными минералами Fe на эпitherмальных месторождениях, смена калаверита гесситом может произойти либо при увеличении щелочности раствора (тренд 1 на рис. 6), либо при падении fO_2 (тренд 2 на рис. 6). Однако, широкое развитие барита в составе поздних гессит-содержащих ассоциаций на месторождении Кайрагач и карбонатов на Березняковском месторождении свидетельствуют о преобладании первого тренда, то есть об увеличении pH .

Таким образом, эволюция парагенезисов минералов системы Au-Ag-Te выражается в переходе от самородного Te через дителлуриды золота к теллуридам золота и серебра и контролируется снижением температуры, фугитивности Te_2 и увеличением щелочности раствора.

Пространственные вариации ассоциаций и минералов системы Au-Ag-Te

О пространственных закономерностях распределения минералов системы Au-Ag-Te, известно значительно меньше, чем о временных. Это вызвано, во-первых, тем, что, в целом, минералы описываемой системы относятся к числу редких, во-вторых, тем, что чрезвычайное разнообразие условий минералообразования, наблюдаемое на эпitherмальных месторождениях, часто препятствует выявлению каких-либо закономерностей в пределах рудообразующей системы. Широко известно, что теллуриды

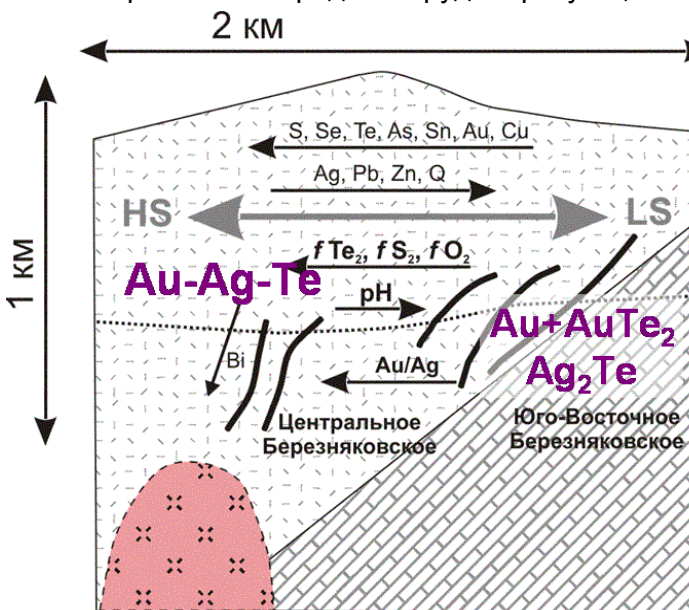


Рис. 8. Схема минералого-геохимической зональности Березняковского рудного поля.

более широко развиты на верхних горизонтах месторождений за счет более высокой летучести Te по сравнению с серой. В этом случае можно было бы предположить более широкое развитие дителлуридов на верхних горизонтах, а теллуридов на нижних, однако, в литературе о подобной закономерности не упоминается. В ряде случаев в отношении минералов системы Au-Ag-Te удается отследить латеральную зональность. Так в пределах Березняковского рудного поля установлена латеральная минеральная зональность (Рис. 8), которая заключается в смене от Центрального Березняковского к ЮгоВосточному парагенезисов дителлуридов золота и серебра (сильванита, креннерита и калаверита)

ассоциацией самородного золота с калаверитом, а также, гесситом. Эта смена сопровождается уменьшением содержаний Te и Se и отношения Au/Ag, снижением fO_2 и fS_2 и увеличением рН.

Минералы системы Au-Ag-S на месторождениях обычно представлены ассоциацией акантита или аргентита с самородным золотом. Эта ассоциация широко известна и неоднократно описана в литературе, поэтому в данном докладе мы на ней останавливаться не будем. Тройные фазы этой системы – минералы петровскаит AuAgS и ютенбогардит $AuAg_3S_2$ чрезвычайно редки и в качестве индикаторов условий минералообразования использоваться не могут.

Минералы системы Au-Ag-Se – селениды золота и серебра – также относятся к числу редких, за исключением науманнита Ag_2Se , который широко развит, например, на месторождениях Курило-Камчатской дуги – Озерновском, Прасоловском, и др. (Коваленкер и др., 1989, Золоторудные..., 1988).

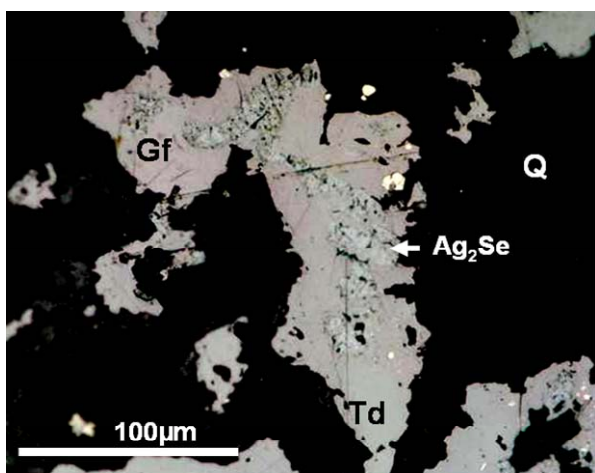


Рис. 9. Науманнит (Ag_2Se) голдфилдите (Gf), нарастающем на тетраэдрит (Td). Месторождение Озерновское, Камчатка.

В целом, пространственные и временные закономерности распределения минералов системы Au-Ag-X, где X=S, Se, Te в пределах эпитермальных рудообразующих систем проследить довольно сложно, главным образом, потому, что эти минералы распространены крайне неравномерно. В литературе об этом имеются достаточно противоречивые сведения. Так, для месторождения Озерновское (Золоторудные..., 1988) установлена следующая временная эволюция минеральных форм серебра: Ag_2Se (науманнит) сменяется Ag_2Te (гесситом), а к наиболее поздним минералам относится акантит-аргентит Ag_2S . На месторождении Прасоловское (о. Кушашир), напротив, теллуридные ассоциации, в том числе гессит, образуются раньше селенидных (Коваленкер и др., 1989; So et al., 1994).

Таким образом, в системе Au-Ag-X, где X=S, Se, Te в пределах эпитермальных золото-серебряных месторождений, имеются широкие вариации как по составу отдельных минералов, так и по составу минеральных парагенезисов. Особенно интересны и разнообразны в этом отношении подсистемы Au-Ag-Te и Ag-Te-Se-Se, которые в течение эпитермального рудообразующего процесса демонстрируют как пространственные, так и временные вариации. Это делает минералы описываемой системы важными источниками информации о физико-химических условиях минералообразования, потенциал и их потенциал в этом отношении, на сегодняшний момент, далеко не исчерпан.

При поддержке РФФИ 07-05-00517, 07-05-91680RA_a, и МК-2580.2008.5.

Литература:

- Грабежев А.И., Сазонов В.Н., Мурзин В.В. и др. Березняковское золоторудное месторождение (Южный Урал, Россия) // Геология рудных месторождений. 2000. № 1. С. 38-52.
Золоторудные месторождения СССР. Т.4. М.: ЦНИГРИ, 1988.
Коваленкер В.А. Минералого-геохимические закономерности формирования эпитермальных руд золота и серебра. Дисс.... Доктора геолого-минералогических наук. М.: ИГЕМ РАН, 1995. 102 с.
Коваленкер В.А., Некрасов И.Я., Сандомирская С.М., Некрасова А.Н. Сульфидно-селенидно-теллуридная минерализация эпитермальных проявлений Курило-Камчатского вулканического пояса // Минералог. ж., 1989, т.11, №6, с.3-18
Коваленкер В.А., Плотинская О.Ю., Конеев Р.И. Минералогия эпитермальных золото-сульфидно-теллуридных руд месторождения Кайрагач (Узбекистан). // Новые данные о минералах. Тр. Минералогического музея РАН им. А.Е. Ферсмана, вып 37, 2003, с.45-63

- Коваленкер В.А., Плотинская О.Ю., Прокофьев В.Ю., Гертман Ю.Л., Конеев Р.И., Поморцев В.В. Минералогия, геохимия и генезис золото-сульфидно-селенидно-теллуридных руд месторождения Кайрагач (Республика Узбекистан). // Геология рудн. месторождений, 2003, т.45, №3, с.195-227
- Коваленкер В.А., Сафонов Ю.Г., Наумов В.Б., Русинов В.Л. Эпитермальное золото-теллуридное месторождение Кочбулак (Узбекистан) // Геол. рудн. мест. 1997. Т.39. №2. С. 127-152
- Новоселов К.А., Савинов И.А., Белогуб Е.В., Котляров В.А. Энаргит-теннантитовые руды Березняковского месторождения золота (Южный Урал) // Металлогения древних и современных океанов – 2003. Формирование и освоение месторождений в островодужных системах. Миасс, ИМин УрО РАН, 2003, с. 177-183.
- Плотинская О.Ю. Минеральный состав и условия формирования эпитермальных золото-теллуридных руд месторождения Кайрагач (Срединный Тянь-Шань) // дисс... кандидата геолого-минералогических наук, Москва, 2003.
- Плотинская О.Ю., Новоселов К.А., Коваленкер В.А., Зелтманн Р. Вариации форм нахождения полезных компонентов на месторождении Березняковское (Ю Урал) // Матер. Годичного собрания РМО, 2006 с.165-167 <http://www.minsoc.ru/2006-2-51-0>
- Савинов И.А. Геохимия золота и серебра юго-восточного сателлита Березняковского золоторудного месторождения (Южный Урал). // Металлогения древних и современных океанов – 2004. Достижения на рубеже веков. Том 2. Миасс, ИМин УрО РАН, 2004, с. 35-39.
- Affii AM, Kelly WC, Essene EJ Phase relations among tellurides, sulfides, and oxides: I. Thermochemical data and calculated equilibria; II. Applications to telluride-bearing ore deposits. *Econ Geol*, 1988, V. 83: 377–394 and 395–404
- Barton PB Jr, Skinner BJ Sulfide mineral stabilities. In: Barnes HL (ed) *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*. New York: Wiley Interscience. 1979. pp 278–403
- Cabri LJ Phase relations in the Au-Ag-Te system and their mineralogical significance. *Econ Geol* 1965, 60: 1569–1606
- Ciobanu C., Cook N.J., Damian G., Damian F., Buia G. Telluride and sulphosalt associations at Sacarimb. In: Cook N. J. and Ciobanu C. L. (ed) *Gold-Silver-Telluride Deposits of the Quadrilateral, South Apuseni Mts., Romania*, IAGOD Guidebook Series 12, 2004, pp 145-186.
- Islamov F, Kremenetsky A, Minzer E, Koneev R The Kochbulak–Kairagach ore field. In: Shayakubov TSh, Islamov F, Kremenetsky A, Seltmann R (eds) *Au, Ag, and Cu deposits of Uzbekistan*. Excursion Guidebook, Potsdam GFZ, 1999, pp 91–106
- Kovalenker V.A., Plotinskaya O.Yu. Te and Se mineralogy of Ozernovskoe and Prasolovskoe epithermal gold deposits (Kuril – Kamchatka volcanic belt). *Geochemistry, Mineralogy and Petrology* V.43, 2005 pp.118-124
- Legendre B, Souleau C, Chhay H The ternary system Au-Ag-Te. *Bull Soc Chim France* 1980, 5–6: 197–204
- Lehmann B., Heinhorst J., Hein U. et al. The Berznejakovskoe gold trend, southern Urals, Russia // *Mineralium Deposita*, v. 34. 1999. P. 241-249.
- Pals DV, Spry PG Telluride mineralogy of the low sulfidation epithermal Emperor gold deposit, Vatukoula, Fiji. *Mineral Petrol*, 2003, 79: 285–307
- Plotinskaya O. Yu., Novoselov K. A., Seltmann R., Stanley C. J., Spratt J. Te and Se mineralogy of the Berznejakovskoje deposit (South Urals) // *Proceedings of the IGCP Project 486 Field Workshop «Au-Ag-telluride-selenide deposits»*, Izmir, Turkey, 24-29 Sept. 2006. pp.137-144.
- Plotinskaya O.Yu., Kovalenker V.A., Seltmann R., Stanley C.J. Te and Se mineralogy of the Kochbulak and Kairagach high-sulfidation epithermal gold telluride deposits (Kurama Ridge, Middle Tien-Shan, Uzbekistan) *Mineralogy and Petrology*. 2006, V. 87, № 3-4 pp: 187 - 207
- Simon G, Essene EJ Phase relations among selenides, sulfides, tellurides, and oxides: I. Thermodynamic properties and calculated equilibria. 1996, *Econ Geol* 91: 1183-1208
- So C-S, Dunchenko V.Ya., Seong-TaekYun, Maeng-Eon Park, Seon-GyuChoi, Shelton K.L. Te- and Se-bearing epithermal Au-Ag mineralization, Prasolovskoe, Kunashir Island, Kuril Island Arc // *Econ. Geol.*, 1995, v. 90, p. 105-117
- Zhang X, Spry PG Calculated stability of aqueous tellurium species, calaverite and hessite at elevated temperature. *Econ Geol* 1994, 89: 1152-1166