

ВИСМУТОВАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ В РУДАХ ШЕЕЛИТОВОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ СКРЫТОЕ И ВОПРОСЫ ЕГО ГЕНЕЗИСА (ПРИМОРЬЕ)

В.И. Гвоздев

Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, г. Владивосток

Поступила в редакцию 9 февраля 2008 г.

По образцам из керна буровых скважин детально изучен минеральный состав рудных прожилков шеелитового месторождения Скрытое (Малиновский рудный узел, Приморье). Установлено, что повышенные концентрации в рудах висмута и теллура обусловлены присутствием в них самородного висмута, серебро-свинцово-висмутовых сульфосолей лиллианит-густавитовой серии (густавит, ширмерит, трежерит и др.), сульфидов (висмутин, икунолит) и сульфотеллуридов (жозеит-А) висмута. Приводится химический состав висмутовых минералов, их структурные взаимоотношения. Рассматриваются условия формирования висмутовой минерализации, а так же черты ее сходства с минерализацией на однотипных месторождениях региона. Обсуждаются вопросы генезиса и формационной принадлежности месторождения.

Ключевые слова: шеелитовые месторождения, висмутовые минералы, генезис, Приморье.

ВВЕДЕНИЕ

Руды большинства вольфрамовых месторождений мира являются комплексными на медь, висмут, теллур, золото и другие элементы. Сопутствующие компоненты в рудах представляют не только экономический интерес, но и могут быть использованы при определении формационной принадлежности этих месторождений, выявлении эндогенной зональности рудных тел, а также для разработки дополнительных критериев поисков и оценки перспектив вольфрамового оруденения [8].

Сихотэ-Алинская аккреционно-складчатая область – это один из перспективных регионов России на шеелитовое оруденение в скарнах. На территории Приморского края открыты и эксплуатируются крупные скарново-шеелит-сульфидные месторождения Восток-2 и Лермонтовское, руды которых являются комплексными на медь, свинец, висмут, золото и другие компоненты. Эти месторождения хорошо изучены [1, 3, 13] и могут быть использованы в качестве эталона при оценке перспектив малоизученных объектов. Один из таких наиболее интересных объектов – месторождение Скрытое, которое ряд исследователей считают стратиформным [24] и, исходя из этого, высокоперспективным. До настоящего времени из рудных минералов на месторождении были установлены шеелит, арсенопирит, пирротин, пирит,

халькопирит, сфалерит, галенит и др., а сопутствующая минерализация не изучалась. Редкие и сопутствующие минералы в образцах из керна буровых скважин были детально изучены автором на рентгено-спектральном микроанализаторе (Самаса SX-50) и сканирующем электронном микроскопе (Jeol. ASAM). Это позволило открыть ряд новых для месторождения минералов: самородный висмут, сульфиды (икунолит, висмутин) и сульфотеллуриды (жозеит-А) висмута, свинцово-висмутовые сульфосоли лиллианит-густавитовой серии (густавит, ширмерит, трежерит и др.), а так же изучить особенности их химического состава и возрастные взаимоотношения. На основании этого установлены элементы эндогенной зональности распределения минералов в рудных телах, предварительно оценены температурные параметры формирования руд и более детально обсуждены вопросы генезиса месторождения.

КРАТКИЙ ГЕОЛОГО-МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ ОЧЕРК МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Месторождение Скрытое (вставка рис. 1) расположено в Сихотэ-Алинской аккреционно-складчатой области в центральной части Приморского края в Малиновском рудном узле. Пространственно район месторождения находится в зоне влияния Центрального Сихотэ-Алинского разлома, который трассируется выходами крупных гранитоидных интрузивов

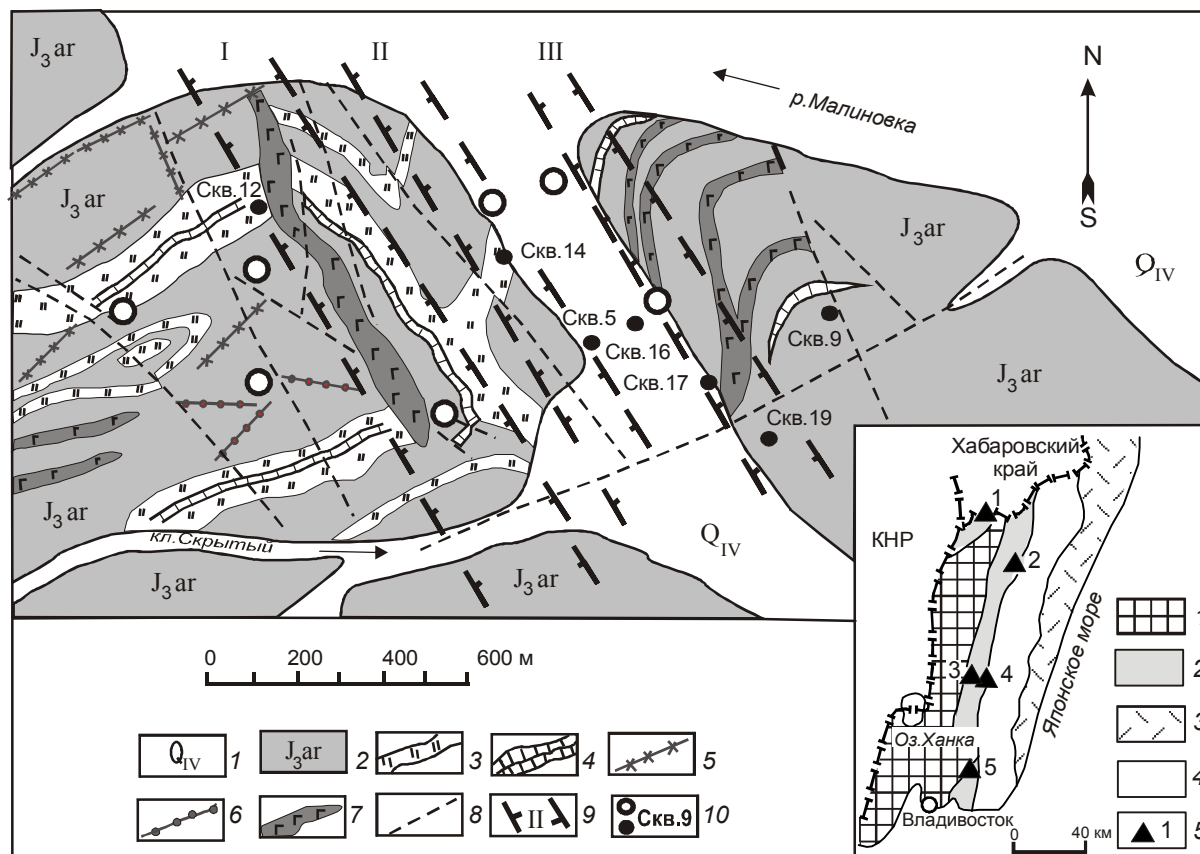


Рис. 1. Схематическая геологическая карта месторождения Скрытое (по материалам П.В. Кораблинова и др., 1985 г.).

1 – четвертичные отложения, 2 – юрские отложения (ариаднинская свита): алевролиты, песчаники, туфопесчаники, 3 – кремнистые породы, 4 – известняки (иногда мраморизованные), 5 – дайки кварцевых порфиров (K_2), 6 – дайки гранит-порфиров (K_2), 7 – габбро (J), 8 – разломы, 9 – рудные структуры (зоны): I – Скрытая, II – Средняя, III – Прожилковая; 10 – буровые скважины: черным отмечены скважины, по которым использованы материалы в настоящей публикации. На врезке, по [25]: 1 – Ханкайско-Буреинский кристаллический массив и его обрамление, 2 – Самаркинская призма (турбидит-олистоостромовая), 3 – Прибрежный вулканический пояс, 4 – осадки турбидитового бассейна и прилежащих к нему островных дуг, 5 – скарновые месторождения шеелита (1 – Лермонтовское, 2 – Восток-2, 3 – Скрытое, координаты $E 134^{\circ}35' N 45^{\circ}05'$, 4 – Кордонное, 5 – Беневское).

мелового возраста. Площадь месторождения примыкает к этому разлому с запада. В ее строении принимают участие вулканогенные и осадочные породы (алевролиты, песчаники, туфопесчаники, базальты, спилиты и др.) юрского возраста, в которых встречаются блоки и пластины пермских карбонатно-кремнистых пород (рис. 1). По данным А.И. Ханчука [25], это типичный разрез олистоостромовой толщи, в рассматриваемом случае характеризующий Самаркинскую аккреционную призму.

Магматические породы на площади месторождения имеют незначительное распространение. Среди них преобладают разновидности основного состава (базальты, габбро, пироксениты) юрского возраста. Они слагают небольшие штоки и дайки, реже межпластовые тела, часто залегающие согласно со

слоистостью вмещающих пород. Породы кислого состава встречаются редко. Это маломощные (до 1 м), сильно измененные дайки порфировых риолитов, гранит-порфиров, предположительно позднемелового возраста.

По результатам опробования на месторождении выделены три рудные зоны северо-западного простирания: Скрытая, Средняя и Прожилковая (Кораблинов и др., 1983 г., 1987 г.). По мнению ряда исследователей, рудные тела в этих зонах представляют собой пологопадающие горизонты скарнированных карбонатно-кремнистых пород, мощность которых от 0.6 до 6.9 м (рис. 2). Изучение метасоматических пород месторождения позволило выделить среди них несколько генетических групп [6], характеризующих разные процессы (этапы) минерализации: 1 – кварц-

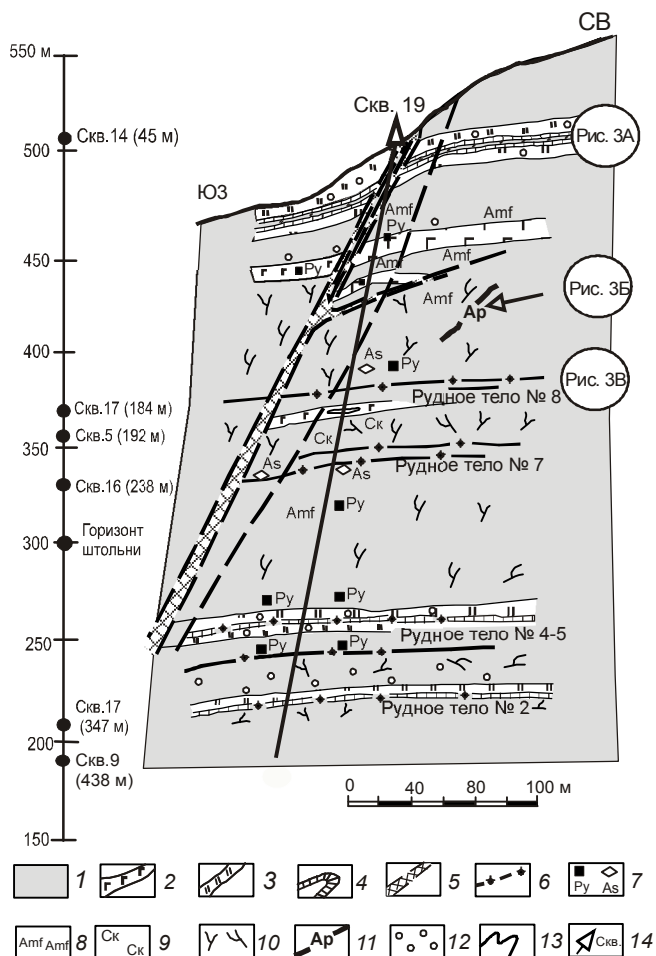


Рис. 2. Схематический типовой геологический разрез месторождения Скрытое (по материалам П.В. Кораблинова, 1985 г.).

1 – алевролиты, туфоалевролиты, песчаники в разной степени ороговикованные (ариаднинская свита), 2 – габбро, 3 – кремни и кремнистые породы, 4 – известняки (часто мраморизованные), 5 – зоны дробления, трещиноватости (разломы), 6 – рудные тела с шеелитовой и висмутовой минерализацией, 7 – сульфидизация: пирит (Py), арсенопирит (As), 8 – амфиболитизация, 9 – скарнирование, 10 – кварцевые прожилки с шеелитовой и висмутовой минерализацией, 11 – жилы с апатитом, 12 – окварцевание, 13 – геологические границы, 14 – скважины. На вертикальной шкале показаны гипсометрические уровни наблюдаемых в скважинах прожилков; в скобках указана их глубина залегания от устья скважины.

полевошпат-биотитовые и кварц-полевошпат-биотит-амфиболовые роговики; 2 – волластонитовые, гранатовые, пироксен-гранатовые, пироксеновые скарны и сопровождающие их пироксен- и амфибол-плагиоклазовые околоскарновые породы; 3 – кварц-apatит-полевошпатовые жилы и околоскарновые метасоматиты (эпидотовые – по зонам скарнированных и турмалиновые – по зонам ороговикованных пород).

Установлено, что горизонты скарнированных пород рудоносны только в участках их пересечения с зонами крутопадающих ($60-70^\circ$; простирание северо-восточное) кварцевых прожилков с шеелитом, строение которых показано на рисунке 3. Степень продуктивности зон (и горизонтов) зависит главным образом от количества прожилков на погонный метр, их мощности и минерального состава. Обычно мощность прожилков не превышает 5–6 см, а их максимальная концентрация достигает 7–10 прожилков на погонный метр (в рудной зоне Прожилковой). Основные минералы в прожилках – кварц, полевые шпаты и апатит. Их количество и соотношение варьируют в широком диапазоне – от единичных зерен до мономинеральных агрегатов того или иного состава. Реже встречаются карбонат и турмалин. Шеелит – главный рудный минерал. В прожилках он распространен крайне неравномерно. Наиболее обогащены шеелитом (до 5–10 %) участки пересечения прожилков с зонами скарнированных пород. Иногда встречаются тонкие (менее 2 мм) прожилки практически мономинерального (до 80 % шеелита) состава. Размеры зерен шеелита – от менее 0.5 до 2.5 мм; крайне редко наблюдаются идиоморфные кристаллы до 1.5 см. Сульфиды обычно локализованы в зальбанде прожилков или в зонах околоскарнированных метасоматитов. Среди сульфидных минералов в рудах месторождения преобладают арсенопирит и пирротин, а халькопирит, сфалерит и галенит имеют подчиненное распространение; еще реже отмечается присутствие в прожилках молибденита, станнина, касситерита и минералов висмута. Следует отметить, что на всех условно выделяемых гипсометрических уровнях месторождения присутствуют разные по минеральному составу прожилки: существенно кварцевые с карбонатом, полевошпатовые и апатитовые. Прожилки с апатитом чаще встречаются на более низких горизонтах. Взаимоотношений (пересечений) между прожилками разного минерального состава не наблюдалось; исключение – поздние (секущие) кварц-карбонатные прожилки, иногда с пиритом.

ВИСМУТОВЫЕ И ВИСМУТСОДЕРЖАЩИЕ МИНЕРАЛЫ

Висмут – один из главных попутных элементов в рудах большинства вольфрамовых месторождений. Сведения по его минералогии представляют не только технологический-экономический интерес, но и могут быть использованы в решении вопросов генезиса руд, формационной принадлежности и оценки перспектив месторождений [8].

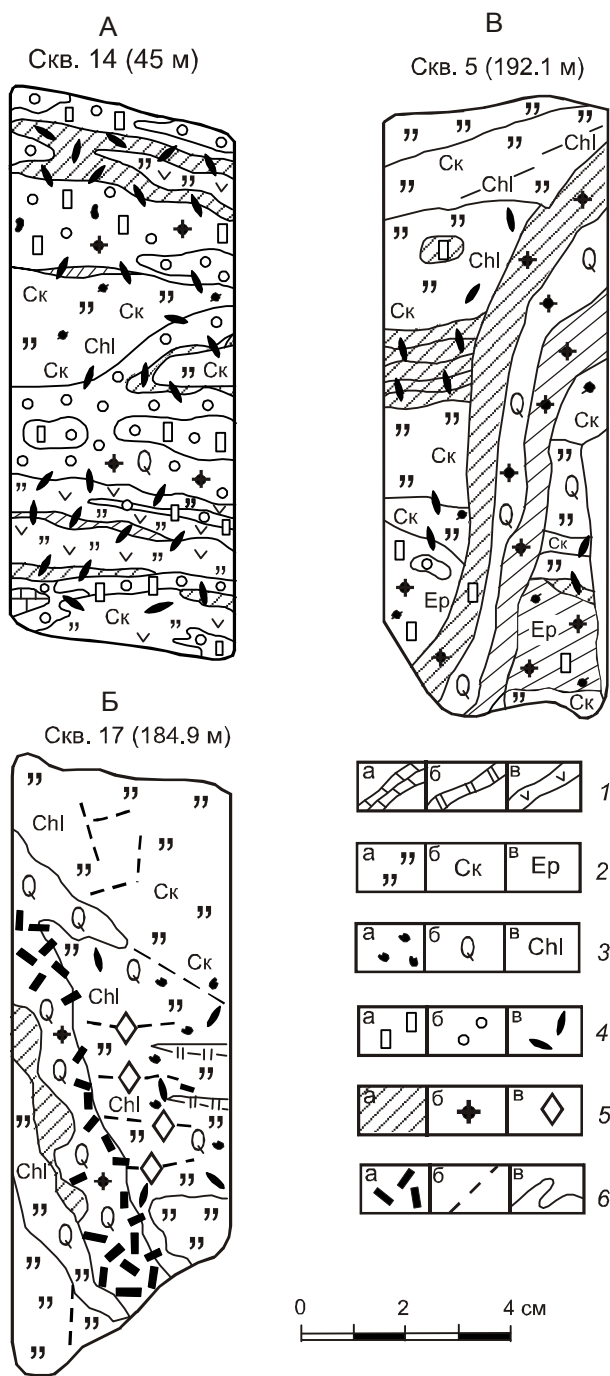


Рис. 3. Характерные взаимоотношения рудных прожилков, включающих висмутовые минералы, с роговиками и скарнами.

1 – мраморы (а), кремни (б), вулканогенные породы (в); 2 – роговики, ороговивание (а), скарнирование (б), эпидотизация (в); 3 – сульфиды (пирротин и др.) (а), кварц, окварцевание (б), хлорит, хлоритизация (в); 4 – пироксен (а); гранат (б), амфибол (по керну буровых скважин) (в); 5 – плагиоклазы (а), шеелит (б), арсенопирит (в); б – апатит (а), микротрещины (б), фациальные границы (в).

Висмутовые минералы на месторождении Скрытом встречаются в прожилках разного минерального состава на разных гипсометрических уровнях (рис. 3). Их распределение по массе прожилков крайне неравномерное. Гнезда со скоплениями висмутовых минералов редко превышают 1 см и пространственно локализованы в участках прожилков, где присутствуют слюды, хлорит, карбонат и сульфиды. Размер зерен обычно не превышает 0.1, а их агрегатов – 1 мм в поперечном сечении. Висмутовые минералы выполняют интерстиции между зернами породообразующих минералов (кварца, хлорита, карбоната) или микротрещины в ранее образовавшихся сульфидах: арсенопирите, пиррите, пирротине и др. Достоверно диагностированы по оптическим характеристикам и заверены анализами на сканирующем микроскопе и рентгено-спектральном микроанализаторе следующие минералы: самородный висмут, сульфиды висмута (икунолит, висмутин), сульфотеллуриды висмута (группа жозеита), серебро-свинцово-висмутовые сульфосоли лиллианит-густовитовой серии (ЛГС). Химический состав минералов приведен в таблице. При описании висмутовых и висмутосодержащих минералов степень их распространения в рудах дается относительно друг друга в рассматриваемой группе.

Самородный висмут встречается часто в прожилках разного минерального состава (рис. 4А, Б, В, Г). Наиболее крупные (до 0,8 мм) вкрапленники имеют в сечениях изометричную форму и наблюдались в кварц-полевошпатовом прожилке (мощность 1.5 см) скважины 16. Среди сульфидов здесь преобладает арсенопирит, а пирротин и халькопирит присутствуют в виде единичных зерен. Самородный висмут образует сростки с висмутинем и икунолитом. Иногда его мелкие (менее 0,06 мм) вкрапленники концентрируются в краевых частях зерен галенита или сульфотеллуридов висмута. В химическом составе висмута отмечаются незначительные примеси сурьмы и свинца (табл., ан. 1-3).

Икунолит – редкий минерал в рудах месторождения. В скважине 16 он образует тонкие каемки на контакте висмутиня с самородным висмутом (рис. 4Б) или сростки изометричной формы с сульфотеллуридом висмута. Крайне редко очень мелкие (менее 0.01 мм) зерна икунолита округлой формы наблюдаются в виде реликтов (?) в самородном висмуте. Оптические характеристики икунолита очень близки к характеристикам жозеита-А (высокое отражение – около 50%; анизотропия – отчетливая, без цветных эффектов), что затрудняет его диагностику под микроскопом, особенно в мелких зернах. В то же время, эти минералы хорошо различаются по спект-

Таблица. Химический состав висмутовых минералов месторождения Скрытое (мас. %).

№ п.п.	Bi	Sb	Fe	Pb	Ag	Cu	Au	Te	Se	S	Сумма
1	98.96	0.00	0.00	0.13	0.03	0.03	0.02	0.00	0.00	0.07	99.24
2	98.57	0.23	0.03	0.06	0.09	0.03	0.00	0.02	0.00	0.03	99.06
3	99.46	0.13	0.04	0.02	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.02	99.68
4	88.64	0.00	0.14	0.00	0.33	0.45	0.00	0.05	0.00	10.26	99.87
5	77.99	1.34	0.04	0.00	0.04	0.12	0.07	0.00	0.16	19.13	98.89
6	79.46	1.37	0.02	0.00	0.00	0.18	0.02	0.00	0.13	19.20	100.37
7	78.73	1.23	0.01	0.00	0.01	0.13	0.00	0.01	0.09	19.09	99.31
8	77.61	1.27	0.04	0.00	0.00	0.16	0.07	0.00	0.10	18.55	97.80
9	81.72	0.00	0.01	0.00	0.00	0.05	0.03	0.00	0.00	16.91	98.72
10	81.21	0.53	0.03	0.00	0.00	0.06	0.05	0.01	0.00	14.07	95.95
11	81.08	0.04	0.00	0.32	0.10	0.03	0.10	11.51	0.52	6.37	100.07
12	78.18	0.13	0.00	1.18	0.01	0.01	0.06	11.63	4.79	3.30	99.31
13	44.67	0.32	0.97	25.87	11.05	0.05	0.01	0.22	0.41	16.30	99.87
14	42.42	0.34	0.05	28.43	9.25	0.00	0.00	0.07	0.38	15.75	96.69
15	43.51	0.20	0.02	25.34	15.49	0.01	0.00	0.26	0.40	16.07	99.29
16	52.33	0.34	0.03	19.23	9.38	0.00	0.00	0.11	0.56	16.77	98.75
17	43.18	0.21	0.00	26.63	11.25	0.04	0.00	0.26	0.41	15.92	97.89
18	5.90	0.00	0.45	77.00	3.22	0.05	0.00	0.12	0.30	13.74	100.77
19	4.36	0.00	0.00	79.75	2.30	0.00	0.00	0.17	0.33	13.73	100.48
20	3.98	0.00	0.15	78.95	1.97	0.04	0.00	0.09	0.34	13.33	98.83
21	4.12	0.00	0.27	78.94	1.98	0.04	0.00	0.08	0.36	13.61	99.40

Таблица. Продолжение (формульные коэффициенты).

№ п.п.	Bi	Sb	Fe	Pb	Ag	Cu	Au	Сумма Me	Te	Se	S	Сумма S	N	% Gus
1	0.993										0.01			
2	0.99	0.01												
3	1.00													
4	3.92		0.02		0.03	0.07		4.04			2.96	2.96		
5	1.89	0.06				0.01		1.96		0.01	3.03	3.04		
6	1.91	0.06				0.01		1.98		0.01	3.01	3.02		
7	1.91	0.05				0.01		1.97		0.01	3.02	3.03		
8	1.93	0.05				0.01		1.99		0.01	3.00	3.01		
9	2.12					0.01		2.13			2.87	2.87		
10	2.33	0.03				0.01		2.37			2.63	2.63		
11	3.95			0.02	0.01	0.01	0.01	4.00	0.91	0.07	2.02	3.00		
12	4.12	0.01		0.06				4.19	1.00	0.67	1.13	2.80		
13	2.41	0.03	0.20	1.40	1.15	0.01		5.20	0.02	0.06	5.72	5.80	6.02	90.5
14	2.41	0.03	0.01	1.63	1.02			5.10	0.01	0.06	5.83	5.90	6.14	68.4
15	2.37	0.02		1.39	1.42			5.20	0.02	0.06	5.71	5.79	9.70	75.9
16	2.86	0.03	0.01	1.06	0.99			4.95	0.01	0.08	5.97	6.06	4.18	95.0
17	2.40	0.02		1.50	1.21	0.01		5.14	0.02	0.06	5.78	5.86	7.90	73.1
18	0.07		0.02	0.85	0.07			1.01		0.01	0.98	0.99		
19	0.05			0.90	0.05			1.00		0.01	0.99	1.00		
20	0.04		0.01	0.91	0.04			1.00		0.01	0.99	1.00		
21	0.04		0.01	0.91	0.04			1.00		0.01	0.99	1.00		

Примечание. 1–3 – самородный висмут, 4 – икунолит, 5–10 – висмутин, 11–12 – сульфотеллуриды висмута (11 – жозеит-А, 12 – жозеит-В); 13–17 – минералы лиллианит-густавитовой серии: ан.13–14 – трезерит, 15, 17 – эскимонт-берриит, ан.16 – густавит (ширмерит); 18–21 – галенит. $N=N_{хим}$ – число октаэдров в “галенитоподобном” слое [по 29], равное в идеальном случае $N_{крист}$. Расчет N по формуле: $N = -1 + 1 / (Bi_i + Pb_i / 2 - 0.5)$; процент густавитового компонента (% Gus) по формуле: $\%Gus = 1 - (2Bi_i - Pb_i - 1) / 6(Pb_i / 2 + Bi_i - 5/6)$ при условии, что $Bi_i + Pb_i + Ag_i = 1$ [30].

программам, полученным при качественном изучении состава зерен на сканирующем микроскопе. Химический состав икунолита (табл., ан. 4) удовлетворительно пересчитывается на формулу Bi_4S_3 . Из элементов-примесей в нем присутствуют в незначительном количестве медь и сурьма.

Висмутин – один из самых распространенных минералов висмута в рудах месторождения. Он выполняет интерстиции между зернами кварца и хлорита (рис. 4А), часто образуя тесные сростания с самородным висмутом и икунолитом (рис. 4Б) или жозеитом-А (рис. 4Б). Минерал легко определяется

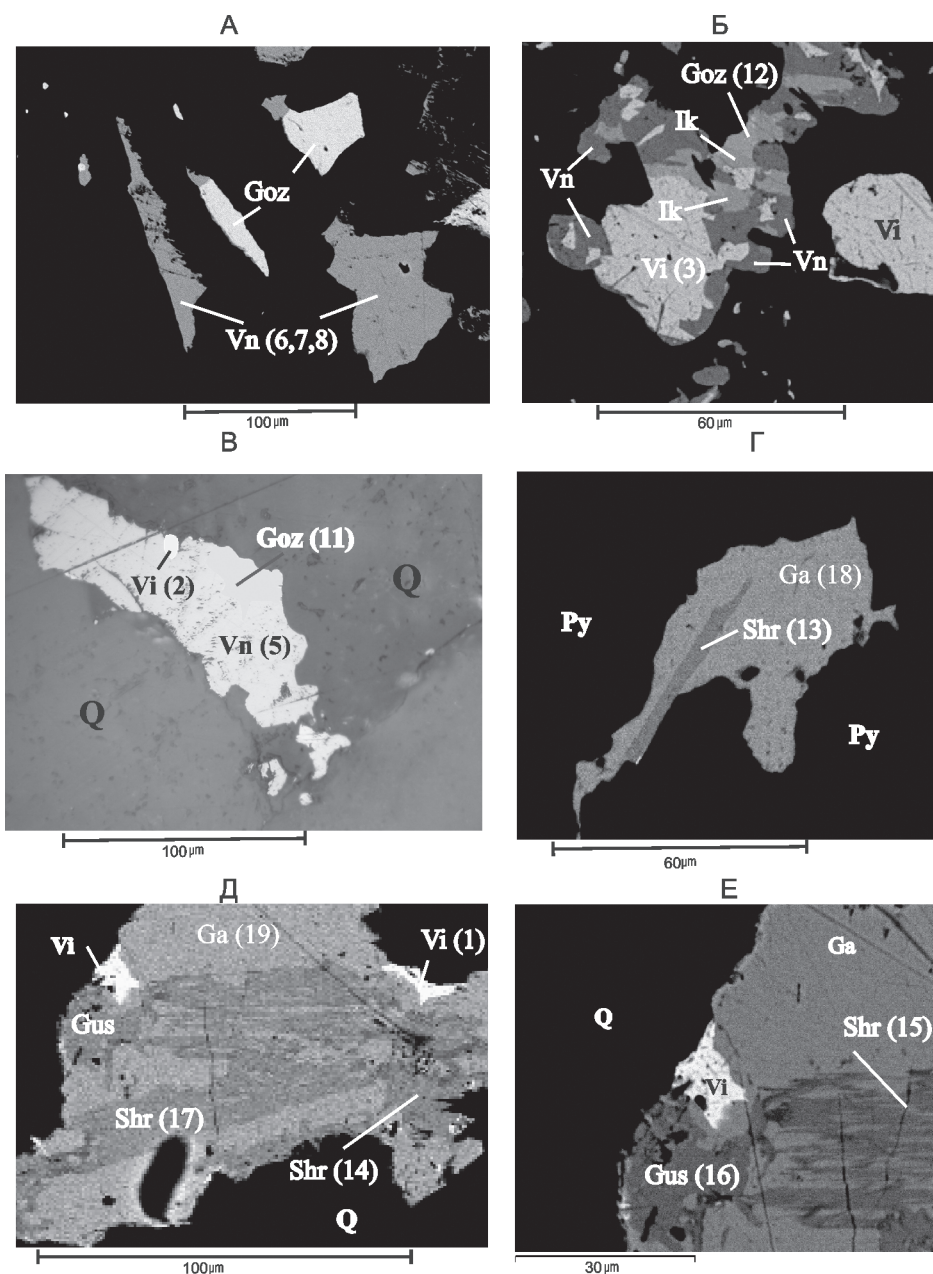


Рис. 4. Взаимоотношения висмутовых минералов в рудах месторождения Скрытое.

А. Висмутин (Vn-6-7-8, серое) и жозеит-А (Goz, белое) выполняют интерстиции между зернами кварца (черное). Сканирующий микроскоп, отраженные электроны. Здесь и далее цифры в скобках соответствуют порядковому номеру анализа таблицы.

Б. Срастания висмута (Vn) с икунолитом (Ik), сульфотеллуридом (Goz-12) и самородным висмутом (Vi-3). Икунолит часто наблюдается в виде каемок по контакту висмута с самородным висмутом. Сканирующий микроскоп, отраженные электроны.

В. В кварце (Q, темно-серое) крупный вкрапленник висмута (Vn-5, светло-серое) с включениями жозеита (Goz-11, белое) и самородного висмута (Vi-2, белое). Николи II.

Г. В пирите (Py, черное) вкрапленник галенита (Ga-18, светло-серое) изометричной формы с пластинкой трезерита (Shr-13, серое). Сканирующий микроскоп; отраженные электроны.

Д. Субграфические (мирмекитовые) срастания галенита (Ga-19, светло-серое) с Ag-Pb-Bi сульфосолями (темно-серое): густавитом (Gus-16), трезеритом (Shr-14), эскимойтом (Shr-15;17). Густавит и самородный висмут (Vi-1, белое) пространственно тяготеют к краевым частям галенита. Сканирующий микроскоп, отраженные электроны.

Е. То же самое, увеличенный фрагмент.

по оптическим характеристикам. В химическом составе висмутина отмечаются устойчивые примеси сурьмы до 1.37 мас. %, иногда меди до 0.17 мас. % и селена до 0.16 мас. % (табл., ан. 5–8). Обращает на себя внимание то, что висмутины, которые находятся в сростках с икнолитом и самородным висмутом, практически не содержат примесей (табл., ан. 9–10).

Сульфотеллуриды висмута встречены только в кварц-полевошпатовом прожилке из скважины 17. Совместно с висмутином и самородным висмутом они выполняют интерстиции между зернами хлоритизированного биотита (рис. 4А), кварца и других нерудных минералов. Размер вкрапленников обычно не превышает 0.03 мм; редко наблюдаются более крупные (0.07 мм) выделения в краевых участках висмутина (рис. 4В). Под микроскопом минерал имеет белый цвет, высокое отражение, чуть большее, чем у икнолита (наблюдается только на контакте зерен), но меньше, чем у самородного висмута, и слабую анизотропию. По химическому составу (табл., ан. 11) он относится к группе жозеита (жозеит-А) и удовлетворительно рассчитывается на формулу Bi_4TeS_2 . Из примесей в минерале присутствуют свинец до 0.31 мас. % и селен до 0.52 мас. %.

К этой же группе минералов, вероятно, следует относить сульфотеллурид висмута, который наблю-

дался в сростании с самородным висмутом, икнолитом и висмутином (рис. 4Б). Он имеет оптические характеристики, близкие к жозеиту-А, но отличается от него по химическому составу (табл., ан. 12): в минерале более низкая концентрация серы (3,3 мас. %), повышенные содержания селена (4.79 мас. %) и свинца (1.18 мас. %). Судя по отношениям $\text{A}:\text{X}$ и $\text{Te}:(\text{Se}+\text{S})$, соответственно равным 1.50 и 0.55, этот минерал следует относить к селеносодержащей разновидности жозеита-А.

Свинцово-висмутовые сульфосоли были встречены на нижнем уровне скважины 9 (рис. 2) в прожилке (мощность 5 см) молочно-белого кварца с карбонатом. В зальбанде прожилка и околожилных метасоматитах присутствуют пирротин (до 18 %) и редкие идиоморфные кристаллы арсенопирита. Сульфосоли пространственно тяготеют к участкам скопления карбоната с пиритом и галенитом. Они наблюдаются в виде тонких пластинок в галените, заполняющем микротрещины пирита (рис. 4Г), или образуют с галенитом мирмекитовые сростания, похожие на структуры распада твердого раствора сульфосолей сложного состава (рис. 4Д, Е). По химическому составу (табл., ан. 13–17) изученные минералы относятся к лиллианит-густавитовой гомологической серии с вариациями содержаний серебра

Берриит – $\text{Pb}_2(\text{Cu}, \text{Ag})_3\text{Bi}_5\text{S}_{11}$ (по [31]) или $\text{Pb}_3(\text{Cu}_{2.5}, \text{Ag}_{1.5})\text{Bi}_5\text{S}_{16}$ (по [29]); викингит – $\text{Ag}_5\text{Pb}_3\text{Bi}_{13}\text{S}_{30}$; густавит (ширмерит) – $\text{AgPbBi}_3\text{S}_6$; лиллианит – $\text{Pb}_3\text{Bi}_2\text{S}_6$; урейит – $\text{Ag}_{12.5}\text{Pb}_{15}\text{Bi}_{20.5}\text{S}_{52}$; эскимойт – $\text{Ag}_7\text{Pb}_{10}\text{Bi}_{15}\text{S}_{36}$; трежерит – $\text{Ag}_2\text{Pb}_6\text{Bi}_{15}\text{S}_{32}$

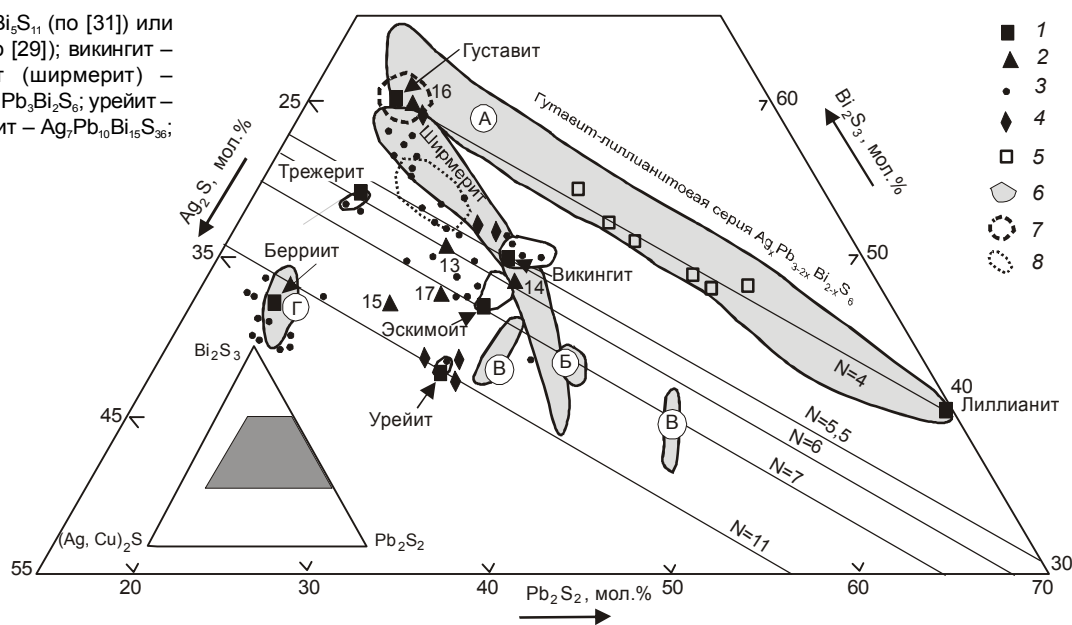


Рис. 5. Диаграмма Pb_2S_2 – $(\text{Ag}, \text{Cu})_2\text{S}$ – Bi_2S_3 составов $\text{Ag}(\text{Cu})$ - Pb - Bi сульфосолей лиллианит-густавитовой гомологической серии.

1 – теоретические составы сульфосолей; 2 – составы сульфосолей месторождения Скрытое; 3 – составы сульфосолей по литературным данным [13, 18, 29, 30, 31]; 4 – составы сульфосолей Высокогорского и Силинского оловянных месторождений [20–22]; 5 – составы сульфосолей Партизанского полиметаллического месторождения [19]; 6 – области гомогенности, оконтуренные по литературным данным [10]; А – густавит-лиллианитовой серии, Б – ширмерита, В – сульфосолей типа IV [28], Г – берриита, 7 – поле составов сульфосолей олово-вольфрамового месторождения Забытое [5]; 8 – поле составов сульфосолей оловянного месторождения Тигриное [12]. Цифры соответствуют номерам анализов таблицы.

от 9.2 до 13.5 мас. %. Из примесей заслуживают внимания селен и сурьма, количество которых не превышает 0.56 мас. %. По классификации минералов этой группы (рис. 5), предложенной С. Каруп-Моллером [29] и Э. Маковицким с соавторами [30], анализ 16 (табл.) близок к теоретическому составу густавита; анализы 13–14 – следует относить к минералам ряда трежерита, причем последний попадает в поле состава ширмерита; анализы 15–17 – занимают промежуточное положение между теоретическими составами эскимоита и беррита. Такой широкий спектр минералов известен в рудах Кочбулагского месторождения (Курамнинская зона, Тянь-Шань), детально изученного В.А. Коваленкером с соавторами [10]. В Приморском крае минералы этой группы известны в рудах оловянных (Силинское, Высокогорское, Тигриное, Забытое) и полиметаллических (Партизанское) месторождений [19, 23]. Следует обратить внимание, что на крупных по запасам месторождениях минералы этой группы значительно обогащены сурьмой (до более 1 мас. % Sb) и часто ассоциируют с сурьмасодержащими минералами, такими как кобеллит, висмутовый джемсонит и др.

Висмутосодержащий галенит. Максимальные скопления галенита встречены в кварцевом прожилке с карбонатом в скважине 9. Здесь галенит наблюдается в тесном сростании со свинцово-висмутовыми сульфосолями, выполняя микропрожилки в пирите и интерстиции между зернами кварца (рис. 4Д, 4Е). Размеры вкрапленников обычно не превышают 0,08 мм. Иногда среди кварца встречаются более крупные (до 0.15 мм) мономинеральные зерна галенита изометричной формы. В химическом составе галенита установлены примеси серебра и висмута с отношением этих элементов, близким к 1:1 (табл., ан. 18–21). При изучении мономинеральных вкрапленников галенитов на сканирующем микроскопе микровключений минералов серебра и висмута установлено не было, в то время как распределение этих элементов по площади вкрапленников – равномерное. Основываясь на этом и результатах экспериментальных работ по исследованию системы $PbS-Ag_2S-Bi_2S_3$ [15], можно предположить, что изученный галенит является высокотемпературным (выше 195–250 °С), а висмут и серебро представлены в его структуре кубической модификацией β -матильдитом ($AgBiS_2$).

Отметим, что в кварцевых прожилках из скважины 12 встречается кадмийсодержащий (более 1 мас. % Cd) сфалерит с эмульсионными (менее 0.03 мм) вкрапленниками галенита, который, в противоположность галениту из скважины 9, примесей вис-

мута и серебра не содержит (данные качественного анализа).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

По минеральному составу, времени формирования и взаимоотношениям можно выделить две ассоциации висмутовых минералов: 1 – висмутин-сульфотеллуридно-висмутовую и 2 – галенит-густавит-лиллианитовую.

Висмутин-сульфотеллуридно-висмутовая ассоциация наиболее распространена на месторождении. Она наблюдается в кварцевых прожилках с полевым шпатом, апатитом и шеелитом, пространственно тяготеет к скоплениям сульфидных минералов, преимущественно арсенопириту, реже пириту. Наблюдались две парагенетические ассоциации, разные по количественному соотношению висмутовых минералов и их типоморфным признакам. В первой ассоциации из висмутовых минералов преобладает сурьмасодержащий висмутин, а сульфотеллуриды висмута, икунолит и самородный висмут имеют подчиненное распространение. Здесь в висмутине отмечаются максимальные (до 1,37 мас. %) концентрации сурьмы, а в сульфотеллуридах – низкие свинца и селена, соответственно до 0,3 и 0.5 мас. %. Во второй ассоциации преобладает самородный висмут, и в небольшом количестве присутствуют сульфотеллуриды висмута, икунолит, висмутин. Здесь отмечается обратная закономерность распределения примесей в минералах: в висмутине концентрации сурьмы не превышают 0.6 мас. %, а в сульфотеллуридах – высокие концентрации селена более 4.5 мас. % и свинца до 1.2 мас. %. Взаимоотношений этих парагенетических ассоциаций не наблюдалось. В обеих ассоциациях последовательность кристаллизации минералов следующая: висмутин → жозеит-А (или Se-жозеит-А) → икунолит → самородный висмут.

Рассмотренные закономерности в типоморфизме минералов висмутин-сульфотеллуридно-висмутовой ассоциации, вероятнее всего, могут быть: или результатом последовательной кристаллизации разных парагенезисов в пределах одной ассоциации, что наблюдалось автором на месторождениях Приморского края Лермонтовском и Забытом [3, 4], или результатом наложения разновременных парагенетических ассоциаций, что отмечалось на месторождениях Восток-2 и Тигриное [4, 7, 12, 16, 17].

Галенит-густавит-лиллианитовая ассоциация менее распространена. Она наблюдалась в таких же по минеральному составу прожилках, как и предыдущая ассоциация. Висмутовые минералы пространственно тяготеют к скоплениям пирита, который совместно с карбонатом и хлоритом часто слага-

ет “секущие” микрозонки. Здесь преобладает висмутосодержащий галенит, менее распространены серебро-свинцово-висмутовые сульфосоли лиллианит-густавитовой серии; крайне редко встречается самородный висмут. Наблюдалась следующая последовательность кристаллизации минералов: $\text{Bi}+\text{Ag}$ -галенит \rightarrow Pb-Bi-Ag сульфосоли \rightarrow самородный висмут. Судя по взаимоотношениям Pb-Bi-Ag сульфосолей (рис. 4, Г, Д, Е), последовательность их кристаллизации такая же, как и на Кочбулакском месторождении: от минералов с $N = 4$ до минералов с $N = 9.70$ [10].

В распределении висмутовых минералов в рудах месторождения Скрытое намечаются элементы эндогенной зональности: присутствие более высокотемпературных и сложных по составу минералов (сульфосолей) на нижних, а относительно низкотемпературных простых (висмутин, икунолит, самородный висмут) – на верхних гипсометрических уровнях месторождения. В этой связи по совокупности признаков можно предположить, что процессы формирования висмутин-сульфотеллуридно-висмутовой и галенит-густавит-лиллианитовой ассоциаций на месторождении Скрытое разобщены во времени, а по минеральному составу, типоморфным особенностям минералов и их взаимоотношениям изученная висмутовая минерализация представляет собой эволюционный ряд одной $\text{As-Sb-Bi-Pb-Ag-Te-Se}$ гидротермальной системы. Похожие ассоциации с такими же типоморфными признаками минералов наблюдались на верхних горизонтах или периферии рудных тел скарново-шеелит-сульфидных месторождений Агылки (Якутия) и Восток-2 (Приморье) [5, 7]. Интересно, что на этих месторождениях в прожилках, сложенных сульфидно-висмутовой ассоциацией и локализованных в непосредственной близости от контакта с интрузивными породами (гранитоидами) или на более низком гипсометрическом уровне, встречаются сложные Pb-Sb-Bi сульфосоли: кобеллит, яскульскиит, Sb -козалит и др.

Сопоставляя литературные данные по минералогии сопутствующих компонентов в рудах вольфрамовых и олово-вольфрамовых месторождений России и Приморского региона [5, 8, 10, 12, 18, 21, 22], нетрудно заметить, что висмутовая минерализация на этих объектах представлена двумя геохимическими типами: 1 – Pb-Sb-Bi типом с Cu, Sn, Te, Au ; 2 – Pb-Bi типом с Mo, Ag, Te, Se . Обращает на себя внимание тот факт, что на месторождениях, крупных по запасам, с размахом оруденения по вертикали более 400 м (Восток-2, Тигриное, Агылки, Солнечное), наблюдаются оба геохимических типа, а на средних и мелких (Лермонтовское, Забытое, Усть-Микула, Рудное, Искра) – только один, второй геохимический

тип. Сравнивая изученную висмутовую минерализацию месторождения Скрытое с минерализацией эталонных объектов, можно сделать вывод: по минеральному составу (отсутствие минералов с сурьмой – кобеллита, висмутового джемсонита, яскульскита, Sb -козалита и др.; присутствие в прожилках молибденита и минералов лиллианит-густавитовой серии др.) и типоморфным признакам минералов она более близка к минерализации, характеризующей объекты со средними запасами вольфрама (10–40 тыс. т WO_3) и размахом оруденения, не превышающим по вертикали 250 метров. К числу таких объектов в Приморском крае отнесены залежь Центральная скарново-шеелит-сульфидного месторождения Лермонтовского и гидротермальные олово-вольфрамовые месторождения Забытое, Усть-Микулинское и др.

ГЕНЕЗИС МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Минералого-петрографическое изучение скарнов и рудных прожилков, а так же их взаимоотношений, позволило установить, что месторождение Скрытое сформировалось в результате последовательно сменявших друг друга во времени процессов (этапов минерализации): 1 – формирование роговиков, 2 – формирование скарнов, 3 – формирование руд [6].

В первый этап (ороговикование вмещающих пород) происходит образование кварц-полевошпат-биотитовых (по песчаникам или близким к ним породам), кварц-полевошпат-амфибол-биотитовых (по породам с вулканогенной составляющей: базальтам, спилитам, туфопесчанникам и др.) роговиков, перекристаллизация кремнистых пород и мраморизация известняков. Учитывая, что на рассматриваемой территории имеют место магматические породы кислого состава, можно предположить, что этот процесс связан с присутствием на глубине куполовидного выступа (штока) гранитоидов, центральная часть которого, возможно, находится за пределами рассматриваемой территории. В пользу этого предположения свидетельствует разная степень ороговикования пород в рудных зонах. Так, вмещающие породы зоны Прожилковой слабо изменены по сравнению с породами зон Скрытой и Средней.

Во второй этап (скарнирование) формировались зоны и прожилки преимущественно инфильтрационных скарнов (воластонитовые, гранатовые, гранатпироксеновые, пироксеновые) и околоскарновых пород (пироксен- и амфибол-плаггиоклазовые). Наиболее подвержены скарнированию горизонты карбонатно-кремнистых пород, типичный фрагмент строения которых показан на рисунке 3 (скв. 14). По химическому составу [6] пироксены и гранаты месторож-

дения Скрытое сходны с пироксенами и гранатами ранних (безрудных) ассоциаций скарнов месторождений Восток-2 и Лермонтовского. Рассчитанные по методике В.А. Жарикова [9] константы равновесия (K_p) сосуществующих пироксенов и гранатов имеют такой же диапазон вариаций (от 3.3 до 9.6), как на эталонных объектах [3]. Это дает возможность предполагать сходство условий формирования скарнов: принадлежность к фации нормальной щелочности (преобладание среди околоскарновых пород пироксен- и амфибол-плагиоклазовых ассоциаций); повышенные кислотность и активность алюминия, магния, фтора (присутствие диопсида, гроссуляра, гидросульфида, флюорита) в скарнирующих растворах; диапазон температур кристаллизации минералов от 700° (волластонит) до 450 °С (пироксен-гранат).

В третий этап (формирование руд) образовались кварц-апатит-полевошпатовые прожилки с шеелитом и сульфидами (арсенопирит, пирротин и др.), сопровождающиеся околоскарновыми метасоматитами. Характерные примеры взаимоотношения прожилков с вмещающими породами и их строение показаны на рис. 3 (скв. 5; скв. 17). Среди метасоматических пород, ассоциирующих с такими жилами, можно выделить минеральные типы: 1) эпидотовый – по зонам гранатового, пироксен-гранатового, пироксен-плагиоклазового состава; 2) турмалиновый – по роговицам; 3) амфиболовый – по скарнированным роговицам и карбонатно-кремнистым породам. Температурный режим формирования шеелитоносных прожилков на месторождении Скрытом детально не изучался, но, судя по геохимической специализации рудогенерирующего флюида (повышенное фосфорное содержание – апатит, фторное содержание – флюорит), наличие сопутствующей (мышьяк, медь, свинец, цинк) и особенностям висмутовой минерализации, он должен соответствовать режиму стадий полевошпатовых метасоматитов и кварцево-шеелитовых руд эталонных объектов. На них формирование шеелитовой минерализации происходило при последовательном увеличении роли железа, уголекислоты и серы в гидротермальном флюиде, в восстановительных условиях (в рудах преобладает пирротин), при температуре 350–400 °С. Кроме этого, на высокотемпературные (более 300 °С) условия формирования шеелитосодержащих прожилков могут указывать наблюдаемые в них структуры распада твердого раствора сфалерита в халькопирите и пирротина в сфалерите [27], установленные в проведенном автором исследовании; наличие в прожилках Ag-Pb-Bi-сульфосолей, серебро- и висмутсодержащего галенита (250 °С – твердый раствор галенита и кубической модификации β-матиль-

дита), а также самородного висмута (270 °С) [11], который из рудных минералов кристаллизовался одним из последних и более точно фиксирует нижний температурный интервал рудообразования месторождения Скрытое.

Сравнение данных по метасоматическим породам и рудам месторождения Скрытого с их характеристиками на скарновых и стратиформных месторождениях мира [2, 14, 26] не позволяет автору считать это месторождение стратиформным по следующим причинам.

1. Вмещающие породы изученного месторождения по данным геолого-съёмочных работ имеют юрский возраст, в то время как по литературным данным стратиформных вольфрамовых месторождений, локализованных среди регионально-метаморфизованных пород мезозойского возраста, до настоящего времени не установлено. Обращает на себя внимание разная интенсивность изменений вмещающих пород в пределах рудного поля, которая характерна для контактового, а не регионального метаморфизма.

2. Последовательность (стадийность) формирования минеральных ассоциаций на месторождении Скрытом такая же, как на эталонных в регионе объектах скарнового, а не стратиформного генезиса. Различие состоит только в интенсивности проявления процессов, соответствующих выделяемым стадиям минерализации. А именно, на изученном месторождении преобладают ассоциации ранних (не продуктивные на вольфрам) скарнов и полевошпатовых (с шеелитом) метасоматитов. С последними на эталонных объектах связаны наиболее богатые шеелитом участки рудных тел. Отсутствие пироксеновых (геденбергитовых) скарнов с сопутствующей шеелит-сульфидной минерализацией на изученных горизонтах месторождения Скрытого не исключает возможности предполагать их наличие в контактах гранитоидов с вмещающими породами на более глубоких горизонтах месторождения или за пределами рассматриваемой площади. На эталонных объектах удаление таких скарнов от интрузивного контакта редко превышает 150 метров.

3. Минеральный состав сопутствующих компонентов и типоморфные особенности минералов руд месторождения Скрытого такие же, как и на эталонных (Лермонтовское, Восток-2) объектах, генетическая связь которых с магматическими породами не вызывает сомнений. Это согласуется и с наблюдаемым характером изменений вмещающих пород, который более типичен для процессов, связанных с контактовым, а не региональным метаморфизмом.

В совокупности все полученные данные по месторождению Скрытое однозначно указывают на его

гидротермальный, а не стратиформный, как это предполагалось ранее, генезис.

Таким образом, изученное месторождение Скрытое по геологическим и минералого-петрографическим признакам скарнов и околожильных метасоматитов, в совокупности с данными по висмутовой минерализации в рудах, следует относить к группе объектов скарново-шеелитовой формации, уже известных на территории Приморского края (Восток-2, Лермонтовское), а по запасам вольфрама – к группе средних (до 50 тыс. т WO_3). По морфологии рудных тел и распространению шеелит-сульфидной минерализации за пределы горизонтов скарнированных карбонатно-кремнистых пород, оно более сходно с месторождениями с оруденением штокверкового типа, до настоящего времени не известными на территории Приморья.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор благодарен Р. Селтману и сотрудникам департамента минералогии Музея Истории Природы (Лондон) за организацию и выполнение аналитических работ, а также сотрудникам Дальневосточного геологического института ДВО РАН В.Г. Гоневчуку П.Г. Коростелеву и Б.И. Семеняку, принявшим активное участие в обсуждении дискуссионных вопросов генезиса месторождения.

Работа выполнена при поддержке грантов № 06-05-96084-Р_восток_a, финансируемого ДВО РАН в рамках регионального конкурса РФФИ “Дальний Восток”, и грантов ДВО РАН № 06-III-A-08-320 и № 06-III-B-08-366.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бораданов В.М., Кудрина М.А. Возможность использования особенностей состава скарнов при оценке их продуктивности на вольфрам // Критерии прогнозной оценки скарново-шеелитовых месторождений. М., 1985. С. 30–38.
2. Бутенков А.А. Морфология и происхождение шеелитоносных жильных узлов в амфиболитах Кти-Тебердинского месторождения (Северный Кавказ): Автореф. дис....канд.-геол.-минер. наук. Новочеркасск, 2000. 24 с.
3. Гвоздев В.И. Минеральные ассоциации и генезис Лермонтовского скарново-шеелитового месторождения: Автореф. дис....канд.-геол.-минер. наук. Владивосток, 1984. 20 с.
4. Гвоздев В.И., Недашковский А.П., Сапин В.И. Минералы висмута в рудах месторождения Забытое (Приморье) // Минеральные ассоциации месторождений олова и вольфрама на Дальнем Востоке. Владивосток: ДВО АН СССР, 1990. С. 72–81.
5. Гвоздев В.И. Свинцово-сурьмяно-висмутовая минерализация в рудах скарново-шеелит-сульфидного месторождения Агылки (Якутия) // Геология руд. месторождений. 2002. Т. 44, № 4. С. 342–353.
6. Гвоздев В.И. Шеелитовая минерализация Малиновского рудного поля (Приморский край). Scheelite mineralization of Malinovsky ore field (Primorsky Krai) // Metallogeny of the Pacific Northwest: Tectonics, Magmatism, Metallogeny of Active Continental Margins Vladivostok, 2004. P. 450–453.
7. Гвоздев В.И., Цепин А.И. Висмутовая минерализация в рудах месторождения Восток-2 (Приморский край) // Геология руд. месторождений. 2005. Т. 47, № 2. С. 148–163.
8. Дунин-Барковская Э.А. Геохимия и минералогия висмута (Чаткало-Курамнинские горы). Ташкент: Изд-во “ФАН” Узбекской ССР, 1978. 272 с.
9. Жариков В.А. Соответствие составов сосуществующих пироксена и граната известковых скарнов // Докл. АН СССР. 1966. Т. 170, № 2. С. 425–428.
10. Коваленкер В.А., Бортников Н.С., Тронева Н.В. Химический состав и минеральные парагенезисы Ag(Cu)-Pb-Bi-сульфосоев в рудах Кочбулакского месторождения // Минералогический журнал. 1984. № 2. С. 15–30.
11. Колонин Г.Р. О самородном висмуте как о геологическом термометре. V. Кристаллизация висмута в гидротермальных условиях // Материалы по генетической и экспериментальной минералогии. Новосибирск: Наука, 1971. С. 15–25.
12. Коростелев П.Г., Гоневчук В.Г., Гоневчук Г.А. и др. Минеральные ассоциации грейзенового вольфрамово-оловянного месторождения (Приморье) // Минеральные ассоциации месторождений олова и вольфрама на Дальнем Востоке. Владивосток: ДВО АН СССР, 1990. С. 17–60.
13. Кудрина М.А., Кудрин В.С. Стадийность минералообразования – один из критериев прогнозной оценки скарново-шеелитовых месторождений // Минералы, горные породы и месторождения полезных ископаемых в геологической истории. Л.: Недра, 1985. С. 134–140.
14. Лобков В.Л., Лелис В.Ю. Стратиформные вольфрамовые месторождения // Геология, методы поисков и разведки месторождений металлических полезных ископаемых. М.: 1982. 76 с.
15. Ненашева С.Н. Экспериментальное исследование природы примесей серебра, сурьмы и висмута в галените. Новосибирск: Наука, 1975. 126 с.
16. Нечелюстов Г.Н. О висмутовой минерализации вольфрамовых месторождений грейзеновой и скарновой формаций // Минералогия и генезис вольфрамовых месторождений. Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1971. С. 250–258.
17. Нечелюстов Г.Н., Минцер Э.Ф., Шумкова Н.Г., Жданова Т.А. Кобеллит – самостоятельный минеральный вид // Минералы и парагенезисы минералов рудных месторождений. Л.: Наука. 1973. С. 38–50.
18. Онтюев Д.О., Дружинин А.В. и др. Минералы ряда густавит-лиллианит Кти-Тебердинского месторождения (Северный Кавказ) // Зап. ВМО. 1980. Ч. 100. Вып. 3.
19. Симананко Л.Ф. Висмутовые и висмутосодержащие минералы в рудах Дальнегорского рудного района // Новые данные по магматизму и металлогении Дальнего Востока. Владивосток: Дальнаука, 1998. С. 51–83.
20. Финашин В.К., Литаврина Р.Ф., Романенко И.М., Чубаров В.М. Рудные минералы Высокогорского оловорудного месторождения (Приморье) // Строение, состав и генезис оловорудных месторождений Дальнего Востока. Владивосток: Изд-во ДВО АН СССР. 1980. С. 79–109.

21. Финашин В.К. Редкие минералы лиллианитовой гомологической серии в сульфидных рудах Силинского месторождения // Тихоокеан. геология. 1984. № 6. С. 110–115.
22. Финашин В.К., Таскаев В.И. Викингит // Новые и редкие минералы Дальнего Востока. Владивосток: ДВО АН СССР, 1987. С. 57–58.
23. Финашин В.К., Литаврина Р.Ф., Романенко И.М. Густавит // Новые и редкие минералы Дальнего Востока. Владивосток: ДВО АН СССР, 1987. С. 58–60.
24. Ханчук А.И., Раткин В.В., Рязанцева М.Д. и др. Геология и полезные ископаемые Приморского края. Владивосток: Дальнаука, 1995. 66 с.
25. Ханчук А.И. Палеогеодинамический анализ формирования рудных месторождений Дальнего Востока России // Рудные месторождения континентальных окраин. Владивосток: Дальнаука, 2000. С. 5–34.
26. Эйнауди М.Т., Мейнерт Л.Д., Ньюберри Р.Дж. Скарновые месторождения // Генезис рудных месторождений. М.: Мир, 1984. Т. 1. С. 401–515.
27. Barton P.B., Toulmin P. Phase relations involving sphalerite in the Fe-Zn-S system. // Econ. Geol. 1966. 61. P. 815–849.
28. Czamanske G.K., Hall W.E. The Ag-Bi-Pb-Sb-S-Se-Te mineralogy of the Darwin lead-silver-zinc deposit, Southern California // Econ. Geol. 1975/ 70, N 6/ P. 1092–1110.
29. Karup-Moller S. Mineralogy of some Ag-(Cu)-Pb-Bi sulphide associations // Bull. geol. Soc. Demn. 1977. 26. P. 41–68.
30. Makovicky E., Karup-Moller S. Chemistry and crystallography of the lillianite homologous series: part 1: General properties and definitions // N. Jb. Miner. Abh. 1977. 130. N 3. P. 264–278.
31. Nuffield E.W., Harris D.C. Studies of mineral sulphosalts. XX Berryite, a new species // Can. Miner. 1966. Pt. 4. P. 407–413.

Рекомендована к печати Н.А. Горячевым

V.I. Gvozdev

Bismuth mineralization in the ores of the Skrytoe scheelite deposit, and problems of its genesis (Primorye)

The mineral composition of ore veinlets of the Skrytoe scheelite deposit (Malinovsky ore node, Primorye) has been studied in detail in the core samples of drill holes. It has been recognized that elevated bismuth and tellurium concentrations in the ores are attributed to the presence of native bismuth, silver-lead-bismuth sulfosalts of the lillianite-gustavite series (gustavite, schirmerite, tregerite, and others), sulfides (bismuthine, ikunolite) and sulfotellurides (joseite-A) of bismuth. The chemical composition of bismuth minerals is given, and their structural interrelations are described. Conditions of formation of bismuth mineralization and also features making it similar to mineralization at the likely-type deposits of the region are considered. The problems of the genesis and formational belonging of the deposit are discussed.

Key words: scheelite deposits, bismuth minerals, genesis, Primorye.