

Не все ЗОЛОТО блестит

С давних времен этот драгоценный металл использовали не только для украшений, но и в качестве универсального денежного эквивалента. Сегодня же золото находит применение в электронике и электротехнике, в медицине и катализе, в технологиях создания сверхвысокого вакуума и в качестве мишени в ядерных исследованиях... Как выглядят золотые самородки, знают все. Однако мало кто знает, что в золотосеребряных рудах помимо самородного золота присутствуют также невзрачные сульфиды золота и серебра – ютенбогаардит и петровскит. Эти необычные минералы были открыты всего несколько десятилетий назад, но не исключено, что их количества в рудах сопоставимы с запасами самородного золота

Золото в виде самородков разной величины привлекало внимание человека на протяжении всей его истории, начиная с эпохи неолита. Его и сейчас продолжают настойчиво искать. Но то золото, что блестело и было видно невооруженным глазом, в основном уже добыто.

Однако к настоящему времени открыто много новых минералов золота, среди которых – золотосеребряные сульфиды. Нужно сказать, что поисками последних никто специально не занимался – в их открытии основную роль сыграли «Его Величество Случай» и определенная доля везения.

Более тридцати лет назад при микросондовом анализе состава самородного золота из руд казахстанского месторождения Майкаин была «мимоходом» исследована покрывающая его минеральная «рубашка». Детальное изучение выявило наличие в ней, помимо золота и серебра, стабильных концентраций серы. Новый минерал был назван *петровскитом* в честь профессора Н. В. Петровской, выдающегося исследователя

минералогии и генезиса золоторудных месторождений (Нестеренко и др., 1984). Немного ранее на месторождениях Тамбанг Сейво (Индонезия), Комсток (США) и Змеиногорское (Россия) был обнаружен еще один минерал, который был назван *ютенбогаардитом* в честь голландского профессора геологии В. Ютенбогаардта (Barton *et al.*, 1978).

Оба эти минерала – не простые сульфиды металла, а сложные, поскольку в их состав входят одновременно и золото, и серебро: в петровските ($AgAuS$) золота больше (58,5 мас. %), в ютенбогаардите (Ag_3AuS_2) – меньше (33,7 мас. %).

В конце 1970-х гг. в Китае была обнаружен новый минерал, близкий по составу к Ag_3AuS_2 и названный *лиуджининитом* (от кит. *liu* – сера, *jin* – золото и *yin* – серебро) (Zhen-jie *et al.*, 1979). Однако впоследствии название не было утверждено Международной комиссией по рудным минералам, поскольку этот минерал был признан еще одной низкотемпературной полиморфной модификацией ютенбогаардита.

Все три элемента, входящие в состав золотосеребряных сульфидов, – золото, серебро и сера – встречаются в природе и в самородной форме. Слева внизу – самородная сера. Вулкан Мутновский, (Южная Камчатка)



Ключевые слова: самородное золото, самородная сера, Au-Ag сульфиды, петровскит, ютенбогаардит.
Key words: native gold, sulfur, Au-Ag sulfides, petrovskite, uytenbogaardite

ПАЛЪЯНОВА Галина Александровна – доктор геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник Института геологии и минералогии СО РАН им. В. С. Соболева (Новосибирск). Награждена дипломами и медалями Минвуза СССР (1981), АН СССР (1982), Российского минералогического общества (2010). Автор и соавтор 88 научных публикаций, в том числе 1 монографии

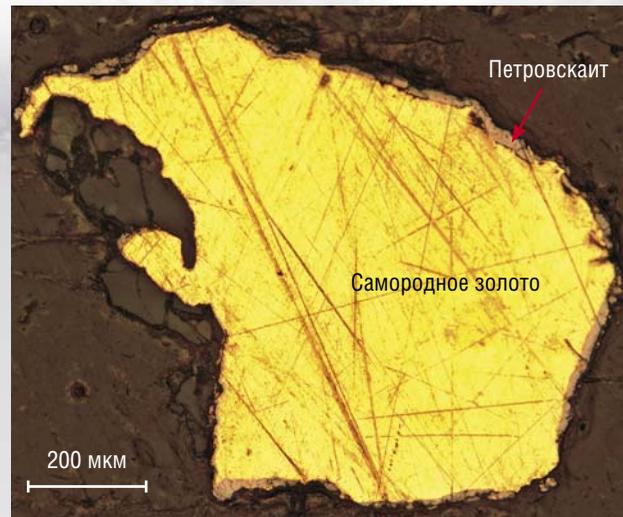
САВВА Наталья Евгеньевна – доктор геолого-минералогических наук, главный научный сотрудник Северо-Восточного комплексного научно-исследовательского института ДВО РАН (Магадан). Награждена бронзовой медалью ВДНХ СССР (1987), Почетным дипломом Российского минералогического общества (1996). Автор и соавтор 55 научных публикаций, в том числе 10 монографий

Золото в «рубашке»

Самородное золото – светло- или ярко-желтое, в зависимости от количества примеси серебра, – весьма привлекательно на вид. По сравнению с ним петровскаит и ютенбогардтит – настоящие «золушки». Что касается размеров, то вес золотых самородков может достигать нескольких килограммов, золотосеребряные же сульфиды гигантских размеров пока не найдены: чаще всего эти минералы образуют прожилки и кайму шириной 10–20 мкм вокруг самородного золота. Иногда они встречаются и в виде обособленных микровключений и монокристаллов размером до 3–4 мм, редко – в виде монокристаллов и их сростков.

Золотосеребряные сульфиды такие же мягкие, как и самородное золото, но в отличие от него они не ковкие и менее плотные. Из-за своей «легкости» ютенбогардтит и петровскаит при поисковых работах на золото не остаются в тяжелой фракции шлихов. Неудивительно, что их удается обнаружить только в тех редких случаях, когда они сростаются с крупными «золотинами», и только если россыпь расположена недалеко от коренного источника.

Последнее связано с тем, что эти хрупкие минералы легко истираются и уносятся потоками воды. Поэтому самородное золото в темных «рубашках» – верный признак близости коренных месторождений золота.



Энергодисперсионная съемка образца самородного золота (вверху) на сканирующем электронном микроскопе позволяет выявить распределение атомов серебра (а), золота (б) и серы (в). Темная «рубашка» вокруг самородного золота содержит, помимо золота и серебра, еще и серу. Судя по соотношению элементов, это минерал петровскаит (AgAuS). Месторождение Хопто (Тыва)

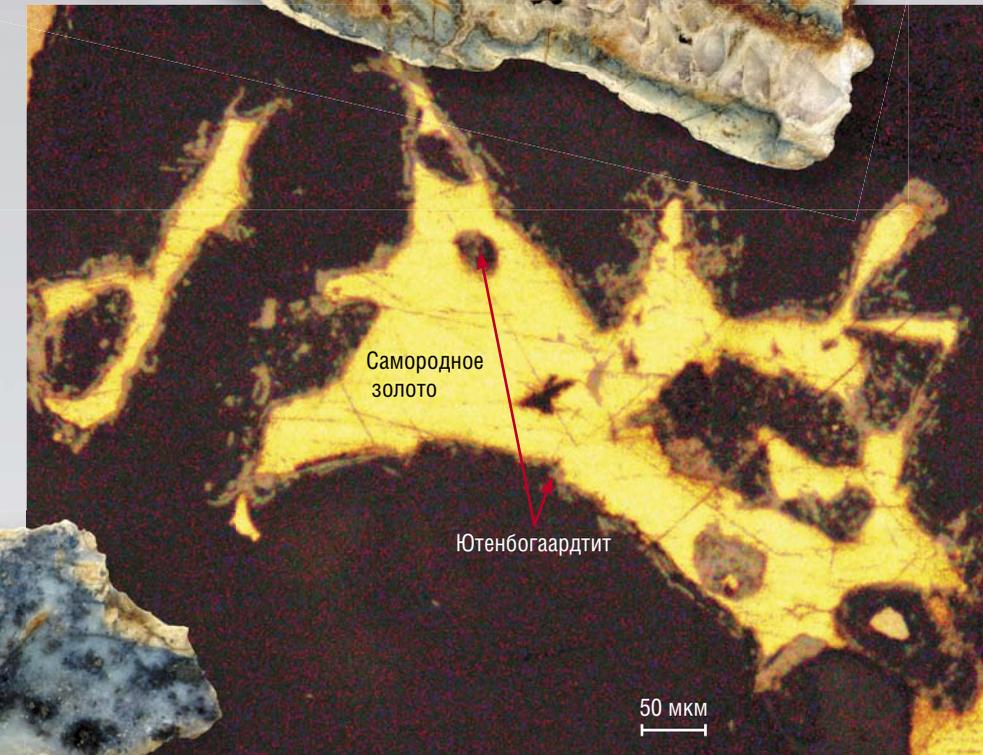
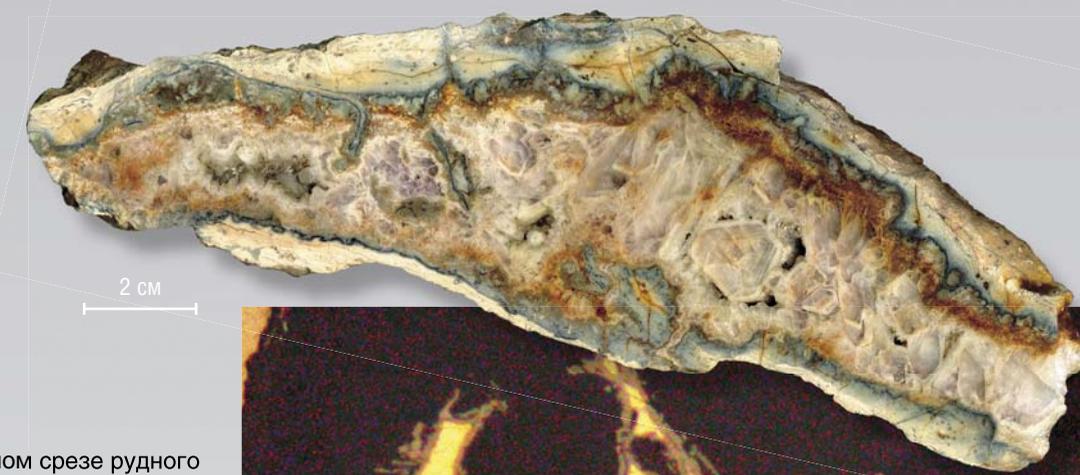
Кто есть кто?

Концентрации благородных металлов в золото-серебряных сульфидах, как и в самородном золоте, варьируют в очень широких пределах, при том что доля серы изменяется в очень узком диапазоне. Иногда по содержанию золота и серебра бывает даже трудно определить, какой перед нами минерал – ютенбогардтит или петровскаит.

Такое непостоянство состава ютенбогардтита и петровскаита, вероятно, связано с неоднородным строением самих минеральных зерен. Или же в этих



На полированном срезе рудного образца при большом увеличении хорошо видны сростания ютенбогардтита с самородным золотом. Вверху – общий вид кварцевой прожилки с темными вкраплениями рудных минералов. Месторождение Юное (Магаданская обл.)



минералах присутствуют так называемые твердые растворы состава $Ag_{2-x}Au_xS$ ($0 < x < 1,7$), образующие метастабильные фазы. В пользу этого предположения свидетельствует широкая и практически непрерывная изменчивость в образцах золотосеребряных сульфидов характерного показателя – соотношения золото/серебро.

Кроме золота, серебра и серы в составе ютенбогардтита и петровскаита иногда обнаруживают примеси таких элементов, как селен, железо, медь, теллур, ртуть и др. Нужно заметить, что эти элементы широко встречаются и в составе самородного золота.

На некоторых месторождениях в золотосеребряных сульфидах присутствует один или два «дополнительных» элемента, на других – три и более. Эти микропримеси, так же как и примеси во многих других минералах, отражают особенности рудообразующей обстановки и служат для геологов геохимическим критерием при оценке перспективности исследуемых территорий.

Сами же золотосеребряные сульфиды могут использоваться в качестве своеобразных геотермо-

метров: отсутствие псевдоморфоз ютенбогардтита и петровскаита – низкотемпературных структурных модификаций, образующихся из высокотемпературных с сохранением первоначальных внешних форм и химического состава, свидетельствует, что рудоотложение происходило при температурах ниже 183 и 307 °C соответственно.

У поверхности и в недрах

Как образуются золотосеребряные сульфиды? Из нашего повседневного опыта мы знаем, что бытовое серебро на воздухе постепенно покрывается черной пленкой, которая состоит в основном из сульфида серебра Ag_2S . Точно так же со временем чернеют ювелирные изделия из золотосеребряных сплавов с невысоким содержанием золота: на них образуется пленка из сульфида серебра, а возможно, и Ag_3AuS_2 , т.е. ютенбогардтита.

А что же в природе? Еще 1920-е гг. академик А.Е. Ферсман предложил использовать термин *гипергенный* для минералов, сформировавшихся вблизи



Самородное золото

Самородное золото, окаймленное ютенбогаардитом, в трещинах кварца. О гипергенном происхождении этого золотосеребряного сульфида свидетельствует присутствие минерала гетита – гидроксида железа. Месторождение Улахан (Магаданская обл.)

поверхности при активном участии воды, насыщенной атмосферными газами, прежде всего кислородом. Гипогенные минералы, напротив, имеют глубинное происхождение.

На основе состава минеральных ассоциаций, в которых встречаются золотосеребряные сульфиды, можно утверждать, что последние могут быть как гипергенного, так и гипогенного происхождения (как, кстати, и их обязательный минерал-спутник – самородное золото). Более того, часто трудно бывает определить, сформировались ли эти рудные минералы в гипогенных или гипергенных процессах, либо в результате их совмещения.

У специалистов имеется несколько разных точек зрения на детальный механизм образования золотосеребряных сульфидов. Базируясь на этих гипотезах и исследованиях золотосеребряных сульфидов из ряда месторождений разного генезиса, сибирские исследователи разработали несколько физико-химических моделей образования ютенбогаардтита и петровскаита.

Так называемая гипергенная модель демонстрирует возможность появления ютенбогаардтита из самородного золота и других минералов, содержащих серу (например, пирита FeS_2 или галенита PbS),

Золотосеребряные сульфиды найдены в более чем 50-ти месторождениях и рудопроявлениях. Большая часть из них сосредоточена в России; остальные находятся в США, Перу, Боливии, Аргентине, Индонезии, Словакии, Казахстане, Узбекистане и Китае.

Около двадцати месторождений и рудопроявлений расположены на северо-востоке России, где они формировались в условиях внутриконтинентальных и окраинно-континентальных подвижных поясов и зон Тихоокеанского сегмента достаточно длительное время (от палеозоя до позднего мезозоя). Кроме того, золотосеребряные сульфиды были обнаружены на Урале и Алтае, а недавно ютенбогаардит был найден также и на Западном Таймыре.

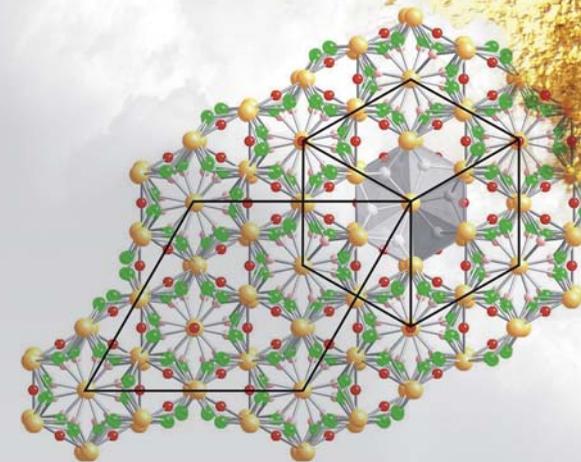
Самая последняя находка ютенбогаардтита и петровскаита была сделана на всемирно известном золотом месторождении Броккен Хилл в Новой Зеландии

которые подвергались воздействию атмосферных осадков либо «трещинно-жильных» кислых вод, образующихся вблизи поверхности (Савва, Пальянова, 2007; Савва и др., 2011). Если исходная пробность самородного золота будет высокой (более 650 ‰), то образуется петровскаит, при более низкой пробности (370–650 ‰) – ютенбогаардит.

«Гидротермальная модель» подразумевает отложение ютенбогаардтита и петровскаита из средне- и низкотемпературных рудоносных растворов, например, при их охлаждении или смешивании с холодными поверхностными водами (Пальянова, Савва, 2009). Подобных сценариев реально может быть великое множество, и пока трудно ответить, какой из них действительно реализуется в природе.

«Пневматолитово-гидротермальная модель» рассматривает образование золотосеребряных сульфидов в fumarольных полях вулканов, где температура газовых струй может варьировать от 90 до 940 °С. Они формируются, по-видимому, при распаде газовых частиц, содержащих благородные металлы и серу, либо при взаимодействии вулканических газов или расплавленной серы с ранее отложенным самородным золотом (Савва и др., 2012).

Наконец, «магматогенная модель» предусматривает участие сульфидных рудных расплавов. Подтверждением этому служит лабораторный синтез золотосеребряных сульфидов при кристаллизации расплавов разного состава, которые получали нагреванием до 1050 °С смеси золота, серебра, серы и железа в вакуумированных кварцевых ампулах (Пальянова и др., 2011; 2012). В пользу данной гипотезы свидетельствуют и находки



Недавно сибирским исследователям удалось в лабораторных условиях синтезировать микрокристаллы ютенбогаардтита Ag_3AuS_2 (внизу) и расшифровать структуру этого минерала. Оказалось, что она представляет собой новый структурный тип (слева) по сравнению с минералами-аналогами типа петцитита Ag_3AuTe_2 . По: (Seryotkin et al., 2011)



этих минералов в магматических породах и рудах.

К сожалению, пока можно лишь предполагать, какая из этих моделей наиболее адекватно отражает процессы, идущие в природе, каков реальный источник вещества и механизм образования в каждом конкретном случае. Отсутствие кристаллографической информации о золотосеребряных сульфидов, а также термодинамических данных в широком интервале температур и давлений требует проведения дальнейших исследований.

Многие годы ютенбогаардит и петровскаит называли экзотическими минералами. Теперь же их находят так часто, что, по-видимому, в ближайшем будущем ими, как и экзотическими фруктами, никого не удивишь. И хотя распространенность этих микроминералов в составе природных объектов изучена пока недостаточно, вполне возможно, что их количество сопоставимо с самородным золотом.

Очевидно, они должны присутствовать в сульфидсодержащих рудах месторождений разного генезиса, где есть самородное золото и сульфиды железа, свинца, цинка и серебра. Ютенбогаардит и петровскаит можно искать не только в коренных, но и в россыпных месторождениях золота, хотя пока находят их реже, чем самородное золото.

Кроме того, современные методы извлечения благородных металлов ориентированы на самородную форму золота и серебра в сульфидных рудах, а золотосеребряные сульфиды устойчивы к воздействию цианидов и других растворителей, переводящих драгоценные металлы в растворимое состояние. Поэтому в ближайшем будущем золотосеребряные сульфиды вряд ли будут рассматриваться как потенциальный источник металла для золотодобывающей промышленности.

Но, в любом случае, эти уникальные минералы заслуживают того, чтобы о них знали и чтобы рядом с самородным искали «золото, которое не блестит».

Литература

Некрасов И. Я. Геохимия, минералогия и генезис золоторудных месторождений. М.: Наука, 1991. 332 с.

Пальянова Г. А., Савва Н. Е. Особенности генезиса сульфидов золота и серебра месторождения Юное (Магаданская область, Россия) // Геология и геофизика. 2009. Т. 50. № 7. С. 759–777.

Савва Н. Е., Пальянова Г. А. Генезис сульфидов золота и серебра на месторождении Улахан (Северо-Восток России) // Геология и геофизика. 2007. Т. 48. № 10. С. 1028–1042.

Пальянова Г. А., Кох К. А. Сереткин Ю. В. Сульфидные и самородные формы золота и серебра в системе Fe-Au-Ag-S (экспериментальные данные) // Геология и геофизика. 2012. Т. 53. № 4. С. 321–329.

В публикации использованы фото авторов

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 09-05-98593-р_восток_а, №11-05-00504а, №11-05-11521с)