

УДК 553.493.562+553.411

МИНЕРАЛЬНЫЕ ФОРМЫ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В МЕТАЛЛОНОСНЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ТРИАСОВО-ЮРСКОЙ УГЛЕРОДИСТОЙ ТОЛЩИ СИХОТЭ-АЛИНЯ

© 2008 г. В. Т. Казаченко, Н. В. Мирошниченко, Е. В. Перевозникова, А. А. Карабцов

Представлено академиком Д.В. Рундквистом 06.06.2007 г.

Поступило 24.05.2007 г.

Металлоносные отложения, являющиеся естественной частью триасово-юрской углеродистой толщи Сихотэ-Алиня, сингенетические с вмещающими их кремнистыми и кремнисто-глинистыми породами, распространены во многих рудных районах Сихотэ-Алиня. Они присутствуют в виде линзообразных тел, пластов и отдельных горизонтов в средне-позднетриасовой части углеродистой толщи, сложной главным образом переслаивающимися, нередко обогащенными углеродом кремнистыми и кремнисто-глинистыми породами. Металлоносные отложения представлены кремнисто-родохрозитовыми породами и их метаморфизованными аналогами, кремнистыми породами с пирофанитом и спессартином (далее “коричневые кремни”), оловянно-железными рудами, “ильменит-биотит-полевошпатовыми” (метаморфизованными глинистыми) породами и “итабиритами” (золотоносными кремнями с гематитом). Геологическое положение металлоносных отложений в структурах рудоносных площадей некоторых рудных районов рассмотрено в предыдущих публикациях [1, 2]. Для них, как и для ассоциирующих с ними гидротермально измененных песчаников, кремнисто-глинистых, кремнистых пород и амфибол-пироксеновых метасоматов характерно высокое содержание Au, Ag и ЭПГ [3]. В этих породах выявлено более 300 минералов и минеральных разновидностей. Установлено 22 элемента в самородном состоянии (в частности, W и Mo), более сотни разновидностей интерметаллических соединений и твердых растворов металлов, в том числе фосфиды, силициды, нитриды, а также разнообразные минералы Au, Ag и ЭПГ. Анализы минералов (в аншлифах) были выполнены в ДВГИ ДВО РАН на микроанализаторе JXA-8100 с тремя волновыми спектрометрами и энергодисперсионным спектрометром

INCAx-sight. Результаты изучения минеральных форм благородных металлов систематизированы по рудным районам, рудоносным площадям и типам пород в табл. 1–3. Характеристика разновидностей (по составу) одного и того же минерала (самородных Au, Ag, Pt, Pd и многих других), встречающегося в разных рудных районах и в породах разных типов, приведена в тексте с привязкой к рудному району, площади и типу пород.

Самородное Au, не содержащее других элементов, встречается в породах всех типов (кроме ильменит-биотит-полевошпатовых пород) Ольгинского района, в итабиритах и в измененных кремнисто-глинистых породах Дальнереченского района, в марганцевых породах и итабиритах Кавалеровского района. Твердый раствор Au и Ag характерен для марганцевых пород, итабиритов, оловянно-железных руд и коричневых кремней ($Au_{0.97-0.85}Ag_{0.03-0.15}$) Ольгинского района [3–5], итабиритов ($Au_{0.87-0.80}Ag_{0.13-0.20}$) Дальнереченского района, марганцевых пород Кавалеровского ($Au_{0.93-0.83}Ag_{0.07-0.17}$) и Дальнегорского ($Ag_{0.15}Au_{0.85}$) районов. Никелистое Au ($Au_{0.91-0.88}Ni_{0.09-0.12}$) обнаружено в итабиритах и в измененных кремнях Дальнереченского района. Кобальтсодержащее ($Au_{0.98}Co_{0.02}$), медьсодержащее ($Cu_{0.03-0.06}Au_{0.94-0.96}$) и кобальт- и медьсодержащее ($Au_{0.96}Cu_{0.02}Co_{0.02}$) Au встречается в марганцевых и амфибол-пироксеновых породах Ольгинского района. Твердый раствор Au, Ag и Pb ($Au_{0.84-0.78}Ag_{0.13-0.19}Pb_{0.03}$) присутствует в итабиритах и в коричневых кремнях Дальнереченского района. Порпецит $Pd_{0.04-0.11}Ag_{0.04-0.10}Au_{0.92-0.79}$ и $Cu_{0.03}Pd_{0.07}Ag_{0.13}Au_{0.77}$ в количестве до 1 об. % наблюдался в аншлифе марганцевой породы Мокрушинской площади [5]. Особенностью металлоносных отложений и измененных пород является широкое распространение так называемого мегдистого Au, большая часть проявлений и месторождений которого связана с измененными ультраосновными породами [6]. В данном случае оно представлено интерметаллидами $CuAu_5$, $CuAu_3$, $CuAu_2$ и твердым раствором $CuAu-Cu_2Au$,

Дальневосточный геологический институт
Дальневосточного отделения
Российской Академии наук, Владивосток

Таблица 1. Минералы благородных металлов в металлоносных отложениях и в измененных породах Широкопаднинской и Мокрушинской площадей Ольгинского района

Марганцевые породы	Оловянно-железные руды	Прочие металлоносные отложения	Амфибол-пироксеновые породы	Измененные кремни
Золото	Золото	Au-содержащий Ni*	Золото	Медистое Au
Медистое Au	Медистое Au	Серебро*	Медистое Au	Серебро
Серебро	Платина	Золото**	(Au, Ag, Bi, Te)	Сульфид Ag
Сульфид Ag	Сперрилит	Медистое Au**	Платина	Пираргирит
Ялпаит	Серебро	Сульфид Ag**	Самородный Pd	Сульфат Ag
Ag-содержащий алтаит	Сульфид Ag	Сульфат Ag**	Серебро	Сульфат Pb и Ag
Сульфат Ag и Cu	Пираргирит	Золото**	Сульфид Ag	
Сульфат Pb и Ag	Йодирит	Медистое Au***	AgW, Ag ₂ W, AgW ₂	
Сульфат Ag	RhCl ₄ (?)	Ni ₃ Au***	Ag _{0.08} W _{0.92}	
(Mo, Ru)Ti	RhCl ₂ (?)	Au-содержащий Ni***	Сульфат Ag	
<i>Золото</i>		Серебро***	Сульфат Pb и Ag	
<i>Порпецит</i>		Сульфид Ag***	<i>Золото</i>	
		Тетраэдрит***	<i>Медистое Au</i>	
			<i>Самородный Pd</i>	
			<i>Pt-содержащий Bi</i>	
			<i>Серебро</i>	
			<i>Аргиродит</i>	
			<i>Сульфид Ag</i>	

Примечание. Одной звездочкой отмечены ильменит-биотит-полевошпатовые породы; двумя – коричневые кремни; тремя – итабириты. Курсивом выделены минералы Мокрушинской площади.

Таблица 2. Минералы благородных металлов в металлоносных отложениях и в измененных породах Дальнереченского района

Марганцевые породы	Прочие металлоносные отложения	Измененные песчаники, кремнистые и кремнисто-глинистые породы
“Медистое золото”	Золото*	Золото
Платина	Серебро*	Итенбогардит
Pt ₃ Pd	Ag ₁₀ Hg ₃ S ₈ *	Платина
RhCl ₂ (?)	Сульфид Ag*	Pt-содержащий антимонит
Серебро	Золото**	Серебро
Сульфид Ag	Pd-содержащий виоларит**	Сульфид Ag
Пираргирит	Сульфид Ag**	Пираргирит
Тетраэдрит		Тетраэдрит
Стефанит (?)		Ag-содержащий галенит
Сульфат Pb и Ag		Сульфат серебра
Rh-содержащая окись Pb		Ag-содержащий ковеллин
Ag-содержащий ковеллин		Ag-содержащий вернадскит

* Итабириты. ** Коричневые кремни.

или, в более удобной форме, Cu₃(Au,Cu)Au₂. Во всех этих минералах Au частично замещено Ag. Наиболее распространен твердый раствор CuAu–Cu₂Au, представленный полным рядом состава. Содержание Ag в нем обычно невелико (3–8 мол. %), но иногда достигает 12 мол. %. Соединение CuAu₂ установлено в марганцевых породах Дальнегорского района и в амфибол-пироксеновых породах Мокрушинской площади. Его состав отвечает формулам Cu_{1.04}(Au_{1.66}Ag_{0.30})_{1.96} и Cu_{0.94}(Au_{1.78}Ag_{0.28})_{2.06} соответственно. Соединения CuAu₃ и CuAu₅ присутствуют в амфибол-пироксеновых породах Мокрушинской площади. Их анализы пересчитываются на формулы Cu_{0.92}(Au_{2.50}Ag_{0.58})_{3.08} и Cu_{1.01}(Au_{3.05}Ag_{1.94})_{4.99}.

Интерметаллические (?) соединения (Au,Ag)Bi и (Au,Ag)₂Bi богаты Ag и содержат немного Te. Анализы пересчитываются на формулы (Au_{0.62}Ag_{0.46})_{1.08}(Bi_{0.82}Te_{0.10})_{0.92} и (Au_{1.24}Ag_{0.84})_{2.08}(Bi_{0.82}Te_{0.10})_{0.92}. Итенбогардит (Ag_{2.78}Cu_{0.10}Pb_{0.12})_{3.00}Au_{1.00}S_{2.00} содержит Pb и Cu. Интерметаллид Ni₃Au и образует включения в кристаллах Au-содержащего Ni. Его состав отвечает формуле Ni_{2.99}Au_{1.01}. Интерметаллическое соединение Au₃Pd установлено в марганцевых породах Кавалеровского района. Его состав отвечает формуле Au_{2.96}Pd_{1.04}.

Самородный Au- и Со-содержащий Ni присутствует в ильменит-биотит-полевошпатовых породах ($Ni_{0,96-0,98}Au_{0,04-0,02}$) и в итабиритах ($Ni_{0,98}Au_{0,02}Co_{0,001}$) Ольгинского района.

Самородная Pt с содержанием других элементов ниже чувствительности микросонда встречается в оловянно-железных рудах (рис. 1а) и в амфибол-пироксеновых породах Широкопаднинской площади, а также в марганцевых породах и в измененных кремнисто-глинистых породах и песчаниках Дальнереченского района. Железо если и входит в структуру минерала, то в небольшом количестве (первые мас. %). Палладистая Pt присутствует в амфибол-пироксеновых породах Широкопаднинской площади ($Pt_{0,78}Pd_{0,22}$) и в марганцевых породах Дальнереченского района ($Pt_{0,97-0,77}Pd_{0,03-0,23}$). Оловопалладистая Pt ($Pt_{0,95}Pd_{0,03}Sn_{0,02}$) установлена в марганцевых породах Дальнереченского района (рис. 2). Медистая Pt ($Pt_{0,96}Cu_{0,04}$) характерна для оловянно-железных руд Широкопаднинской площади. Цинксодержащая Pt ($Pt_{0,96}Zn_{0,04}$) установлена в измененных кремнисто-глинистых породах Дальнереченского района. Сперрилит ($Pt_{0,90}Ni_{0,05}As_{1,95}Sb_{0,04}S_{0,05}$)_{2,04} (рис. 1б) содержит Ni, заместивший Pt, а также Sb и S, заместившие As. Интерметалл Pt₃Pd встречается в марганцевых породах Дальнереченского района. Его состав отвечает формуле $Pt_{2,94}Pd_{1,06}$. Иногда встречаются Vi-содержащая разновидность ($Pt_{2,83}Vi_{0,10}$)_{2,93}Pd_{1,07} и интерметаллическое соединение Pt₂Pd, обогащенное Vi и Ag – ($Pt_{1,75}Vi_{0,18}Ag_{0,10}$)_{2,03}Pd_{0,97}. Самородный Pt-содержащий Vi ($Vi_{0,95}Pt_{0,05}$) установлен в амфибол-пироксеновых породах Мокрушинской площади. Антимонит ($Sb_{1,90}Pt_{0,03}$)_{1,93}S_{3,07} отмечался в измененных кремнях Дальнереченского района.

Самородный Pd содержит Pt и Cu. Его состав в амфибол-пироксеновых породах Мокрушинской площади отвечает формуле $Pd_{0,90}Cu_{0,07}Pt_{0,03}$. Кроме того, там же встречается Vi-содержащая разновидность – $Pd_{0,86}Cu_{0,09}Vi_{0,03}Pt_{0,02}$. Состав самородного Pd (рис. 3) или, возможно, интерметаллического соединения (Pd,Pt)₄(Cu,Zn) из тех же пород Широкопаднинской площади отвечает формулам $Pd_{0,78}Cu_{0,19}Pt_{0,03}$ и $Pd_{0,78}Cu_{0,18}Pt_{0,02}Zn_{0,02}$. Присутствие Pd установлено в виоларите ($Ni_{1,68}Fe_{1,40}Pd_{0,02}S_{3,90}$). Родий часто отмечается в анализах самородного Ag [4] и кислородсодержащих соединений Pb (десятые доли – первые %). В последнем случае обычно присутствует Cl, что, возможно, свидетельствует о наличии включений хлоридов Rh (судя по содержаниям – RhCl₂ и RhCl₄).

Самородное Ag иногда содержит небольшую примесь Rh, Te или Se (до 2 мол. %). Для Дальнереченского района характерно присутствие в са-

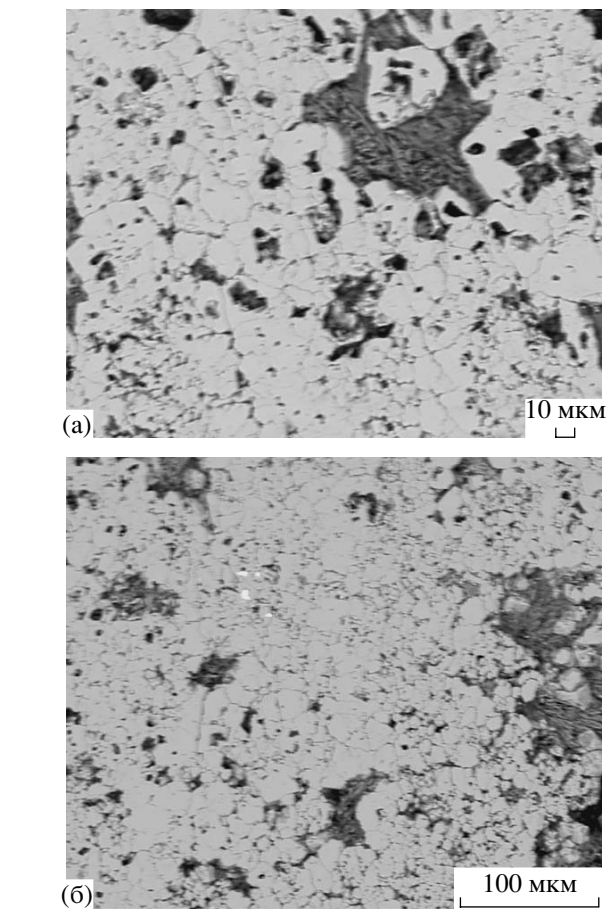


Рис. 1. Самородная платина (а) и сперрилит (б) (яркие участки) в обогащенной марганцем оловянно-железной руде Ольгинского района. Вид в отраженных электронах. Обр. Ш-86-113. Светло-серые поля – магнетит, темно-серые – амфибол.

мородном Ag, наряду с другими примесями, Cu ($Ag_{0,90}Cu_{0,07}Rh_{0,02}Te_{0,01}$), Zn ($Ag_{0,90}Cu_{0,08}Zn_{0,02}$) или Ni ($Ag_{0,96}Ni_{0,04}$). В амфибол-пироксеновых породах Мокрушинской площади установлено Cu- и

Таблица 3. Минералы благородных металлов в металлоносных отложениях Кавалеровского и Дальнегорского районов

Кавалеровский район		Дальнегорский район
марганцевые породы	итабириты	марганцевые породы
Золото	Золото	Золото
Медистое золото	Медистое золото	Медистое золото
Au ₃ Pd	Серебро	Серебро
Серебро	Сульфид Ag	Rh-содержащий(?) церуссит
Сульфид Ag		Сульфид Ag
Ag ₇ HgS ₄		Агвиларит
Сульфат Ag		

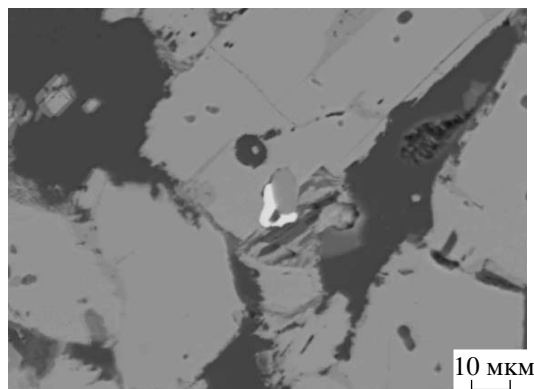


Рис. 2. Олово-палладистая платина (яркие участки в центре) в марганцевой породе Дальнереченского района. Вид в отраженных электронах. Обр. Эв-93-206.

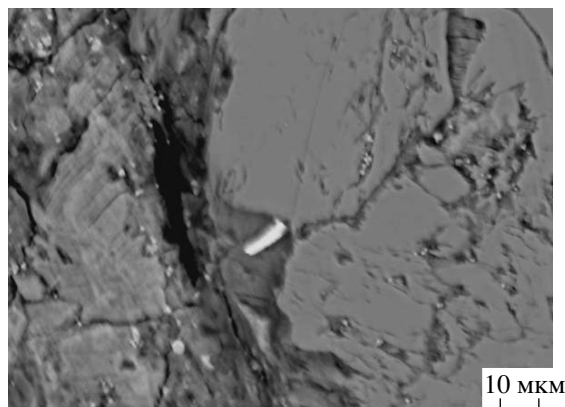


Рис. 3. Самородный палладий (яркое в центре) в амфибол-пироксеновой породе Широкопаднинской площади. Вид в отраженных электронах. Обр. Ш-86-93. Серые участки – марганцовистый пироксен диопсид-геденбергитового состава, темно-серые – марганцовистый актинолит (вмещает кристалл Pd).

Au-содержащее Ag – $\text{Ag}_{0.78}\text{Au}_{0.13}\text{Cu}_{0.09}$. Сульфид Ag (аргентит или акантит) иногда в виде примеси содержит Cu (медистый акантит) – $(\text{Ag}_{1.61}\text{Cu}_{0.26})_{1.87}\text{S}_{1.13}$, Te – $\text{Ag}_{1.98}(\text{S}_{0.99}\text{Te}_{0.03})_{2.02}$, или Se. Наиболее богат Se аргентит $\text{Ag}_{1.91}(\text{S}_{0.94}\text{Se}_{0.15})_{1.09}$, присутствующий в марганцевых породах Дальнереченского района совместно с агвиларитом $\text{Ag}_{1.90}(\text{S}_{0.49}\text{Se}_{0.61})_{1.10}$. Пираргирит в оловянно-железных рудах обогащен Se – $\text{Ag}_{3.08}\text{Sb}_{0.95}(\text{S}_{2.92}\text{Se}_{0.05})_{2.97}$. Серебросодержащая блеклая руда в итабиритах Ольгинского района представлена тетраэдритом $(\text{Cu}_{13.27}\text{Ag}_{7.18}\text{Fe}_{2.78}\text{Zn}_{1.19})_{24.42}\text{Sb}_{7.57}\text{S}_{24.67}$ (формула рассчитана на 32 атома катиона). В марганцевых породах Дальнереченского района она имеет состав $(\text{Cu}_{17.29}\text{Ag}_{2.65}\text{Fe}_{2.94}\text{Zn}_{3.43})\text{Sb}_{5.69}\text{S}_{26.43}$ – $(\text{Cu}_{15.65}\text{Ag}_{3.62}\text{Fe}_{1.99}\text{Zn}_{3.25})\text{Sb}_{7.49}\text{S}_{27.97}$, а в измененных кремнях Дальнереченского района – $(\text{Cu}_{16.48}\text{Ag}_{3.23}\text{Fe}_{2.54}\text{Zn}_{1.78})(\text{Sb}_{7.59}\text{As}_{0.37})\text{S}_{27.18}$ – $(\text{Cu}_{16.96}\text{Ag}_{2.74}\text{Fe}_{2.05}\text{Zn}_{2.39})(\text{Sb}_{6.89}\text{As}_{0.97})\text{S}_{26.71}$. Ялпайт иногда содержит Hg – $(\text{Ag}_{3.10}\text{Cu}_{0.72}\text{Hg}_{0.04})\text{S}_{2.14}$. Аргиродит $\text{Ag}_{8.03}\text{Ge}_{0.97}\text{S}_6$ наблюдался в сростании с халькопиритом. Серебросодержащий алтайит иногда обогащен Bi. Его состав отвечает формулам $(\text{Pb}_{0.98}\text{Ag}_{0.04})\text{Te}_{0.97}$ и $(\text{Pb}_{0.85}\text{Bi}_{0.10}\text{Ag}_{0.08})\text{Te}_{0.96}$. Йодидит $\text{Ag}_{1.13}\text{I}_{0.87}$, наряду с йодидом Cu и I-содержащим акантитом $(\text{Ag}_{1.81}\text{Cu}_{0.09})_{1.90}(\text{S}_{0.99}\text{I}_{0.10})_{1.09}$, встречается в металлоносных отложениях Ольгинского района. В металлоносных отложениях и в измененных породах повсеместно присутствует самородный W, а также Co–W-, Ni–Co–W- и Ti–W-твердые растворы. В амфибол-пироксеновых породах Широкопаднинской площади иногда встречаются многочисленные зерна интерметаллических(?) соеди-

нений Ag и W или, возможно, Ag–W-твердого раствора с широким изменением состава.

Минералы Au и (или) Pt обнаружены в 70% аншлифов металлоносных отложений и измененных пород и в 100% аншлифов амфибол-пироксеновых пород. Минералы Ag присутствуют повсеместно. Основными носителями Au, Pt и Pd являются самородные формы и интерметаллические соединения этих металлов, и, в частности, так называемое медистое Au. Основное количество Ag в изученных породах присутствует в виде аргентита, акантита и в самородном состоянии.

Работа выполнена при поддержке РФФИ и Президиума ДВО РАН (проект 06–05–96043).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Казаченко В.Т., Сапин В.И. Минералогия и генезис железо-марганцевого оруденения Прибрежной зоны Приморья. Владивосток: Дальнаука, 1990. 246 с.
2. Казаченко В.Т., Чубаров В.М., Соляник В.А., Нарнов Г.А. // ДАН. Т. 400. № 6. С. 785–788.
3. Казаченко В.Т., Мирошниченко Н.В., Перевозникова Е.В. и др. // ДАН. 2006. Т. 407. № 4. С. 516–520.
4. Казаченко В.Т., Перевозникова Е.В., Мирошниченко Н.В. и др. // ДАН. 2006. Т. 409. № 3. С. 369–374.
5. Казаченко В.Т., Мирошниченко Н.В., Перевозникова Е.В., Карабцов А.А. // ДАН. 2006. Т. 410. № 1. С. 75–82.
6. Спиридонов Э.М., Плетнев П.А. Месторождение медистого золота Золотая Гора (о “золото-родингитовой” формации). М.: Науч. мир, 2002. 216 с.