

Минералогия благородных металлов (Au, Ag, Pd, Pt) Волковского Cu-Fe-Ti-V месторождения (Средний Урал)

В. В. Мурзин¹, Г.А. Пальянова^{2,3}, Е. В. Аникина¹, В. П. Молошаг¹

¹Институт геологии и геохимии УрО РАН, 620110, г. Екатеринбург, ул. Акад. Вонсовского, 15, e-mail: murzin@igg.uran.ru

²Институт геологии и минералогии СО РАН, 630090, г. Новосибирск, просп. Акад. Коптюга, 3, e-mail: palyan@igm.nsc.ru

³Новосибирский государственный университет, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 1

Поступила в редакцию 11.05.2021 г., принята к печати 11.06.2021 г.

Объект исследований. Минеральный состав титаномагнетитовых (апатит, титаномагнетит) и медно-титаномагнетитовых, или медносульфидных (борнит, халькопирит, апатит, титаномагнетит), руд Волковского Cu-Fe-Ti-V месторождения (Средний Урал, Россия). **Методы.** Изучение химического состава минералов проведено на сканирующем электронном микроскопе JSM 639LV и рентгеноспектральном микроанализаторе JXA-5a в ЦКП “Геоаналитик” ИГГ УрО РАН. **Результаты и основные выводы.** В медно-титаномагнетитовых рудах выявлено присутствие самородного золота (примеси Pd ≤ 0.3 мас.%, Cu 0.2–0.4 мас.%; пробность 800–914‰), теллуридов Pd, Au и Ag (меренскиит, кейтконнит, сиванит, гессит), а также арсенида Pt (сперрилит). В титаномагнетитовых рудах впервые обнаружены две генерации самородного золота (пробность 1000 и 850–860‰) и теллурид палладия – кейтконнит (Pd_{3-x}Te). Установлены последовательность отложения рудных минералов и особенности их генезиса. Самородное золото пробностью 1000‰ в виде включений в титаномагнетите следует отнести к магматической стадии. Минералы благородных металлов, находящиеся в сростании с сульфидами меди (борнит, халькопирит, дигенит) и ассоциирующие с поздними гидроксилсодержащими минералами (амфибол, эпидот, хлорит), являются наложенными по отношению к магматическим минералам (пироксену, плагиоклазу, роговой обманке, апатиту, титаномагнетиту, ильмениту и др.) этих руд. Меренскиит, сперрилит, высокопробное золото (800–914‰), а также карролит, кобальтин, медно-кобальтовый теллурид и теллуроселенид висмута кавацулит Bi₂Te₂Se сингенетичны сульфидам меди. Теллуриды золота и серебра отлагались позднее этих минералов. Показано, что высокая фугитивность теллура, связывающего Pd, Au и Ag в теллуридные формы, препятствует появлению самородного золота, содержащего высокие концентрации палладия и серебра.

Ключевые слова: минералы благородных металлов, оливиновое габбро, медно-титаномагнетитовые руды

Источник финансирования

Исследования проведены при поддержке РФФИ (проект 20-05-00393а) и государственного задания ИГГ УрО РАН (№ госрегистрации АААА-А18-118052590028-9) и ИГМ СО РАН (№ 0330-2016-0001) с использованием оборудования ЦКП “Геоаналитик” ИГГ УрО РАН. Дооснащение и комплексное развитие ЦКП “Геоаналитик” осуществляется при финансовой поддержке гранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, Соглашение № 075-15-2021-680

Mineralogy of noble metals (Au, Ag, Pd, Pt) in Volkovskoe Cu-Fe-Ti-V deposit (Middle Urals, Russia)

Valerii V. Murzin¹, Galina A. Palyanova^{2,3}, Elena V. Anikina¹, Vasilii P. Moloshag¹

¹A.N. Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry UB RAS, 15 Akad. Vonsovsky st., Ekaterinburg 620110, Russia, e-mail: murzin@igg.uran.ru

²V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, SB of RAS, 3 Akad. Koptyug pr., Novosibirsk 630090, Russia, e-mail: palyan@igm.nsc.ru

³Department of Geology and Geophysics, Novosibirsk State University, Pirogov st., Novosibirsk 630090, Russia

Received 11.05.2021, accepted 11.06.2021

Для цитирования: Мурзин В.В., Пальянова Г.А., Аникина Е.В., Молошаг В.П. (2021) Минералогия благородных металлов (Au, Ag, Pd, Pt) Волковского Cu-Fe-Ti-V месторождения (Средний Урал). *Литосфера*, 21(5), 643–659. <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2021-21-5-643-659>

For citation: Murzin V.V., Palyanova G.A., Anikina E.V., Moloshag V.P. (2021) Mineralogy of noble metals (Au, Ag, Pd, Pt) in Volkovskoe Cu-Fe-Ti-V deposit (Middle Urals, Russia). *Lithosphere (Russia)*, 21(5), 643–659. (In Russ.) <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2021-21-5-643-659>

Research subject. The mineral compositions of titanomagnetitic (apatite, titanomagnetite) and copper-titanomagnetitic (bornite, chalcopyrite, apatite, titanomagnetite) ores of the Volkovskoe Cu-Fe-Ti-V deposit (Middle Urals, Russia). **Methods.** The research was carried out using a Jeol JSM-6390LV scanning electron microscope and X-ray spectral microanalyzers JXA-5 (Jeol) at the Geoanalitik Collective Use Center of the IGG UB RAS. **Results and conclusions.** Native gold (with ≤ 0.3 wt % Pd, 0.2–0.4 wt % Cu; fineness 800–914 ‰), tellurides of Pd, Au and Ag (merenskyite, keithconnite, sylvanite, hessite) and Pt arsenide (sperrylite) were found in the copper-titanomagnetitic ores. For the first time, two generations of native gold (fineness 1000 and 850–860 ‰) and palladium telluride (keithconnite Pd_{3-x}Te) were detected in titanomagnetitic ores. The sequence of ore mineral formation and the features of their genesis were revealed. Native gold (fineness 1000‰) in the form of microinclusions in titanomagnetite was attributed to the magmatic stage. Noble metal minerals, intergrown with copper sulfides (bornite, chalcopyrite, digenite) and associated with late hydroxyl-bearing minerals (amphibole, epidote, chlorite), are superimposed in relation to the magmatic minerals (pyroxene, plagioclase, hornblende, apatite, titanomagnetite, ilmenite, etc.) of these ores. Merenskyite, sperrylite, high fineness gold (800–914 ‰), as well as carrolite, cobaltite, copper-cobalt telluride and bismuth tellurium-selenide kawazulite $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ are syngenetic with copper sulfides. The Au-Ag tellurides were deposited later than these minerals. It is shown that the high fugacity of tellurium, which binds Pd, Au, and Ag into tellurides, prevents the occurrence of native gold containing high concentrations of palladium and silver.

Keywords: *precious metal minerals, olivine gabbro, copper-titanomagnetite ores*

Funding information

The research was financially supported by the RFBR (project No. 20-05-00393a) and within the frame of the state program of IGG UB RAS (state registration No. AAAA-A18-118052590028-9) and IGM SB RAS (No. 0330-2016-0001) using the "Geoanalitik" shared research facilities of the IGG UB RAS. The re-equipment and comprehensive development of the "Geoanalitik" shared research facilities of the IGG UB RAS is financially supported by the grant of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (Agreement No. 075-15-2021-680)

ВВЕДЕНИЕ

Медно-железо-титан-ванадиевое месторождение Волковское (Средний Урал, Россия) наряду с другими Уральскими месторождениями – Чудным, Баронским, Нестеровским и Озерным (Тарбаев и др., 1996; Шумилов, Остащенко, 2000; Zaccarini et al., 2004; Борисов, 2005; Аникина, Алексеев, 2010; Кузнецов, Онищенко, 2018; Пыстин и др., 2011; Онищенко, Кузнецов, 2019) – характеризуется ярко выраженной золото-палладиевой специализацией руд и часто наличием палладия в составе самородного золота.

Концентрации Pd в самородном золоте чаще составляют 0.п–п мас. % (Chapman et al., 2009; Varajão et al., 2000; Olivo et al., 1994; Некрасов, 2001). В палладистом золоте, помимо серебра, иногда отмечается присутствие меди (Ames et al., 2017; Sluzhenikin, Mokhov, 2015). Известно около четырех десятков месторождений и рудопроявлений с палладистым золотом, обзор которых представлен в (Varajão et al., 2000; Chapman et al., 2009; Пальянова, 2020).

Благороднометалльная специализация медно-титаномагнетитовых, или медносульфидных, руд на Волковском месторождении описывается рядом $\text{Ag} > \text{Pd} > \text{Au} > \text{Pt}$, однако минеральные формы благородных элементов и других металлов остаются

слабо изученными. Ранее проведенными исследованиями установлено, что в этих рудах присутствуют теллуриды Pd и Ag (преимущественно меренскиит, реже гессит) и самородное золото (Мурзин и др., 1988; Молошаг, Коробейников, 2000; Полтавец и др., 2006). Химический состав этих минералов практически не изучен. В литературе имеются также не подтвержденные аналитическим материалом упоминания о наличии в медно-титаномагнетитовых рудах Волковского месторождения котульскита PdTe , кейтконнита Pd_{3-x}Te , куперита PtS, сперрилита PtAs_2 , инсизвайта PtBi_2 и, предположительно, прассоита $\text{Rh}_{17}\text{S}_{15}$ (Молошаг, Коробейников, 2000; Светлицкая, 2010). Данные о содержаниях и минералах благородных металлов в титаномагнетитовых рудах отсутствуют. Широкое распространение этого типа руд требует проведение детальных минералогических исследований.

Цель данной работы – исследовать минеральный состав медно-титаномагнетитовых и вкрапленных титаномагнетитовых руд, изучить благороднометалльную минерализацию (Au, Ag, Pd, Pt), выявить последовательность отложения рудных минералов и особенности их генезиса. Результаты детальных исследований химического состава этих минералов, самородного золота и их взаимоотношений также представляют интерес с генетической точки зрения.

КРАТКАЯ ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ВОЛКОВСКОГО МАССИВА И ОРУДЕНЕНИЯ

Волковский габбровый массив располагается в зоне сочленения Платиноносного пояса Урала с прилегающими к нему с востока силурийско-девонскими вулканогенными комплексами Тагильской островодужной зоны (рис. 1а). Вмещающими породами для массива служат аповулканогенные сланцы, амфиболиты и диафорированные роговики (кытлымиты) мариинской свиты позднего ордовика.

По данным геологического картирования, массив состоит из трех блоков, или интрузивных габбровых тел, каждое из которых имеет собственную концентрически-зональную структуру (см. рис. 1б). Западный блок сложен однородными габброноритами Тагило-Кытлымского комплекса. В Центральном блоке преобладают оливиновые битовнитовые габбро и в меньшем количестве пироксен-амфиболовые лабрадоровые габбро Волковского комплекса. В Южном блоке среди оливиновых габбро залегают небольшие тела клинопироксенитов и оливинитов, также относящиеся к

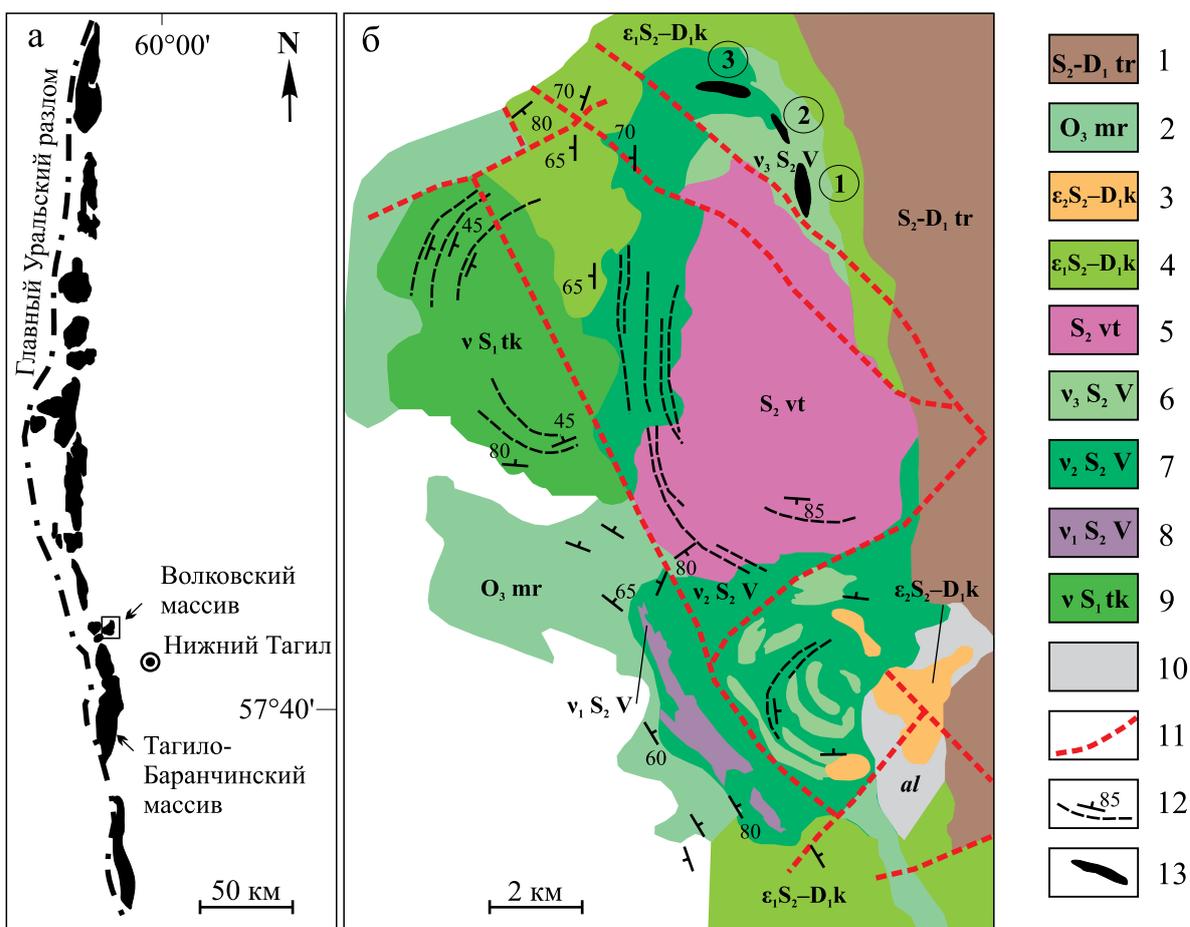


Рис. 1. Платиноносный пояс Урала, положение Волковского массива (а) и схема геологического строения Волковского габбро-диоритового массива (б) (Anikina et al., 2014). Для составления карты использованы материалы В. А. Артамоновой, Е.И. Клевцова (1953–1962 гг.) и Государственной геологической съемки масштаба 1 : 200 000, лист 40-XXVIII (1999).

1 – туринская свита (S_2-D_1tr), трахибазальты, трахиандезиты, трахиты, туфоалевриты, туфопесчаники, известняки; 2 – мариинская свита (O_3mr), метаморфизованные базальты с прослоями гиалокластитов и туфопесчаников; амфиболиты, роговики и кытлымиты по нерасчлененным базальтам и субвулканитам; 3, 4 – Кушвинский комплекс габбро-сиенитовый: 3 – сиениты, сиенит-порфиры ($\epsilon_2S_2-D_1k$); 4 – габбро субщелочные, монцогаббро ($\epsilon_1S_2-D_1k$); 5 – Верхнетагильский комплекс габбро-диоритовый, кварцевые диориты, диориты, габбродиориты (S_2vt); 6–8 – Волковский комплекс клинопироксенит-габбровый: 6 – амфибол-пироксеновые лабрадоровые габбро (v_3S_2V), 7 – оливиновые и пироксеновые битовнитовые габбро (v_2S_2V), 8 – клинопироксениты (v_1S_2V); 9 – Тагило-кытлымский габброидный комплекс – габбронориты, амфиболовые габбро (vS_1tk); 10 – эпидот-альбитовые метасоматиты по породам основного состава; 11 – тектонические нарушения; 12 – плоскостная ориентировка минералов и полосчатость; 13 – медь-железо-ванадиевые руды. Участки (цифры в кружках): 1 – Лаврово-Николаевский, 2 – Промежуточный и Волковский, 3 – Северо-Западный.

Fig. 1. Platinum-bearing belt of the Urals and the position of the Volkovsky massif (a); scheme of the geological structure of the Volkovsky gabbro-diorite massif (б) (Anikina et al., 2014). The materials from reports prepared by V.A. Artamonova, E.I. Klevtsov (1953–1962) and the State Geological Survey, scale 1 : 200 000, Sheet 40-XXVIII (1999) were used to compile the map.

1 – Turinskaya Formation (S_2-D_1tr), trachybasalts, trachyandesites, trachytes, tuffoaleurites, tuffosandstones, limestones; 2 – Mariinskaya Formation (O_3mr), metamorphosed basalts with interlayers of hyaloclastites and tuffaceous sandstones; amphibolites, hornfelses, and kytlymites after undifferentiated basalts and subvolcanics; 3, 4 – Kushva gabbro-syenite complex: 3 – syenite, syenite-porphyry ($\epsilon_2S_2-D_1k$); 4 – subalkaline gabbro, monzogabbro ($\epsilon_1S_2-D_1k$); 5 – Verkhnetagil gabbro-diorite complex: quartz diorites, diorites, gabbro-diorites (S_2vt); 6–8 – Volkov clinopyroxenite-gabbro complex: 6 – amphibole-pyroxene labradorite gabbro (v_3S_2V), 7 – olivine and pyroxene bitownite gabbro (v_2S_2V), 8 – clinopyroxenites (v_1S_2V); 9 – Tagil-Kytlym gabbroid complex – gabbronorites, amphibole gabbro (vS_1tk); 10 – epidote-albite metasomatites on basic rocks; 11 – faults; 12 – planar orientation of minerals and banding; 13 – copper-iron-vanadium ores. Lots (numbers in circles): 1 – Lavrovo-Nikolaevsky, 2 – Intermediate and Volkovsky, 3 – North-West.

Волковскому комплексу. Габбро Волковского комплекса прорваны в центральной части кварцевыми диоритами Верхнетагильского комплекса, а на севере и юге контактируют с монцогаббро и сиенитами Кушвинского комплекса. Последние рассматриваются в качестве комагматов абсорокит-шошонитовых вулканитов Туринского комплекса, залегающих к востоку от Волковского массива.

Волковское месторождение расположено в северной части массива в такситовых оливинсодержащих габбро. Оно отрабатывается карьерами на четырех участках – Лаврово-Николаевском, Промежуточном, Волковском и Северо-Западном (см. рис. 1б). Описание массива и месторождения присутствует в многочисленных опубликованных работах (Штейнберг, Еремина, 1963; Тимохов, 1962; Николайченков, 1977; Молошаг, Коробейников, 2000; Полтавец и др., 2006, 2011; Аникина, Алексеев, 2010; Anikina et al., 2014; и др.).

Рудоносное мезо- и меланократовое габбро с такситовой текстурой содержит вкрапленность V-содержащего титаномагнетита, халькопирита, борнита различной интенсивности. В зависимости от минерального состава различают два доминирующих типа руд – титаномагнетитовые (апатит, титаномагнетит) и медно-титаномагнетитовые, или медносulfидные (борнит, халькопирит, апатит, титаномагнетит).

Рудные тела на месторождении локализованы в дугообразной зоне протяженностью 3.5 км и шириной 1 км. В ней выделено более 200 кулисообразных субпараллельных рудных тел, в наиболее крупных из которых сочетаются оба основных типа руд. Центральные части этих тел сложены преимущественно медно-титаномагнетитовыми рудами, а краевые – титаномагнетитовыми (рис. 2).

Согласно результатам предыдущих исследований минерального состава медно-титаномагнетитовых руд, благороднометалльная минерализация представлена теллуридами Pd и Ag (это преимущественно меренскийит, реже гессит) и самородным золотом (Мурзин и др., 1988; Молошаг, Коробейников, 2000; Полтавец и др., 2006). В.В. Мурзин с соавторами (1988) установили, что кристалличе-

ские выделения меренскийита, в ассоциации с которым присутствуют медно-кобальтовые халькогениды: теллурид $(Cu,Co)Te_2$ и сульфид – карролит $(CuCo_2S_4)$, заключены преимущественно в синхронных с ними борните и халькопирите.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследованы образцы медно-титаномагнетитовых руд из верхней части месторождения (карьер Лаврово-Николаевского участка до глубины 50 м) и более глубоких частей месторождения (до 350 м) на участке Промежуточный по скв. 0784 Минцветразведки из коллекций В.П. Молошага и Г.С. Нечкина. По минеральному составу изученные образцы медно-титаномагнетитовых руд охватывают все известные разновидности – борнит-халькопиритовые (0520), существенно борнитовые (0524) и халькопиритовые (0522)¹. Наиболее характерная черта борнит-халькопиритовых руд – наличие решетчатых структур распада: халькопирит образует пластинчатые выделения в борните. Эти сульфиды иногда выполняют микротрещины в раздробленных зернах магнетита. Для борнита и халькопирита борнитовых руд решетчатые структуры распада не характерны: халькопирит окаймляет мономинеральные выделения борнита, иногда встречаются субграфические срастания борнита и дигенита. В халькопиритовых рудах борнит очень редок.

Образцы апатит-титаномагнетитовых руд с редкой вкрапленностью сульфидов меди отобраны в телах, подсеченных разведочными скважинами на Северо-Западном участке. Эти руды представлены густой вкрапленностью агрегатов зерен Ti, V-содержащего магнетита и апатита, сцементированных как первичными минералами габбро, так и замещающими их эпидотом, амфиболом, хлоритом и другими минералами.

Исследование взаимоотношений минералов в обоих типах руд проведено в ЦКП “Геоаналитик” ИГГ УрО РАН на сканирующем электронном микроскопе JSM 639LV, оснащенный энергодисперси-

¹Номера образцов см. в табл. 2, 4.

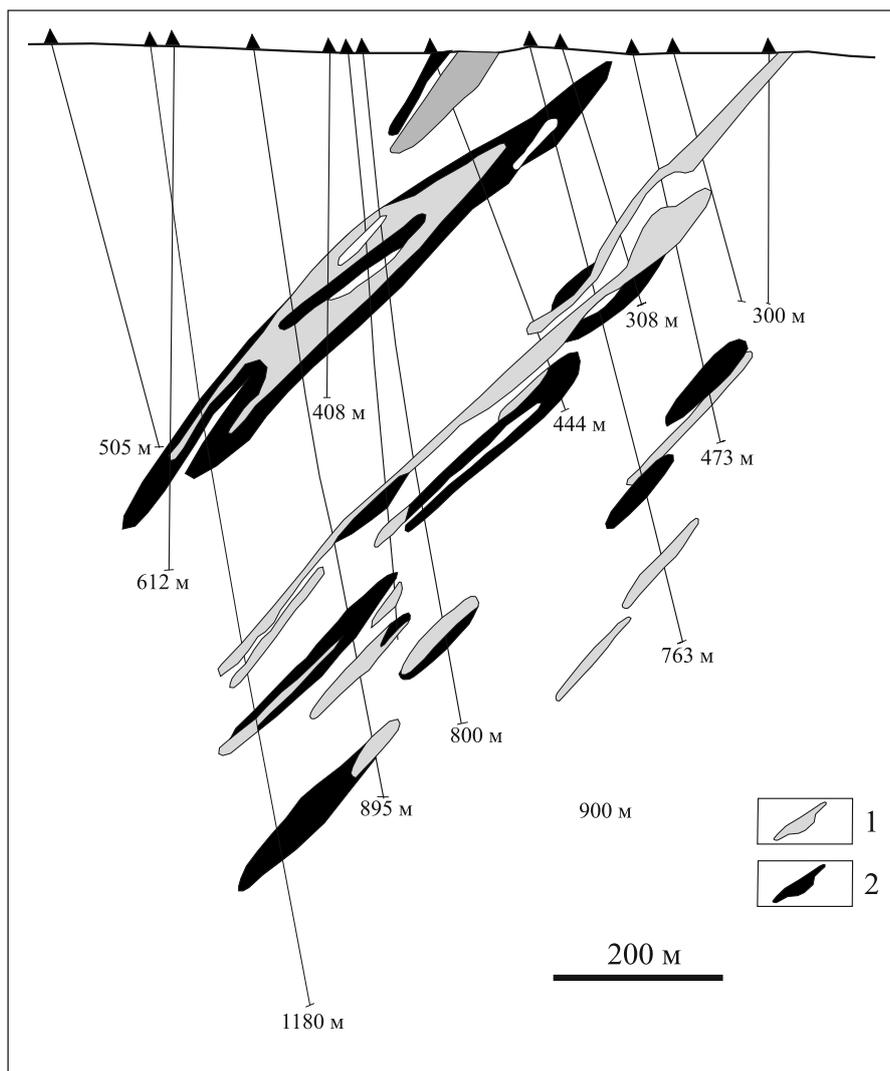


Рис. 2. Взаимоотношения основных типов руд в разрезе через центральную часть месторождения (Полтавец и др., 2011).

Руды: 1 – медно-титаномагнетитовые, 2 – титаномагнетитовые.

Fig. 2. The relationships of the main types of ores for the section in the central part of the deposit (Poltavets et al., 2011).

Types of ores: 1 – copper-titanomagnetite, 2 – titanomagnetite.

онной приставкой INCA Energy 450 X-Max 80 (аналитик Л.В. Леонова).

Использованы также ранее не опубликованные нами анализы химического состава некоторых минералов (табл. 1–4), полученные с использованием рентгеноспектрального микроанализатора JXA-5 в ИГГ УрО РАН (аналитик Б.Л. Вигоров). Условия анализа: ускоряющее напряжение 20 кВ для сульфидов и 25 кВ для теллуридов и золота; аналитические линии – M α (Au, Pt, Bi, Hg), La (Te, Pd, Sb, Ag) и K α (Cu, Co, Ni, Fe, As, S); стандарты – чистые металлы (Au, Pt, Bi, Pd, Ag, Co), HgTe, GaSb, GaAs, CuFeS₂.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ МИНЕРАЛОВ БЛАГОРОДНЫХ И СОПУТСТВУЮЩИХ ИМ МЕТАЛЛОВ

Медносulfидные руды

Среди минералов благородных металлов в медносulfидных рудах выявлены самородное золото, а также теллуриды – меренскиит (PdTe₂), гессит (Ag₂Te), сильванит ((Au,Ag)₂Te₄), арсенид – сперрилит (PtAs₂). В сульфиды меди, часто в тесной ассоциации с минералами благородных металлов, присутствуют ранее описанные редкие минера-

Табл. 1. Химический состав самородного золота из борнит-халькопиритовых руд Волковского месторождения (Лаврово-Николаевский участок), мас. %**Table 1.** Chemical composition of native gold from bornite-chalcopyrite ores of the Volkovskoe deposit (Lavrov-Nikolaevsky area), wt %

№ обр./зерна	Au	Ag	Cu	Pd	Сумма	Пробность, ‰
Au-78-1/8	88.73	8.96	0.36	0.30	98.35	902
524/9	85.12	12.83	0.25	0.04	98.24	866
524/5	78.52	16.25	3.38	–	98.15	800
522/8	82.84	13.18	2.26	0.05	98.33	842
522/9	81.75	14.54	1.49	0.06	97.84	836
522/3	89.06	8.54	1.27	–	98.87	901
B-829/1	92.44	8.43	0.22	0.09	101.18	914
B-829/2	90.35	10.57	0.24	0.13	101.29	892
B-829/3	88.94	11.22	0.25	0.14	100.55	885
B-829/4	91.13	9.68	0.21	0.14	101.16	901
Ан. 3	89.98	10.34	0.17	0.03	100.52	895

Примечание. Анализы выполнены в ИГГ УрО РАН (микроанализатор JXA-5a, оператор Б.Л. Вигоров). Ан. 3 – из (Полтавец и др., 2006). Здесь и далее в таблицах прочерк – элемент не обнаружен. Повышенные содержания меди в обр. 522 и 524 обусловлены захватом медного сульфида, в котором заключены частицы золота.

Note. Analyzes were performed at the IGG Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (JXA-5a microanalyzer, operator B.L. Vigorov). An. 3 was taken from (Poltavets et al., 2006). Hereinafter in the tables dash – the element was not found. Increased copper content in samples 522 and 524 – due to the capture of copper sulfide, which contains gold particles.

лы – карролит CuCo_2S_4 , Cu-Co теллурид, а также впервые обнаруженные кавацилит $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ и кобальтин CoAsS .

Самородное золото. Зерна самородного золота неправильной формы, однако часто с элементами огранки обнаружены в виде включений размером до 10–15 мкм в халькопирите и борните (рис. 3д, е). В то же время зафиксированы и прожилковые выделения золота, заполняющего микротрещины, секущие выделения сульфидов, что указывает на то, что золото продолжало кристаллизоваться и после образования сульфидов (Мурзин и др., 1988).

Самородное золото из борнит-халькопиритовых руд Лаврово-Николаевского участка (см. табл. 1) представлено Au-Ag-Cu-Pd твердыми растворами, характеризующимися интервалом пробности 800–914‰. Содержание палладия в них не превышает 0.3, меди – 0.2–0.4 мас. %. Более высокие концентрации меди – до 3.4 мас. % – обусловлены, по видимому, наличием матрицы сульфидов меди.

Меренскиит PdTe_2 – основной “сквозной” минерал благородных металлов, присутствующий во всех типах медносульфидных руд. Одиночные кристаллы этого минерала или их сростки размером от 1–10 до 50–70 мкм заключены в борните, халькопирите или решетчатых борнит-халькопиритовых агрегатах (см. рис. 3а–в), изредка также в нерудных минералах породы. При замещении первичных минералов габбро и сульфидов вторичными минералами (эпидот, хлорит, альбит) по мерен-

скииту развивается тончайший пористый агрегат, состоящий из фаз, содержащих Ag, Cu, Te, иногда Se и Cl (см. рис. 3г).

Химический состав меренскиита Волковского месторождения приведен в ряде работ (Мурзин, Молошаг, 1991; Нечкин, Шагалов, 2004; Волченко и др., 2007; Полтавец и др., 2006). Однако часть опубликованных анализов этого минерала являются некондиционными вследствие сильного отклонения суммарных содержаний элементов от 100 мас. %. Из 25 кондиционных анализов (см. табл. 2) 22 достаточно хорошо отвечают теоретическому составу этого минерала PdTe_2 , а 3 анализа (21–23 в табл. 2) лучше всего пересчитываются на состав неназванной минеральной фазы PdTe_3 . В качестве примесных в составе меренскиита отмечаются в существенных количествах (мас. %): Cu (до 6.2), Fe (до 2.4), Pt (до 3.3), Bi (до 2), Se (до 2.4), S (до 2). В меньших количествах (до 1 мас. %) фиксируются Ni, Au, Hg, Sb, As, Co. Учитывая небольшие размеры зерен меренскиита, их локализацию в сульфидах меди, а также отчетливо видимую прямую корреляцию Cu и Fe, а иногда и S, есть основание полагать, что присутствие этих примесей в меренскиите обусловлено рентгеновским возбуждением вмещающего сульфидного вещества при анализе.

Минералы Au-Ag-Te, представленные гесситом и сильванитом, обнаружены в борнит-халькопиритовых и халькопиритовых рудах, где они образуют

Табл. 2. Химический состав меренскиита из сульфидных руд Волковского месторождения по нашим и литературным данным, мас. %

Table 2. Chemical composition of merenskyite from sulfide ores of the Volkovskoe deposit according to our and literature data, wt %

№ ан.	№ обр.	Pd	Pt	Au	Cu	Co	Fe	Hg	Ni	Te	Bi	Sb	As	S	Se	Сумма
1	0520	26.96	0.00	0.0	1.0	0.1	0.5	0.7	0.07	68.14	0.9	0.6	0.2	0.3	–	99.87
2	0520	27.54	0.00	0.0	0.8	0.1	0.5	0.6	0.07	67.90	0.9	0.6	0.1	0.1	–	99.67
3	0520	29.00	0.00	0.0	0.6	0.1	0.3	0.4	0.08	67.50	1.9	0.6	0.2	0.1	–	101.19
4	0520	27.28	0.54	0.2	–	–	–	–	–	69.52	0.5	0.8	–	–	–	98.92
5	0520	29.05	0.00	0.2	–	–	–	–	–	68.42	2.6	0.8	–	–	–	101.14
6	0520	26.98	1.31	0.3	–	–	–	–	–	69.61	0.5	0.8	–	–	–	99.55
7	0520	29.11	0.00	0.0	–	–	–	–	–	69.86	0.7	0.8	–	–	–	100.67
8	0178	26.19	3.31	0.2	0.3	0.1	0.1	0.6	0.07	67.88	0.1	0.6	0.2	0.1	–	100.17
9	0178	26.09	2.36	0.1	0.7	0.1	0.3	0.6	0.10	68.52	0.0	0.6	0.3	0.2	–	100.41
10	70–6/82	27.58	0.00	0.5	0.7	0.1	0.1	0.8	0.74	68.40	0.1	0.5	0.1	0.0	–	100.03
11	0522	27.03	–	0.0	3.0	–	–	–	–	71.69	0.2	–	–	–	–	102.06
12	0524	28.69	0.00	0.1	–	–	–	–	–	68.80	0.4	0.8	–	0.0	–	98.94
13	0524	28.87	0.00	0.0	–	–	–	–	–	69.01	0.2	0.7	–	–	–	99.04
14	0524	28.44	0.00	0.1	–	–	–	–	–	68.79	0.4	0.7	–	–	–	98.58
15	4	27.90	0.42	–	6.2	–	1.1	–	–	63.64	–	–	–	1.8	–	101.10
16	16	27.54	–	–	0.8	–	0.5	0.6	0.07	67.90	0.9	0.6	–	–	–	99.21
17	18	27.10	0.63	0.1	0.7	–	0.3	0.6	0.19	68.33	0.5	0.6	–	–	–	99.44
18	Поз. 1	28.04	0.59	0.2	–	–	–	–	–	67.61	–	–	–	–	2.3	98.87
19	То же	27.93	0.52	0.6	–	–	–	–	0.08	68.04	–	–	–	–	2.0	99.28
20	Поз. 2	22.37	0.29	0.1	4.9	–	2.4	–	–	64.59	–	–	–	1.9	1.7	98.54
21	781/385	21.12	0.24	–	–	–	–	–	–	77.38	–	–	–	–	–	98.74
22	781/385	20.60	0.00	–	–	–	–	–	–	79.33	–	–	–	–	–	99.93
23	282/291.6	21.77	1.86	–	–	–	–	–	–	78.63	–	–	–	–	–	102.26
24	282/291.6	26.37	0.00	–	–	–	–	–	–	72.70	–	–	–	–	–	99.07
25	485/409.5	26.12	0.22	–	–	–	–	–	–	72.75	–	–	–	–	–	99.09

Примечание. Источники данных: ан. 1–14 – данное исследование; 15 – (Полтавец и др., 2006); 16, 17 – (Волченко и др., 2007); 18–20 – (Нечкин, Шагалов, 2004); 21–25 – (Молошаг, Коробейников, 2000). Ан. 21–23 – отвечают неназванной фазе PdTe₃.

Note. Sources of data: an. 1–14 – this study; 15 – (Poltavets et al., 2006); 16, 17 – (Volchenko et al., 2007); 18–20 – (Nechkin, Shagalov, 2004); 21–25 – (Moloshag, Korobeinikov, 2000). An. 21–23 – correspond to the unnamed PdTe₃ phase.

вросстки в сульфидах размером до 50 мкм. Характерны сростания этих минералов с Cu-Co теллуридом, а также амфиболами (роговая обманка, актинолит), альбитом, хлоритом, целестином (рис. 4). Взаимоотношения минералов указывает на то, что гессит и сильванит образовались позднее выделений Cu-Co теллурида, обрастая их. В составе гессита и сильванита присутствует примесь Cu (до 3

мас. %), а в гессите, кроме того, Hg (до 0.7 мас. %) и Pd (до 0.2 мас. %) (см. табл. 3). Химический состав гессита существенно не отклоняется от его кристаллохимической формулы Ag₂Te. В сильваните количество золота достигает 22.9–23.8 мас. %, что близко к формульному составу AuAgTe₄.

Snerpillum PtAs₂ – очень редкий минерал медно-сульфидных руд. Нами встречено лишь одно

Табл. 3. Химический состав гессита Ag_2Te и сильванита $AuAgTe_4$ из борнитовой руды, мас. %**Table 3.** Chemical composition of hessite Ag_2Te and sylvanite $AuAgTe_4$ from bornite ore, wt %

№ ан.	№ обр.	Au	Ag	Pd	Cu	Hg	Te	Сумма
1	C-0784/351	–	61.95	–	1.40	0.49	37.07	100.91
2		–	61.85	–	1.17	0.40	36.02	99.44
3		–	61.08	0.05	1.42	0.74	36.10	99.39
4	C-0784/350.2	–	61.41	0.10	1.03	0.48	36.65	99.67
5		–	60.66	0.17	0.56	0.61	36.46	98.46
6		22.88	15.84	–	1.96	–	58.30	98.98
7		23.75	13.46	–	1.80	–	60.73	99.74
8		23.80	14.45	–	2.98	–	58.27	99.50
Коэффициенты в кристаллохимических формулах, ф.е.								
1		0.00	1.94	0.00	0.07	0.01	0.98	
2		0.00	1.96	0.00	0.06	0.01	0.97	
3		0.00	1.94	0.00	0.08	0.01	0.97	
4		0.00	1.95	0.00	0.06	0.01	0.98	
5		0.00	1.96	0.01	0.03	0.01	0.99	
6		0.93	1.17	0.00	0.25	0.00	3.65	
7		0.97	1.00	0.00	0.23	0.00	3.81	
8		0.96	1.06	0.00	0.37	0.00	3.61	

Примечание. Анализы: 1–5 – гессит, 6–8 – сильванит.

Note. Analyzes: 1–5 – hessite, 6–8 – sylvanite.

Табл. 4. Химический состав Cu-Co теллурида $(Cu,Co)Te_2$, карролита $CuCo_2S_4$ и кобальтина $CoAsS$, мас. %**Table 4.** Chemical composition of Cu-Co telluride $(Cu,Co)Te_2$, carrolite $CuCo_2S_4$ and cobaltite $CoAsS$, wt %

№ ан.	№ обр.	Cu	Co	Ni	Pd	Fe	Te	As	S	Сумма
1	C-0784/350.2	9.83	8.91	0.04	–	–	80.87	–	–	99.65
2	C-0784/350.2	9.89	10.01	0.12	0.31	–	80.64	–	–	100.97
3	C-0784/350.2	9.13	10.34	–	0.09	–	80.38	–	–	99.94
4	0522	20.26	37.23	0.38	–	0.74	–	–	41.34	99.95
5	0522	20.23	36.76	0.3	–	0.38	–	–	41.11	98.78
6	0522	21.29	36.41	0.27	–	0.46	–	–	41.68	100.11
7*	0524	1.65	33.32	0.66	–	0.61	–	44.95	18.81	100
8*	0524	2.43	31.23	1.57	–	1.24	–	45.08	18.45	100
9*	0524	0.60	31.69	2.72	–	1.21	–	44.63	19.16	100
Коэффициенты в кристаллохимических формулах, ф.е.										
1		0.49	0.48	0.00	0.00		2.03			
2		0.49	0.54	0.00	0.01		1.97			
3		0.45	0.55	0.00	0.00		2.00			
4		0.99	1.96	0.02		0.04			3.99	
5		1.00	1.95	0.02		0.02			4.01	
6		1.03	1.91	0.01		0.03			4.02	
7		0.04	0.94	0.02		0.02		1.00	0.98	
8		0.06	0.89	0.04		0.04		1.01	0.96	
9		0.02	0.89	0.08		0.04		0.99	0.99	

Примечание. Анализы: 1–3 – Cu-Co теллурид, 4–6 – карролит, 7–9 – кобальтин. * Анализы нормированы на 100%.

Note. Analyzes: 1–3 – Cu-Co telluride, 4–6 – carrolite, 7–9 – cobaltite. * Analyzes are normalized to 100%.

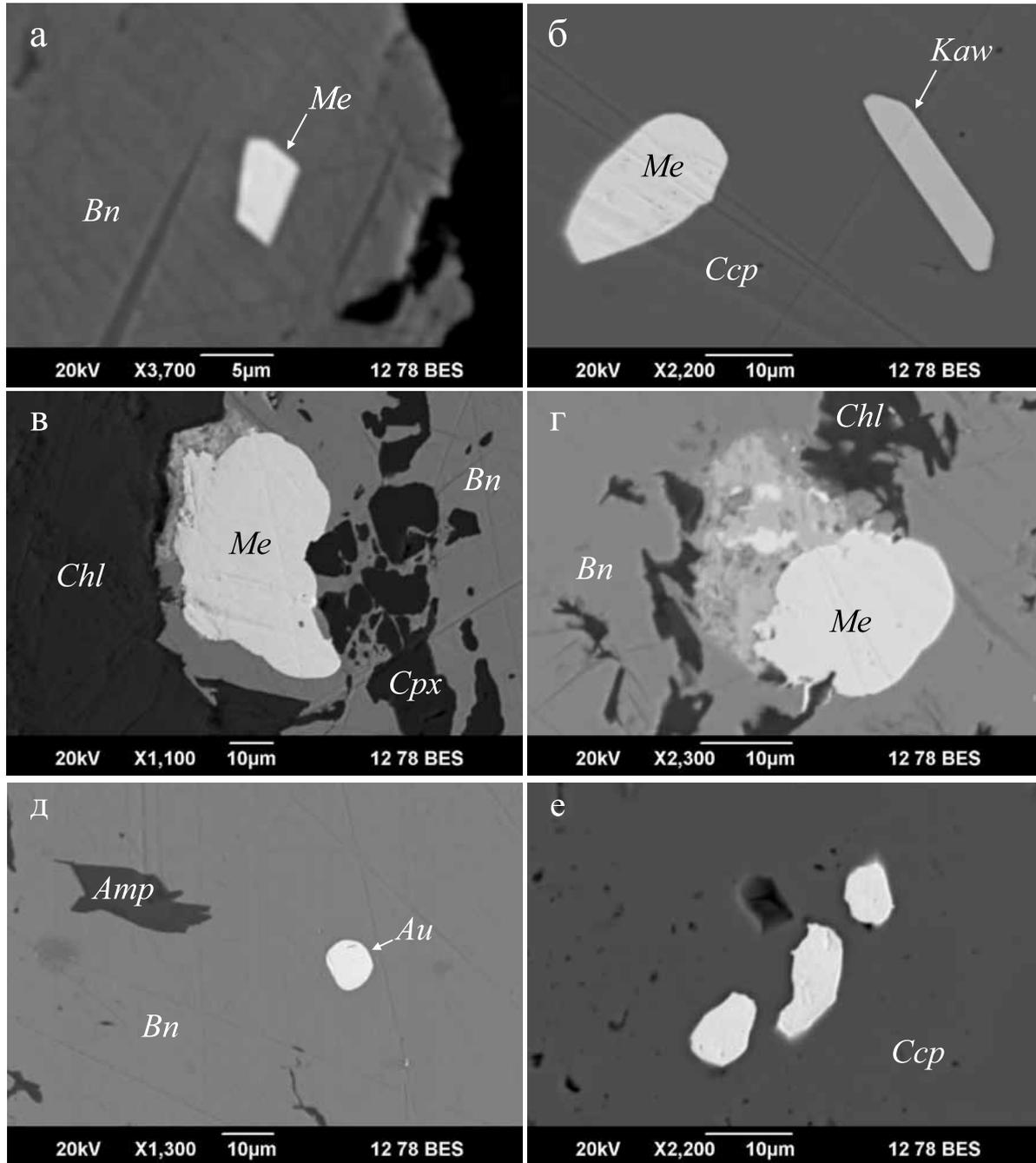


Рис. 3. Типовые зерна меренскиита (а–г) и самородного золота (д, е) в медно-сульфидных рудах Волковского месторождения.

Здесь и далее снимки на СЭМ в режиме BES. а – кристалл меренскиита (*Me*) в борните (*Bn*); б – кристаллы меренскиита и кавазулита (*Kaw*) в халькопирите (*Ccp*); в – включения меренскиита и клинопироксена (*Cpx*) краевой части выделения борнита, контактирующего с хлоритом (*Chl*); г – включения хлорита и меренскиита с развивающейся по нему пористой смесью фаз, содержащих Ag, Cu, Te, Se, Cl (X), в борните; д – кристалл самородного золота (*Au*) и включение амфибола (*Amp*) в борните; е – группа кристаллов самородного золота в халькопирите.

Fig. 3. Typical grains of merenskyite (а–г) and native gold (д, е) in copper-sulfide ores of the Volkovskoe deposit.

Hereinafter, the images on the SEM in the BES mode. а – merenskyite crystal in bornite (*Bn*); б – merenskyite and kawazulite (*Kaw*) crystals in chalcopyrite (*Ccp*); в – merenskyite (*Me*) and clinopyroxene (*Cpx*) inclusions in the edge part of bornite in contact with chlorite (*Chl*); г – inclusions of chlorite and merenskyite with a developing porous mixture of phases, containing Ag, Cu, Te, Se, Cl (X), in bornite; д – crystal of native gold (*Au*) and inclusion of amphibole (*Amp*) in bornite; е – a group of native gold crystals in chalcopyrite.

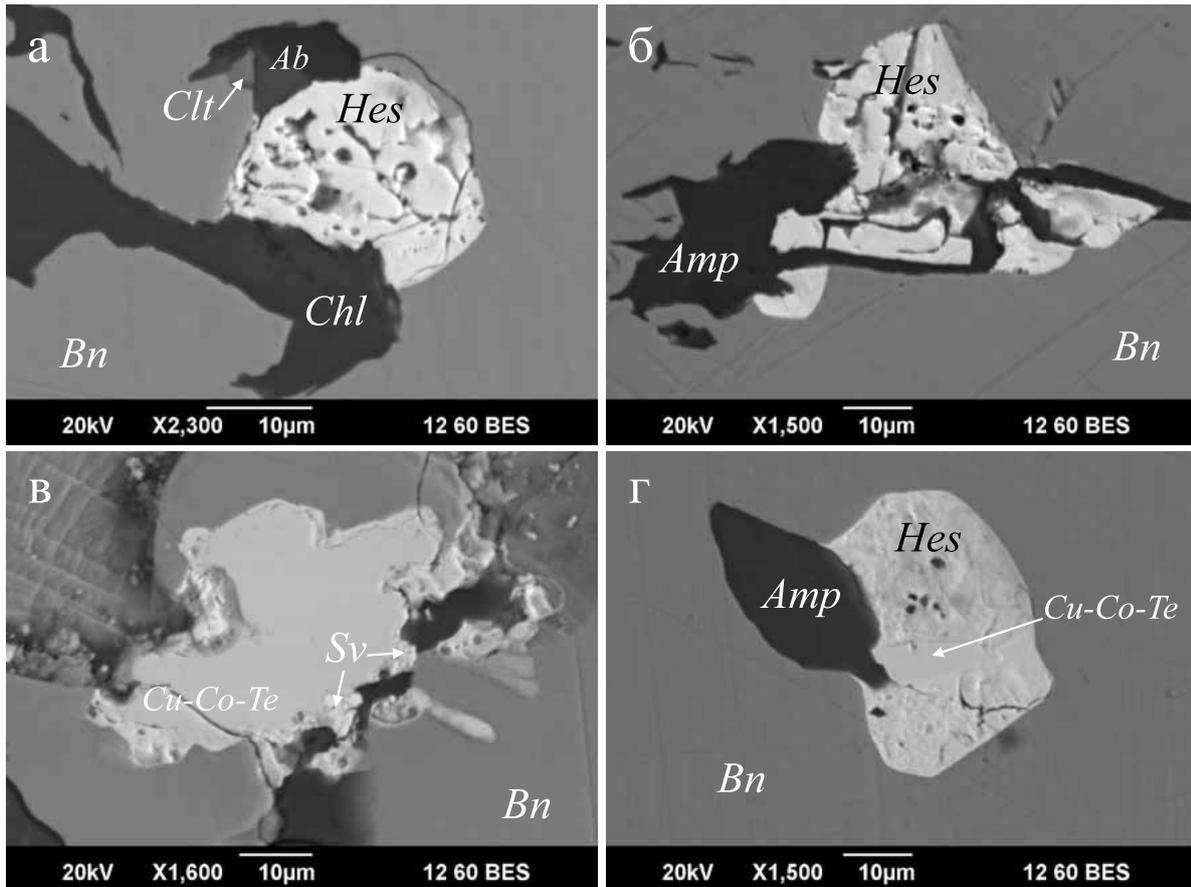


Рис. 4. Au-Ag и Cu-Co теллуриды в борнитовых рудах Волковского месторождения.

а – кристалл гессита (*Hes*) в сростании с хлоритом (*Chl*), альбитом (*Ab*) и целестином (*Clt*) в борните (*Bn*); б – сростание гессита и Са-амфибола (*Amp*) в борните; в – Cu-Co теллурид (*Cu-Co-Te*) с каймой гессита и сильванита (*Sv*) в борните; г – сросток гессита, Cu-Co теллурида и амфибола в борните.

Fig. 4. Au-Ag and Cu-Co tellurides in bornite ores of the Volkovskoe deposit.

а – crystal of hessite (*Hes*) in intergrowth with chlorite (*Chl*), albite (*Ab*) and celestine (*Clt*) in bornite (*Bn*); б – intergrowth of hessite and Ca-amphibole (*Amp*) in bornite (*Bn*); в – Cu-Co telluride (*Cu-Co-Te*), bordered by hessite and sylvanite (*Sv*) in bornite; г – intergrowth of hessite, Cu-Co telluride and amphibole in bornite.

надежно диагностированное зерно этого минерала, представленное кристаллическим включением в борните размером 5–10 мкм (рис. 5а). Состав минерала (55.69 мас. % Pt и 44.31 мас. % As) отвечает кристаллохимической формуле $Pt_{0.98}As_{2.02}$.

Карролит $CuCo_2S_4$ обнаружен в борнит-халькопиритовых рудах в ассоциации с меренскиитом и самородным золотом (Мурзин и др., 1988). Выделения этого минерала размером 25–50 мкм локализованы в борните, халькопирите или решетчатом борнит-халькопиритовом агрегате, реже в нерудных минералах породы. В составе карролита зафиксированы примеси Fe и Ni в количестве менее 1 мас. % (см. табл. 4).

Медно-кобальтовый теллурид встречается в борнит-халькопиритовой руде в виде выделений непра-

вильной формы размером до 70 мкм, часто окаймленных теллуридами золота и серебра (гессит, сильванит) (см. рис. 4в) или заключенными в гессите (рис. 4г). Состав минерала хорошо пересчитывается на формулу с соотношениями металлов и теллура 1:2 (см. табл. 4). Элементы-примеси в Cu-Co теллуриде – Pd (до 0.3 мас. %) и Ni (до 0.12 мас. %).

Кавацулит Bi_2Te_2Se и кобальтин $CoAsS$ в медно-сульфидных рудах Волковского месторождения выявлены впервые. Кавацулит обнаружен в халькопиритовой руде в виде изометричных или пластинчатых кристаллов размером до 50 мкм в халькопирите (рис. 5б), иногда в группах с кристаллами меренскиита (см. рис. 3б). Состав минерала (табл. 5) является промежуточным между кавацулитом Bi_2Te_2Se и скиппенитом Bi_2Se_2Te , для кото-

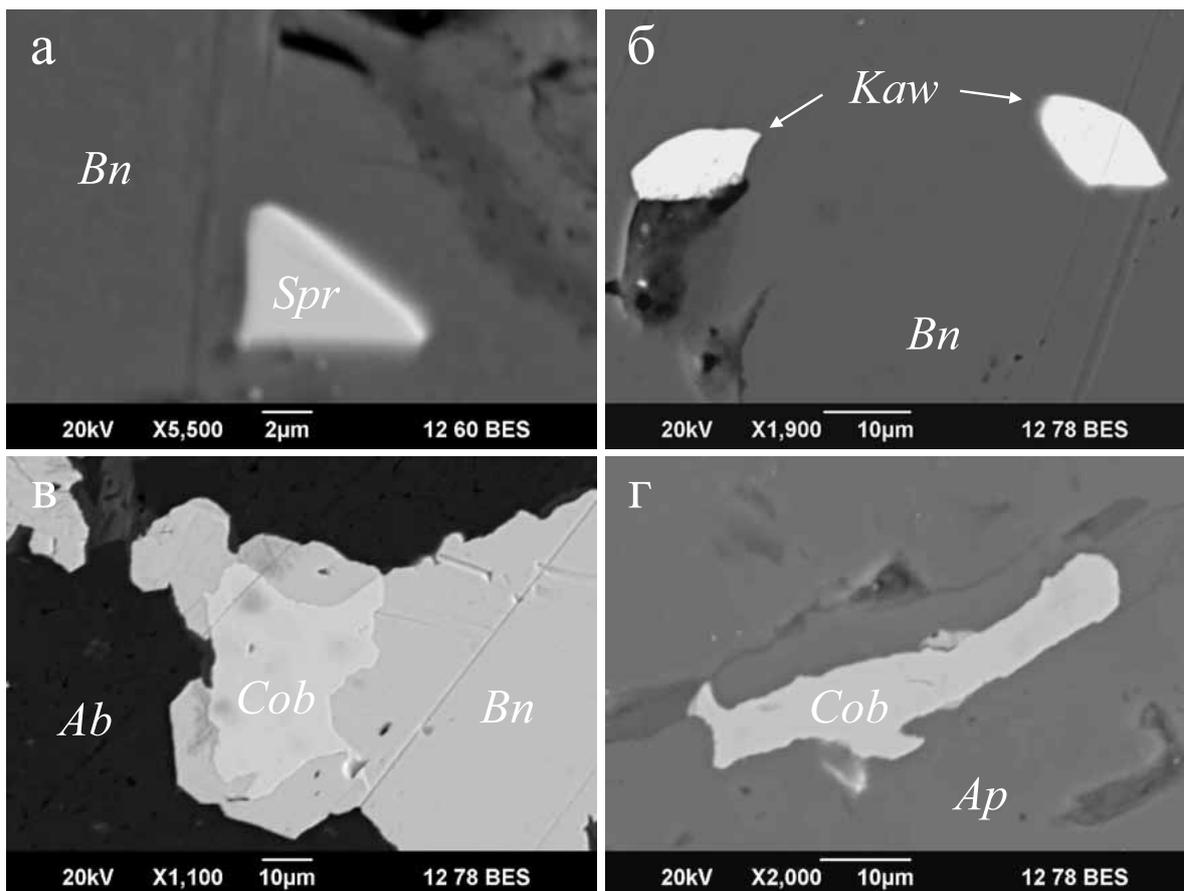


Рис. 5. Минералы платины, висмута и кобальта в медносulfидных рудах Волковского месторождения.

а – кристалл сперрилита (*Spr*) в борните (*Bn*); б – кристаллы кавацулита (*Kaw*) в борните; в, г – выделения кобальтита (*Cob*) в борните и апатите (*Ap*). *Ab* – альбит.

Fig. 5. Platinum, bismuth and cobalt minerals in copper-sulfide ores of the Volkovskoe deposit.

а – sperrylite crystal (*Spr*) in bornite (*Bn*); б – kawazulite crystals (*Kaw*) in bornite; в, г – inclusion of cobaltite (*Cob*) in bornite and apatite (*Ap*). *Ab* – albite.

рых установлена изоморфная смесимость (Калинин и др., 2014). Кобальтин установлен в борнитовой руде в виде включений размером до 50 мкм в борните (рис. 5в) и микротрещинах F-апатита (рис. 5г). Химический состав минерала существенно не отклоняется от его кристаллохимической формулы (см. табл. 4, ан. 7–9).

Титаномагнетитовые руды

Среди минералов благородных металлов в титаномагнетитовых рудах обнаружены две генерации самородного золота и теллурид палладия – кейтконнит ($Pd_{3-x}Te$). Сульфиды меди, преимущественно борнит, в этих рудах являются акцессорными и локализуются, как правило, в интерстициальном пространстве зерен магнетита, апатита и других магматических минералов.

Зерна самородного золота первой генерации образуют угловатые включения размером до 10 мкм в магнетите, содержащем пластинки ильменита и, по-видимому, синхронны с ним (рис. 6а). В составе зерен золота этой генерации примесные элементы обнаружены не были (рис. 6б). Это чистое самородное золото пробностью 1000‰.

Угловатые и кристаллические зерна самородного золота второй генерации, а также зерна кейтконнита размером до 3 мкм образовались позднее магнетита. Они, так же как и выделения борнита, приурочены к хлориту, замещающему первичные силикатные минералы, а также выполняющему микротрещины, рассекающие зерна F-апатита, титаномагнетита и ильменита (рис. 6б–г). Одно из зерен кейтконнита содержит Pt (7.8 мас.%). Зерна самородного золота в хлорите представлены Au-Ag твердым раствором (пробность 850–860‰) (табл. 6). Примесь Pd в нем не обнаружена.

Табл. 5. Химический состав квацулита, мас. %

Table 5. Chemical composition of kawazulite, wt %

№ ан.	Bi	Se	Te
1	56.61	15.18	28.21
2	56.65	15.27	28.09
3	55.54	16.21	28.25
4	56.82	15.18	28.00
5	56.66	15.40	27.93
Коэффициенты в кристаллохимических формулах, ф.е.			
1	1.98	1.41	1.62
2	1.98	1.41	1.61
3	1.92	1.48	1.60
4	1.99	1.41	1.61
5	1.98	1.42	1.60

Примечание. Состав нормирован на 100%. Обр. 0520.

Note. The composition is normalized to 100%. Sample 0520.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Благороднометалльная минерализация на Волковском месторождении имеет практический интерес, поскольку в настоящее время ведется интенсивная обработка вкрапленных медносульфидных (халькопиритовых, борнитовых и борнит-халькопиритовых) руд. Содержание благородных металлов в безрудных габброидах, составившее в среднем 0.018 г/т Pt, 0.03 г/т Pd, 0.06 г/т Au и 1.38 г/т Ag, в медносульфидных рудах возрастает до 0.7 г/т Pt, 22 г/т Pd, 8 г/т Au и 168 г/т Ag (Полтавец и др., 2006).

По данным работ (Полтавец и др., 2006, 2011; Молошаг, Коробейников, 2000), титаномагнетит за пределами основных рудных тел (бортовые содержания более 0.4 мас. % Cu и более 14 мас. % Fe) содержит до 0.017 г/т Pt, 0.09 г/т Pd, 0.4 г/т Au и 0.4 г/т Ag. Титаномагнетит в пределах рудных тел обогащен Au, Ag и Pd до 1.6, 7 и 5 г/т соответственно.

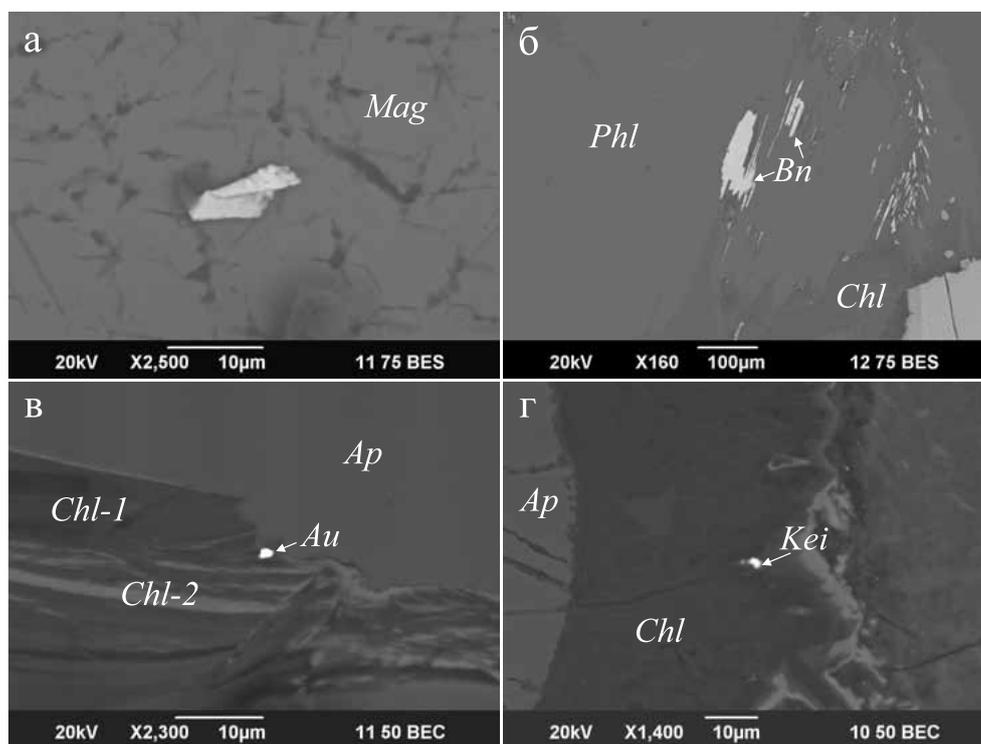


Рис. 6. Минералы благородных металлов и борнита в титаномагнетитовых рудах Волковского месторождения.

а – частица самородного золота первой генерации (AuI) в магнетите (*Mag*); б – пластинчатые выделения борнита (*Bn*), приуроченного к хлориту (*Chl*), развивающемуся по Ti-флогопиту (*Phl*) (4.8 мас. % TiO_2); в – кристалл самородного золота второй генерации (AuII) в прожилке магниального (*Chl-1*) и железистого (*Chl-2*) хлорита, рассекающем F-апатит (*Ap*); г – выделение Pt-содержащего кейтконнита (*Kei*) (см. ан. 4 в табл. 6) в хлорите различной железистости вблизи контакта с F-апатитом.

Fig. 6. Noble metals minerals and bornite in titanomagnetite ores of the Volkovskoe deposit.

a – a particle of native gold of the first generation (AuI) in magnetite (*Mag*); б – lamellar segregations of bornite (*Bn*) confined to chlorite (*Chl*) developing after Ti-phlogopite (*Phl*) (4.8 wt % TiO_2); в – crystal of native gold of the second generation (AuII) in a vein of magnesian (*Chl-1*) and ferruginous (*Chl-2*) chlorite cutting through F-apatite (*Ap*); г – separation of Pt-containing keithconnite (*Kei*) (see analysis 4 in Table 6) in chlorite of different iron content near contact with F-apatite.

Табл. 6. Химический состав самородного золота и кейтконнита из титаномагнетитовых руд Волковского месторождения (скв. 911, гл. 99.0 м)

Table 6. The chemical composition of native gold and keithconnite from titanomagnetite ores of the Volkovskoe deposit (borehole 911, depth 99.0 m)

№ ан.	Au	Ag	Pd	Pt	Te	Минерал
Мас. %						
1	84.22	15.78	–	–	–	Самородное золото
2	85.33	14.67	–	–	–	То же
3	–	–	70.91	–	29.09	Кейтконнит
4	–	–	64.78	7.82	27.40	Рт-кейтконнит
Ат. %						
1	74.51	25.49	–	–	–	Самородное золото
2	76.11	23.89	–	–	–	То же
3	–	–	74.51	–	25.49	Кейтконнит
4	–	–	70.50	4.64	24.86	Рт-кейтконнит

Примечание. Состав минералов нормирован на 100%.

Note. The composition is normalized to 100%.

В целом в титаномагнетитовых рудах концентрации благородных металлов обнаруживают прямую корреляцию с содержанием сульфидов меди. Вкрапленные титаномагнетитовые руды за пределами основных рудных тел, таким образом, могут представлять практический интерес при наличии в них вкрапленных сульфидов.

Среди благородных металлов в медносульфидных рудах Волковского месторождения ведущая роль принадлежит серебру и палладию, однако в некоторых пробах руд участков Лаврово-Николаевский, Промежуточный, Северо-Западный были зафиксированы повышенные содержания платины (до 0.73 г/т, единичный анализ 5.5 г/т). Это дало основание предполагать, что в рудах должны присутствовать собственные минералы платины (Молошаг, Коробейников, 2000). До настоящего исследования примесь платины (до 3.31 мас. %) sporadически отмечалась лишь в некоторых зернах меренскиита (Мурзин и др., 1991; Молошаг, Коробейников, 2000). В борните мы обнаружили арсенид платины – сперрит PtAs₂. В целом наши наблюдения соответствуют результатам термодинамических расчетов, согласно которым Pd характеризуется наиболее высоким химическим сродством с теллуrom, а Pt образует наиболее прочное соединение с мышьяком (Полтавец и др., 2006).

В ряде проб сульфидных руд Лаврово-Николаевского участка было определено повышенное содержание селена – 350–1100 г/т (Молошаг, Коробейников, 2000), однако минеральные формы этого элемента остались невыявленными. Позднее (Нечкин, Шагалов, 2004) примесь селена до 2.4 мас. % зафиксирована в некоторых зернах меренскиита (см. табл. 1). В нашем исследовании установлен

собственный минерал селена – квацулит, образовавшийся синхронно с борнитом и меренскиитом.

Из минералов кобальта наибольший интерес вызывает Cu-Co теллурид. Характерной чертой его химического состава является не только соотношения металлов и теллура, равное 1:2, но примерно равные количества в нем меди и кобальта (см. табл. 4). Такие соотношения Me/Te среди природных теллуридов меди (вулканит CuTe, вэйсит Cu₅Te и рикардит Cu_{3-x}Te₂) не известны, однако известен дителлурид кобальта – маттагамит CoTe₂. Можно предполагать, что обнаруженная нами фаза принадлежит медистой разновидности маттагамита или пока неназванному минералу с формулой CuCoTe₄.

Основные минералы титаномагнетитовых руд Волковского месторождения – пироксен, анортит, роговая обманка, апатит, титаномагнетит и ильменит – являются наиболее ранними магматическими минералами. Титаномагнетитовые вкрапленные и массивные руды содержат редкую вкрапленность борнита и халькопирита. Есть мнение, что борнит начал формироваться в магматическую стадию при обособлении в расплаве сульфидных капель и в дальнейшем развивался по титаномагнетиту (Полтавец и др., 2011). В исследованных нами образцах титаномагнетитовых руд борнит ассоциирует с OH-содержащими минералами, прежде всего хлоритом (см. рис. 6б). Эту же позицию занимают зерна кейтконнита и самородного золота второй генерации (пробность 800–914‰) (см. табл. 6). Между тем обнаруженные нами зерна чистого самородного золота (пробность 1000‰) в виде включений в титаномагнетите (см. рис. 6а) позволяют предполагать, что это золото могло отлагаться уже

на магматической стадии становления титаномагнетитового оруденения.

Практически всеми исследователями минералов благородных металлов Волковского месторождения отмечается тесная их связь с сульфидами меди. В.П. Молошаг и А.Ф. Коробейников (2000) выявили следующую последовательность образования сульфидов: графические сростания борнита и дигенита в минералах габбро (пироксене, плагиоклазе, биотите) – решетчатые борнит-халькопиритовые агрегаты в апатите и роговой обманке – мономинеральные выделения борнита и халькопирита, синхронные с кислым плагиоклазом и роговой обманкой. Выявленная нами позиция минералов Co, Bi и благородных металлов указывает на то, что в этой последовательности отложений сульфидов меди ранее других начали кристаллизоваться меренскиит и кавачулит. Несколько запаздывали самородное золото, карролит, кобальтин, Cu-Co теллурид, которые характерны для мономинеральных выделений борнита и халькопирита. Последними отлагались Au-Ag теллуриды – гессит и сильванит.

Одна из особенностей самородного золота в рудах Волковского месторождения заключается в весьма низком содержании в нем палладия (не более 0.3 мас. %), несмотря на парагенетические взаимоотношения его с основным минералом палладия – меренскиитом. Считается, что содержание палладия в составе самородного золота определяется эволюцией концентраций S, Te, As, Sb, Bi, Se во флюиде, которые связывают палладий в собственные минералы (Zaccarini et al., 2004; Аникина и др., 2005; Аникина, Алексеев, 2010). При этом полагается, что при понижении температуры и возрастании окисленности флюида фугитивность серы уменьшается, а других халькогенов – увеличивается. Зависимость концентраций серо-, селен- и теллурсодержащих компонентов флюида от *P-T* параметров и парциального давления кислорода обосновывается и термодинамическими расчетами (Каржавин, Волошина, 2011). Высокая фугитивность теллура при кристаллизации наиболее ранних сульфидов меди в рудах Волковского месторождения, таким образом, объясняет как предпочтительное вхождение палладия в теллуридную форму, а не сульфидную и самородную, так и отсутствие соединений палладия с мышьяком, сурьмой и висмутом.

Значительно большее разнообразие минеральных видов палладия выявлено в медно-сульфидных рудах из габбро Серебрянского массива, являющегося аналогом Волковского. В борните и халькопирите этого массива палладий присутствует в самородной (Pd-Pt-Cu интерметаллиды), сульфидной (высоцкит PdS), теллуридной (меренскиит, Pd-мелонит, Cu-Bi-котульскит), теллуровисмутидной (майченерит), арсеноантимонидной (арсенопалла-

динит, мертиит) и антимонидной (стибиопалладинит) формах (Михайлов и др., 2019). Порядок выделения этих минералов также связывается со снижением фугитивности серы и повышением роли теллура и мышьяка по мере понижения температуры. Ранее других кристаллизовался сульфид Pd, позднее образовались теллуриды и еще позднее соединения палладия с As и Sb, которые обрастают более ранние выделения МПП (Михайлов и др., 2019). Самородное золото Серебрянского Камня сопровождает все ассоциации МПП, образуя включения в борните и халькопирите, в том числе находясь в сростании с высокоцитом, арсенидами и теллуридами палладия. Анализы самородного золота в работе В.В. Михайлова с соавторами (2019) не приводятся, однако указано, что медистая его разновидность содержит до 12.6 мас. % Pd.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. В медносульфидных рудах Волковского месторождения присутствует самородное золото (примеси – Pd ≤ 0.3 мас. %, Cu 0.2–0.4 мас. %; пробность – 800–914‰), теллуриды Pd, Au и Ag (меренскиит, сильванит, гессит), а также арсенид Pt (сперрилит). В титаномагнетитовых рудах обнаружены две генерации самородного золота (пробность 1000 и 850–860‰) и теллурид палладия – кейтконнит (Pd_{3-x}Te).

2. Самородное золото пробностью 1000‰ в виде включений в титаномагнетите можно отнести к магматической стадии. Сульфиды меди (борнит, халькопирит, дигенит) и ассоциирующие с ними минералы благородных металлов по отношению к магматическим минералам этих руд являются наложенными, ассоциирующими с поздними гидроксилсодержащими минералами (амфибол, эпидот, хлорит).

3. Синхронные с сульфидами меди акцессорные минералы – меренскиит, сперрилит, самородное золото с незначительными примесями Pd (не более 0.3 мас. %) пробностью 800–914‰, а также карролит, кобальтин, медно-кобальтовый теллурид (Cu,Co)Te₂ и теллуроселенид висмута – кавачулит Bi₂Te₂Se. Позднее этих минералов отлагались теллуриды золота и серебра.

4. Высокая фугитивность теллура, связывающего палладий, золото и серебро в теллуридные формы, препятствует появлению самородного золота, содержащего высокие концентрации палладия и серебра.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Аникина Е.В., Алексеев А.В. (2010) Минералого-геохимическая характеристика золото-палладиевого оруденения в Волковском габбро-диоритовом массиве (Платиноносный пояс Урала). *Литосфера*, (5), 75-100.

- Аникина Е.В., Заккарини Ф., Кнауф В.В., Русин И.А., Пушкарев Е.В., Гарути Дж. (2005) Минералы палладия и золота в рудах Баронского рудопоявления (Волковский габбро-диоритовый массив). *Вестн. Уральского отделения РМО*. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 5-25.
- Борисов А.В. (2005) Геолого-генетические особенности Au-Pd-REE рудопоявлений хр. Малды Нырды (Приполярный Урал). Дис. ... канд. геол.-мин. наук. М., 27 с.
- Волченко Ю.А., Коротеев В.А., Неустроева И.И., Воронина Л.К. (2007) Новые золото-платино-палладиевые проявления палладиеносного пояса Урала. *Ежегодник-2006*, Екатеринбург, ИГГ УрО РАН, 214-220.
- Калинин А.А., Савченко Е.Э., Селиванова Е.А., Полеховский Ю.С., Золотарев А.А. (2014) Кавацулит Bi_2Te_2Se и скиппенит Bi_2TeSe_2 в альбититах Салла-Куолярвинской зоны, Северная Карелия, Россия. *Записки РМО*, (2), 80-94.
- Каржавин В.К., Волошина З.М. (2011) Поведение соединений платины и палладия в процессе метаморфизма восточного окончания Панского интрузива (Кольский полуостров). *Геохимия*, (12), 1243-1252.
- Кузнецов С.К., Онищенко С.А. (2018) Золотоносность локальных участков метасоматического изменения риолитов месторождения Чудное (Приполярный Урал). *Вестн. ИГ КомиНЦ УрО РАН*, (12), 39-45.
- Михайлов В.В., Степанов С.Ю., Петров С.В., Шиловских В.В., Абрамова В.Д. (2019) Новые данные о благороднометалльной минерализации в габбро Серебрянского камня, Северный Урал. *Уральская минералогическая школа-2019*. Екатеринбург: Альфа Принт, 83-87.
- Молошаг В.П., Коробейников А.Ф. (2000) Новые данные о платиноидной минерализации медно-железо-ванадиевых руд. *Магматические и метаморфические образования Урала и их металлогения*. Екатеринбург: УрО РАН, 90-101.
- Мурзин В.В., Молошаг В.П. (1991) Меренскиит. *Минералогия Урала: Арсениды и стибниды. Теллуриды. Селениды. Фториды. Хлориды и бромиды*. Свердловск: УрО АН СССР, 102-104.
- Мурзин В.В., Молошаг В.П., Волченко Ю.А. (1988) Парагенезис минералов благородных металлов в медно-железо-ванадиевых рудах волковского типа на Урале. *Докл. АН СССР*, **300**(5), 1200-1202.
- Некрасов И.Я., Иванов В.В., Ленников А.М., Сапин В.И., Сафронов П.П., Октябрьский Р.А. (2001) Редкие природные многокомпонентные сплавы на основе золота и меди из платиновой россыпи Кондерского щелочно-ультраосновного массива (юго-восток Алданского щита, Россия). *Геология рудн. месторождений*, **43**(5), 452-464.
- Нечкин Г.С., Шагалов Е.С. (2004) Позиция и состав теллуридов Pd в медных рудах Волковского месторождения (Средний Урал). *Труды ИГГ УрО РАН*, Вып. 150, 316-319.
- Николайченков Ю.С. (1977) Некоторые особенности размещения рудных тел Волковского медно-железо-ванадиевого месторождения. *Геология, поиски и разведка рудных месторождений*. Иркутск, СФ АН СССР, 50-58.
- Онищенко С.А., Кузнецов С.К. (2019) Палладий-золото-сульфидная минерализация в андезитах на месторождении Чудное (Приполярный Урал). *Вестн. ИГ КомиНЦ УрО РАН*, (6), 20-27.
- Пальянова Г.А. (2020) Минералы золота и серебра в сульфидных рудах. *Геология рудн. месторождений*, **62**(5), 426-449.
- Полтавец Ю.А., Полтавец З.И., Нечкин Г.С. (2011) Волковское месторождение титаномагнетитовых и медно-титаномагнетитовых руд с сопутствующей благороднометалльной минерализацией (Средний Урал, Россия). *Геология рудн. месторождений*, **53**(2), 143-157.
- Полтавец Ю.А., Сазонов В.Н., Полтавец З.И., Нечкин Г.С. (2006) Закономерности распределения благородных металлов в рудных парагенезисах Волковского габбрового массива (Средний Урал). *Геохимия*, (2), 167-190.
- Пыстин А.М., Потапов И.Л., Пыстина Ю.И., Генералов В.И., Онищенко С.А., Филиппов В.Н., Шлома А.А., Терешко В.В. (2011) Малосульфидное платинометалльное оруденение на Полярном Урале. Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 150 с.
- Светлицкая Т.В. (2010) Благороднометалльно-сульфидные парагенезисы медносульфидно-титаномагнетитовых руд Волковского месторождения (Средний Урал). *Металлогения, минерация и рудогенез. Электронный сборник тезисов Пятой Сибирской конференции молодых ученых по наукам о Земле*. Новосибирск: ИГМ СО РАН.
- Тарбаев М.Б., Кузнецов С.К., Моралев Г.В., Соболева А.А., Лапутина И.П. (1996) Новый золото-палладиевый тип минерализации в Кожимском районе Приполярного Урала. *Геология рудн. месторождений*, **38**(1), 15-30.
- Тимохов К.Д. (1962) Закономерности в распределении медно-сульфидного, титаномагнетитового и апатитового оруденения на Волковском месторождении (Средний Урал). *Геология рудн. месторождений*, (1), 35-46.
- Штейнберг Д.С., Еремина М.В. (1963) Новые данные по петрологии Волковского месторождения. *Магматизм, метаморфизм, металлогения Урала*. Т. 1. Свердловск: УФАН СССР, 431-438.
- Шумилов И.Х., Осташенко Б.А. (2000) Минералогическо-технологические особенности Au-Pd-TR оруденения на Приполярном Урале. Сыктывкар: Геопринт, 104 с.
- Ames D.E., Kjarsgaard I.M., McDonald A.M., Good D.J. (2017) Insights into the extreme PGE enrichment of the W Horizon, Marathon Cu-Pd deposit, Coldwell Alkaline Complex, Canada: Platinum-group mineralogy, compositions and genetic implications. *Ore Geol. Rev.*, **90**, 723-747.
- Anikina E.V., Malitch K.N., Pushkarev E.V., Shmelev V.R. (2014) The Nizhny Tagil and Volkovsky massifs of the Uralian Platinum Belt, and related deposits. Field trip guidebook. 12th International Platinum Symposium. Ekaterinburg, IGG UB RAS, 48 p.
- Chapman R.J., Leake R.C., Bond D.P.G., Stedra V., Fairgrieve B. (2009) Chemical and mineralogical signatures of gold formed in oxidizing chloride hydrothermal systems and their significance within populations of placer gold grains collected during reconnaissance. *Econ. Geol.*, **104**, 563-585.
- Olivo R., Gauthier M., Bardoux M. (1994) Palladian gold

from the Caue iron mine, Itabira District, Minas Gerais, Brazil. *Mineral. Mag.*, **58**, 579-587.

Sluzhenikin S.F., Mokhov A.V. (2015) Gold and silver in PGE–Cu–Ni and PGE ores of the Noril'sk deposits, Russia. *Miner. Dep.*, **50**(4), 465-492.

Varajao C.A.C., Colin F., Vieillard P., Melfi A.J., Nahon D. (2000) Early weathering of palladium gold under lateritic conditions, Maquiné mine, Minas Gerais, Brazil. *Appl. Geochem.*, **15**, 245-263.

Zaccarini F., Anikina E., Pushkarev E.I., Rusin I., Garuti G. (2004) Palladium and gold minerals from the Baronskoe-Kluevsky ore deposit (Volkovsky complex, Central Urals, Russia). *Miner. Petrol.*, **82**(1-2), 137-156.

REFERENCES

- Ames D.E., Kjarsgaard I.M., McDonald A.M., Good D.J. (2017) Insights into the extreme PGE enrichment of the W Horizon, Marathon Cu-Pd deposit, Coldwell Alkaline Complex, Canada: Platinum-group mineralogy, compositions and genetic implications. *Ore Geol. Rev.*, **90**, 723-747.
- Anikina E.V., Alekseev A.V. (2010) Mineral-geochemical characteristic of gold-palladium mineralization in the Volkovsky gabbro massif (Platiniferous Urals Belt). *Litosfera (Russia)*, (5), 75-100. (In Russ.)
- Anikina E.V., Malitch K.N., Pushkarev E.V., Shmelev V.R. (2014) The Nizhny Tagil and Volkovsky massifs of the Uralian Platinum Belt, and related deposits. Field trip guidebook. 12th International Platinum Symposium. Ekaterinburg, IGG UB RAS, 48 p.
- Anikina E.V., Zakkarini F., Knauf V.V., Rusin I.A., Pushkarev E.V., Garuti Dzh. (2005) Palladium and gold minerals in the ores of the Baron ore occurrence (Volkovsky gabbro-diorite massif). *Vestn. Ural'skogo otdeleniya RMO*. Ekaterinburg, IGG UB RAS, 5-25. (In Russ.)
- Borisov A.V. (2005) Geological and genetic features of the Au-Pd-REE ore occurrences of the Maldy-Nyrd ridge (Subpolar Urals). Cand. geol. and min. sci. diss. Moscow, 27 p.
- Chapman R.J., Leake R.C., Bond D.P.G., Stedra V., Fairgrieve B. (2009) Chemical and mineralogical signatures of gold formed in oxidizing chloride hydrothermal systems and their significance within populations of placer gold grains collected during reconnaissance. *Econ. Geol.*, **104**, 563-585.
- Kalinin A.A., Savchenko E.E., Selivanova E.A., Polekhovskii Yu.S., Zolotarev A.A. (2014) Kawazullite Bi₂Te₂Se and skippenite Bi₂TeSi₂ in albitites of the Salla-Kuolajarvi belt, Northern Karelia, Russia. *Zapiski RMO*, (2), 80-94. (In Russ.)
- Karzhavin V.K., Voloshina Z.M. (2011) Behavior of platinum and palladium compounds during metamorphism of the eastern end of the Pansky intrusion (Kola Peninsula). *Geokhimiya*, (12), 1243-1252. (In Russ.)
- Kuznetsov S.K., Onishchenko S.A. (2018) Gold-bearing capacity of local areas of metasomatic altered rhyolites (The Chudnoe deposit in the Subpolar Urals). *Vestnik IG Komi NTs UrO RAN*, (12), 39-45. (In Russ.)
- Mikhailov V.V., Stepanov C.Yu., Petrov S.V., Shilovskikh V.V., Abramova V.D. (2019) New data on noble metal mineralization in the gabbro of the Serebryansky kamen', Northern Urals. *Ural Mineralogical School-2019*. Ekaterinburg, Alfa Print Publ., 83-87. (In Russ.)
- Moloshag V.P., Korobeinikov A.F. (2000) New data on platinoid mineralization of copper-iron-vanadium ores. *Magmatic and metamorphic formations of the Urals and their metallogeny*. Ekaterinburg, UrO RAN, 90-101. (In Russ.)
- Murzin V.V., Moloshag V.P. (1991) Merenskyite. *Mineralogy of the Urals: Arsenides and Stibnides. Tellurides. Selenides. Fluorides. Chlorides and bromides*. Sverdlovsk, UrO AN SSSR, 102-104. (In Russ.)
- Murzin V.V., Moloshag V.P., Volchenko Yu.A. (1988) Paragenesis of precious metal minerals in copper-iron-vanadium ores of the Volkov type in the Urals. *Doklady AN SSSR*, **300**(5), 1200-1202. (In Russ.)
- Nekrasov I.Ya., Ivanov V.V., Lennikov A.M., Sapin V.I., Safonov P.P., Oktyabr'skii R.A. (2001) Rare natural multicomponent alloys based on gold and copper from the platinum placer of the Konder alkaline-ultrabasic massif (southeast of the Aldan shield, Russia). *Geo. Ore Depos.*, **43**(5), 406-417. (Translated from *Geol. Rudn. Mestorozhd.*, **43**(5), 452-464.
- Nechkin G.S., Shagalov E.S. (2004) Position and composition of Pd tellurides in copper ores of the Volkovskoe deposit (Middle Urals). *Trudy IGG UrO RAN*, V. 150, 316-319. (In Russ.)
- Nikolaichenkov Yu.S. (1977) Some features of the placement of ore bodies of the Volkovskoe copper-iron-vanadium deposit. *Geology, prospecting and exploration of ore deposits*. Irkutsk SF. AN SSSR 50-58. (In Russ.)
- Olivo R., Gauthier M., Bardoux M. (1994) Palladian gold from the Caue iron mine, Itabira District, Minas Gerais, Brazil. *Mineral. Mag.*, **58**, 579-587.
- Onishchenko S.A., Kuznetsov (2019) Palladium-gold-sulfide mineralization in andesites at Chudnoe deposit (Subpolar Urals). *Vestnik IG Komi NTs UrO RAN*, (6), 20-27. (In Russ.)
- Pal'yanova G.A. (2020) Gold and silver minerals in sulfide ore. *Geol. Ore Dep.*, **62**(5), 383-406 (Translated from *Geol. Rudn. Mestorozhd.*, **62**(5), 426-449).
- Poltavets Yu.A., Sazonov V.N., Poltavets Z.I., Nechkin G.S. (2006) Distribution of noble metals in ore mineral assemblages of the Volkovsky gabbroic pluton, Central Urals. *Geochem. Int.*, **44**(2), 143-163 (Translated from *Geokhimiya*, **44**(2), 167-190).
- Poltavets Yu.A., Poltavets Z.I., Nechkin G.S. (2011) Volkovsky deposit of titanomagnetite and copper-titanomagnetite ores with accompanying noble-metal mineralization, the Central Urals, Russia). *Geol. Ore Deposits.*, **53**(2), 126-139 (Translated from *Geol. Rudn. Mestorozhd.*, **53**(2), 143-157).
- Pystin A.M., Potapov I.L., Pystina Yu.I., Generalov V.I., Onishchenko S.A., Filippov V.N., Shloma A.A., Tereshko V.V. (2011) Low-sulfide platinum-metal mineralization in the Polar Urals. Ekaterinburg, UrO RAN, 150 p. (In Russ.)
- Shteinberg D.S., Eremina M.V. (1963) New data on the petrology of the Volkovskoe deposit. *Magmatism, metamorphism, metallogeny of the Urals*. V. 1. Sverdlovsk, UFAN SSSR, 431-438. (In Russ.)
- Shumilov I.Kh., Ostashchenko B.A. (2000) Mineral and technological features of Au-Pd-TR mineralization in the Subpolar Urals. Syktyvkar, Geoprint Publ., 104 p. (In Russ.)
- Sluzhenikin S.F., Mokhov A.V. (2015) Gold and silver in PGE–Cu–Ni and PGE ores of the Noril'sk deposits, Russia. *Miner. Dep.*, **50**(4), 465-492.

- Svetlitskaya T.V. (2010) Noble metal-sulfide parageneses of copper-sulfide-titanomagnetite ores of the Volkovskoye deposit (Middle Urals). *Metallogeny, minerageny and ore genesis. Electronic collection of abstracts of the Fifth Siberian Conference of Young Scientists on Earth Sciences*. Novosibirsk, IGM SB RAS. (In Russ.)
- Tarbaev M.B., Kuznetsov S.K., Moralev G.V., Soboleva A.A., Laputina I.P. (1996) A new gold-palladium type of mineralization in the Kozhimsky region of the Subpolar Urals. *Geol. Rudn. Mestorozhd.*, **38**(1), 15-30. (In Russ.)
- Timokhov K.D. (1962) Regularities in the distribution of copper-sulfide, titanomagnetite and apatite mineralization at the Volkovskoe deposit (Middle Urals). *Geol. Rudn. Mestorozhd.*, (1), 35-46. (In Russ.)
- Varajao C.A.C., Colin F., Vieillard P., Melfi A.J., Nahon D. (2000) Early weathering of palladium gold under lateritic conditions, Maquiné mine, Minas Gerais, Brazil. *Appl. Geochem.*, **15**, 245-263.
- Volchenko Yu.A., Koroteev V.A., Neustroeva I.I., Voronina L.K. (2007) New gold-platinum-palladium ore occurrences in the palladium-bearing belt of the Urals. *Tr. IGG UrO RAN*, (153), 214-220. (In Russ.)
- Zaccarini F., Anikina E., Pushkarev E.I., Rusin I., Garuti G. (2004) Palladium and gold minerals from the Baronskoe-Kluevsky ore deposit (Volkovsky complex, Central Urals, Russia). *Miner. Petrol.*, **82**(1-2), 137-156.