

**БЛЕКЛЫЕ РУДЫ ПРАСОЛОВСКОГО ВУЛКАНОГЕННОГО Au-Ag МЕСТОРОЖДЕНИЯ
(О. КУНАШИР, ДАЛЬНИЙ ВОСТОК РОССИИ)**

Р.А. Кемкина

Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, г. Владивосток

Поступила в редакцию 10 июня 2006 г.

На основании изучения особенностей химического состава блеклых руд Прасоловского месторождения установлено, что они представляют собой сложные соединения переменного состава, характеризующиеся как значительными вариациями слагающих их химических элементов, так и количественными соотношениями последних. По соотношению основных минералообразующих элементов среди них выделены три минеральных вида и одиннадцать между- и внутривидовых разновидностей. Основываясь на результатах сопоставления данных по химизму блеклых руд и приуроченности их к определенным минеральным ассоциациям в разных типах руд, установлено, что в ходе рудоотложения существенно мышьяковитая генерация блеклых руд сменялась сурьмянистой, далее – теллуристо-сурьмянистой, а затем – теллуристой. Выявленная эволюция состава рудогенерирующих растворов от ранних стадий к поздним свидетельствует об отличающихся физико-химических условиях образования различных минеральных типов руд Прасоловского месторождения.

Ключевые слова: золото-серебряные месторождения, блеклые руды, минеральные ассоциации, химический состав, минеральные виды, последовательность кристаллизации, о. Кунашир, Дальний Восток России.

ВВЕДЕНИЕ

Согласно справочным данным, блеклые руды – группа минералов сложного химического состава, которая является носителем ряда ценных в промышленном отношении химических элементов. Они относятся к классу сульфосолей с общей формулой $R^+_{10}R^{++}_2X_4S_{13}$. Символом R в данной формуле обозначаются металлы, X – полуметаллы, S – сера. При этом основными катионами одновалентных металлов являются Cu^+ , реже Ag , а двухвалентных металлов – Zn, Fe, Cu^{++} , Pb, Hg и некоторые другие. Полуметаллы представлены, главным образом, As, Sb, Te, а иногда и Bi. Блеклые руды характеризуются широким изоморфизмом как в катионной, так и в анионной частях и различной координацией и структурным положением двух- и трехвалентных катионов. В этой связи выяснение количественных и структурных особенностей вхождения этих элементов в состав блеклых руд важно для уточнения особенностей их химического состава, а также для выделения различных минеральных видов и разновидностей. В свою очередь, особенности состава блеклых руд в совокупности с данными о минеральных ассоциациях и последовательности их кристал-

лизации имеют большое значение для установления закономерностей эволюции химического состава рудогенерирующих растворов, что является немаловажным для расшифровки физико-химических условий образования руд и, в конечном счете, выяснения геохимической специфики как конкретного месторождения, так и металлогенической провинции в целом.

На Прасоловском месторождении блеклые руды являются вторыми (после пирита) по распространенности среди рудных минералов и наиболее распространенной группой из числа сульфосолей. Они присутствуют во всех выделенных А.Я. Данченко [2, 3] минеральных типах руд, но преобладают в золото-теллуридно-кварцевых.

Вместе с тем, сведения о химическом составе блеклых руд Прасоловского месторождения, характере распределения их видов и разновидностей в различных минеральных типах руд и последовательности их кристаллизации отсутствуют, за исключением единичных данных о химизме голдфилдитов [5, 6]. В предлагаемой статье приводятся полученные автором результаты, частично восполняющие этот пробел.

Согласно результатам проведенного автором микроскопического изучения [16], блеклые руды образуют разнообразные по форме (от изометричных и овальных до удлинённых и ксеноморфных) выделения в кварце, размер которых изменяется от тысячных долей до 1–2 мм. Нередко минеральные выделения блеклых руд формируют относительно крупные скопления, состоящие из многочисленных зерен. При изучении в аншлифах отмечается, что блеклые руды образуют не только самостоятельные выделения, но также встречаются в сростании с другими минералами. Так, например, в золото-пирит (халькопирит)-кварцевом типе руд блеклые руды ассоциируют с самородным золотом, пиритом, сфалеритом и другими минералами. При этом в большинстве случаев они замещают отмеченные минералы, на что указывает характер их взаимоотношений, а также частое присутствие в блеклых рудах реликтов пирита, сфалерита, галенита и др. Для золото-полисульфидно-кварцевых руд наиболее характерны мirmekитовые сростания блеклых руд с халькопиритом. Реже отмечается ассоциация блеклых руд с золотом, которое присутствует в них в виде немногочисленных овальных включений. В отдельных аншлифах наблюдается, что подобная золото-блеклорудная ассоциация развивается по зернам молибденита, корродируя их. Кроме того, отмечается замещение блеклыми рудами борнита и сфалерита. В золото-теллуридно-кварцевых рудах минеральные ассоциации с участием блеклых руд гораздо многообразнее, и представлены они сростаниями блеклых руд с самородным золотом, теллуридом висмута, сильванитом, клаусталитом, акантитом, гесситом, петцитом и некоторыми другими минералами. С одними из них они образуют тесные парагенезисы, т.е. кристаллизация их происходила близко-одновременно. Другие минералы имеют коррозионный характер границ с блеклыми рудами или развиваются по ним, что указывает на их разновременное выделение (более позднее по отношению к блеклым рудам). Среди них такие, как гессит, петцит, клаусталит и др.

ВАРИАЦИИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА БЛЕКЛЫХ РУД И ИХ МИНЕРАЛЬНЫЕ ВИДЫ

Согласно существующим классификациям [7, 11–13], по соотношению основных элементов-полуметаллов (т.е. явному преобладанию As, Sb, Te или Bi), среди блеклых руд выделяются четыре минеральных вида, а именно: сурьмянистые (тетраэдрит), мышьяковистые (теннантит), теллуристые (голдфилдит) и висмутистые (аннивит). При примерно равных количествах или при незначительном

преобладании какого-либо элемента принято говорить о междувидовых разновидностях (например, теннантит-голдфилдит или мышьяковистый голдфилдит, тетраэдрит-теннантит или сурьмянистый теннантит и т. д.). Кроме того, по соотношению двухвалентных катионов (если их количество более 1 атома в формуле) выделяются и внутривидовые разновидности блеклых руд, например Zn-теннантит, либо Fe-тетраэдрит и т.д.

Для выяснения отличий химического состава блеклых руд в разных минеральных типах Прасоловского месторождения автором изучено более 60 зерен из различных минеральных ассоциаций. Аналитические работы выполнены на электронных микроанализаторах “Camebax” (ИВиС ДВО РАН, аналитик Чубаров В.М.) и “JXA-5A” (ДВГИ ДВО РАН, аналитики Сапин В.И. и Екимов Н.И.) по стандартным методикам. Условия съемок приведены в примечании к таблице 1.

Согласно проведенным исследованиям, блеклые руды Прасоловского месторождения характеризуются сложным химическим составом со значительными вариациями содержаний слагающих их компонентов (табл. 1). Результаты рентгеноспектральных анализов блеклых руд, в пересчете на кристаллохимические формулы (табл. 2), показывают, что они представлены тремя (исключая аннивит) минеральными видами и несколькими междувидовыми разновидностями, т.е. блеклыми рудами смешанного состава (рис. 1), а также целым рядом внутривидовых разновидностей [4]. Расчет кристаллохимических формул осуществлялся на 29 формульных единиц, согласно распространенной методике [7, 8, 12, 13].

По соотношению элементов-полуметаллов (табл. 2) часть блеклых руд характеризуется повышенными количествами либо сурьмы, либо теллура, либо мышьяка (т.е. более 2 атомов в формуле из возможных 4), что позволяет отнести их, соответственно, к тетраэдриту, голдфилдиту или теннантиту [4]. Другая часть содержит эти элементы в приблизительно равных количествах, образуя смешанные блеклые руды (или блеклые руды переменного состава). Анализ результатов химического состава блеклых руд в выделенных минеральных ассоциациях показывает, что в золото-пирит (халькопирит)-кварцевом типе присутствуют, главным образом, теннантиты, реже – смешанные блеклые руды теннантит-тетраэдритового состава. В золото-полисульфидно-кварцевом типе развиты преимущественно тетраэдриты, а также их внутривидовые разновидности. В золото-теллуридно-кварцевом типе блеклые руды представлены голдфилдитами и, в несколько меньшей степени, сурьмянистыми голдфилдитами. При этом в рас-

Таблица 1. Химический состав (мас. %) блеклых руд Прасоловского месторождения по результатам рентгеноспектральных анализов.

№ п/п	№ обр.	Fe	Cu	Zn	Se	As	Au	Te	Sb	S	Pb	Bi	Ag	Сумма
Первая генерация														
1	ПС-90-12	2.8	41.7	4.2	0	18.6	0	0.2	0	29.6	0	0	0	97.1
2	ПС-90-16	2.4	44.9	2.3	0	17.2	0	0	1.4	29.2	0	0	0	97.4
3	ПС-90-16	2.1	43.7	3.4	0	17.3	0	0.3	0.7	29.8	0	0	0	97.3
4	ПС-90-32	6.7	41.6	0.5	0	12.9	0	0	0.2	28.5	0	0	0	90.4
5	ПС-90-32	3.1	39.6	6.6	0	10.3	0	0.7	9.8	27.2	0	0	0	97.3
6	Л-8	3.1	45.2	4.4	0.3	15.8	0	0.1	5.5	27.3	0	0	0	101.7
7	ПС-90-12	0.4	40.9	6.9	0	15.9	0	0.3	3.2	28.7	0	0	1.0	97.3
8	ПС-90-57	0	38.0	4.5	0.8	14.6	0	7.2	4.0	27.4	0.3	0	2.1	98.9
9	ПС-90-57	0	43.6	3.8	0.9	17.2	0	0.1	4.1	28.4	0.1	0	1.1	99.3
10	Л-1-2	3.5	33.5	0.1	0.4	18.0	0	0	0.7	25.8	0	0	16.8	98.8
11	ПС-2	0.1	39.5	6.1	4.4	7.5	0	5.1	12.8	26.6	0	0.1	0	102.2
12	Р-71-3	0	47.3	2.1	0.9	6.2	0	2.2	13.4	25.1	0	0.9	0	98.1
Вторая генерация														
13	ПС-2	0	43.2	3.2	0	2.9	0	8.1	14.9	25.3	0	0	0	97.6
14	П-90-49	0	41.8	5.6	0	3.5	0	3.3	19.1	25.7	0	0	0	99.0
15	П-90-49	0.2	40.3	7.1	0	4.5	0	0.1	20.8	26.4	0	0	0	99.4
16	ПС-90-57	0.2	40.0	4.3	0	1.8	0	1.7	22.9	25.8	0	0	0	96.7
17	Л-1-1	0.2	41.1	5.9	0.1	8.3	0	3.4	15.4	25.6	0	0	0	100.0
18	Р-11-2	0.3	37.6	7.7	0.3	3.7	0	0.1	24.8	25.7	0	0	0	100.2
19	Р-11-2	0.4	38.3	7.2	0.3	4.3	0	0.1	23.9	25.5	0	0	0	100.0
20	ПС-90-26	0.5	38.4	7.5	0.4	5.7	0	0	19.1	26.8	0	0	0	98.4
21	ПС-90-43	0	41.1	6.4	4.0	1.7	0	0	19.8	25.9	0	0	0	98.9
22	Р-71-13	0.7	42.2	1.2	2.9	5.0	0	4.4	16.1	25.6	0	0	0	98.1
23	ПС-90-12	0.1	39.2	6.4	0	1.2	0	1.6	25.3	25.3	0	0	0.6	99.7
24	П-90-49	0.2	38.9	6.7	0	1.9	0	0.2	27.4	25.3	0	0	0.2	100.8
25	ПС-90-57	0.2	40.7	4.1	0	4.5	0	4.5	15.9	26.0	0	0	1.4	97.3
26	Л-1-2	0.1	41.0	4.3	0.2	6.8	0	8.2	15.0	25.0	0	0	2.5	103.1
27	Л-1-2	2.7	41.8	0.9	0.5	4.5	0	7.5	15.5	25.3	0	0	0.9	99.6
28	ПС-90-16	0.4	42.3	2.6	0	1.7	0	7.2	14.6	24.7	0	0	4.0	97.5
29	ПС-90-16	0.8	37.8	4.7	0	0.8	0	0.5	18.9	24.2	0	0	8.5	96.1

Примечание. Условия съемки: рабочее напряжение – 25 кВ, ток поглощенных электронов на образце – 36 А, размер электронного зонда – 1–2 мкм, время экспозиции – 10 сек. Аналитики: Чубаров В.М., Сапин В.И., Екимова Н.И.

Таблица 1. (Продолжение).

№ п/п	№ обр.	Fe	Cu	Zn	Se	As	Au	Te	Sb	S	Pb	Bi	Ag	Сумма
Третья генерация														
30	ПС-2	0	44.7	1.5	0	2.1	0	10.9	13.8	25.6	0	0	0	98.6
31	ПС-2	0.1	40.7	3.3	0.9	6.5	0	12.0	10.5	24.8	0	0.2	0.1	99.1
32	ПС-2	0.1	43.2	1.7	1.7	5.6	0	14.5	6.3	25.6	0	0.8	2.0	101.5
33	ПС-5	1.0	37.0	2.4	0	1.2	0	8.3	8.2	24.5	2.5	12.2	0	97.3
34	Р-71-13	0.2	47.3	0.5	1.0	3.3	0	15.1	8.3	24.8	0	0	0	100.5
35	ПС-90-57	0.1	34.4	2.4	0	2.8	0	6.3	13.2	25.5	0	0	15.0	99.7
36	ПС-90-57	0.1	38.0	2.2	0	3.0	0	9.2	13.1	23.7	0	0	9.6	98.9
37	Л-1-2	0.4	35.0	0.2	0.9	2.9	0	12.9	12.1	23.4	0	0	12.4	100.2
Четвертая генерация														
38	ПС-4	0	47.4	0	0	5.4	0	16.1	4.7	25.8	0	0	0	99.4
39	ПС-5	0	46.3	0	0	5.7	0	17.9	1.9	26.2	0	0	0	98.0
40	ПС-5	0.2	45.6	0	0	5.6	0	17.5	1.7	26.1	0	0	0	96.7
41	ПС-90-26	0	46.8	0	0	4.0	0	18.0	3.2	25.0	0	0	0	97.0
42	ПС-2	0	46.7	0.1	0	6.0	0	11.9	3.0	25.5	0	0	0	93.2
43	ПС-90-11	0	47.2	0.6	0	4.9	0	14.7	5.7	25.9	0	0	0	99.0
44	ПС-2	0.9	39.6	0.6	4.2	3.6	0	18.8	7.8	25.4	0	0.5	0	101.4
45	ПС-90-49	0	45.9	0.2	0.4	1.6	0	15.7	9.7	24.7	0	0	0	98.2
46	Р-78-2	0.1	45.9	0.7	0.9	5.9	0	17.5	4.2	25.1	0	0	0	100.3
47	Р-78-2	0.1	44.2	0.5	1.4	5.5	0	19.1	3.7	23.5	0	0	0	98.0
48	Р-71-13	0.2	43.6	0.4	2.7	7.6	0	15.0	6.5	23.8	0	0	0	99.8
49	ПС-2	0	45.2	0	0	4.1	0	16.8	3.8	25.5	0	0	1.5	96.9
50	ПС-2	0	45.7	0.2	0.5	4.0	0	17.7	4.3	24.9	0	0	1.5	98.8
51	ПС-4	0	44.2	0	0.3	1.7	0.2	19.6	7.8	23.4	0	0	0	97.2
52	ПС-4	0	39.3	0.1	0	5.0	2.8	25.9	1.6	24.0	0	0	1.6	100.3
53	ПС-90-26	0.1	40.4	0.9	0.7	3.7	0	17.4	4.4	25.8	0	0	4.6	98.0
54	Р-78-2	1.1	39.8	0.3	1.9	2.4	0	20.5	3.8	24.4	0	0	4.4	98.6
55	Л-1-2	0	45.5	0.3	0.1	3.6	0	17.3	9.9	24.1	0	0	0.2	101.0
56	Л-1-2	0.2	44.0	0	1.1	4.1	0	18.1	8.5	23.0	0	0	2.8	101.8
57	Л-1-2	0.3	40.7	0	1.2	9.0	0	18.8	1.6	23.2	0	0	4.8	99.6
58	Л-1-2	0.2	45.8	0.1	0.2	6.9	0	15.9	1.0	25.8	0	0	1.4	97.3
59	ПС-90-26	0.4	45.4	1.4	1.2	4.6	0	12.6	6.6	24.8	0	0	1.9	98.9
60	Л-9	1.7	40.8	1.9	1.8	7.0	0	7.3	9.1	24.6	0	0	5.8	100.0
61	Л-1-2	0.1	44.5	3.2	1.3	6.3	0	12.2	7.0	26.5	0	0	0.1	101.2

Таблица 2. Кристаллохимические формулы блеклых руд Прасоловского месторождения.

№ п/п	№ обр.	Кристаллохимические формулы	Минеральные виды и разновидности
Первая генерация			
1	ПС-90-12	$[Cu^{+}_{9,80}(Zn_{0,96}Fe_{0,75})_{1,71}]_{11,51}(As_{3,70}Te_{0,02})_{3,72}S_{13,77}$	теннантит
2	ПС-90-16	$[Cu^{+}_{10,00}(Cu^{+2}_{0,59}Zn_{0,52}Fe_{0,63})_{1,74}]_{11,74}(Sb_{0,17}As_{3,43})_{3,60}S_{13,65}$	теннантит
3	ПС-90-16	$[(Cu^{+}_{10,00}(Cu^{+2}_{0,25}Zn_{0,77}Fe_{0,54})_{1,56}]_{11,56}(Sb_{0,08}As_{3,45}Te_{0,04})_{2,74}S_{13,88}$	теннантит
4	ПС-90-32	$[Cu^{+}_{10,00}(Cu^{+2}_{0,29}Zn_{0,12}Fe_{1,88})_{2,29}]_{12,29}(Sb_{0,03}As_{2,71})_{2,74}S_{13,96}$	Fe-теннантит
5	ПС-90-32	$[Cu^{+}_{9,77}(Zn_{1,59}Fe_{0,85})_{2,44}]_{12,21}(Sb_{1,27}As_{2,14}Te_{0,09})_{3,50}S_{13,29}$	Zn-теннантит
6	Л-8	$[Cu^{+}_{10,00}(Cu^{+2}_{0,61}Zn_{1,01}Fe_{0,82})_{2,44}]_{12,44}(Sb_{0,67}As_{3,14}Te_{0,01})_{3,82}(S_{13,68}Se_{0,05})_{12,73}$	селенсодержащий Zn-теннантит
7	ПС-90-12	$[(Cu^{+}_{9,82}Ag_{0,14})_{9,96}(Zn_{1,61}Fe_{0,11})_{1,72}]_{11,68}(Sb_{0,40}As_{3,24}Te_{0,04})_{3,68}S_{13,64}$	серебросодержащий Zn-теннантит
8	ПС-90-57	$[(Cu^{+}_{9,45}Ag_{0,30})_{9,75}(Zn_{1,09}Pb_{0,02})_{1,11}]_{10,86}(Sb_{0,52}As_{3,08}Te_{0,89})_{4,49}(S_{13,50}Se_{0,16})_{13,66}$	(Ag, Se)-содержащий Zn-теннантит
9	ПС-90-57	$[(Cu^{+}_{9,85}Ag_{0,15})_{10,00}(Cu^{+2}_{0,53}Zn_{0,87}Pb_{0,01})_{1,41}]_{11,41}(Sb_{0,50}As_{3,48}Te_{0,01})_{3,99}(S_{13,42}Se_{0,17})_{13,59}$	(Ag, Se)-содержащий теннантит
10	Л-1-2	$[(Cu^{+}_{7,50}Ag_{2,50})_{10,00}(Cu^{+2}_{0,98}Zn_{0,03}Fe_{1,01})_{2,02}]_{12,02}(Sb_{0,10}As_{3,87})_{3,97}(S_{12,93}Se_{0,08})_{13,01}$	селенсодержащий Ag-Fe-теннантит
11	ПС-2	$[Cu^{+}_{9,77}(Zn_{1,45}Fe_{0,02})_{1,47}]_{11,24}(Sb_{1,65}As_{1,58}Te_{0,63}Bi_{0,01})_{3,87}(S_{13,02}Se_{0,88})_{13,90}$	селенсодержащий Zn-теннантит-тетраэдрит
12	Р-71-3	$[Cu^{+}_{10,00}(Cu^{+2}_{2,02}Zn_{0,71})_{2,73}]_{12,73}(Sb_{1,77}As_{1,33}Te_{0,28}Bi_{0,07})_{3,45}(S_{12,65}Se_{0,18})_{12,83}$	селенсодержащий теннантит-тетраэдрит
Вторая генерация			
13	ПС-2	$[Cu^{+}_{10,00}(Cu^{+2}_{1,32}Zn_{0,81})_{2,13}]_{12,12}(Sb_{2,04}As_{0,64}Te_{1,05})_{3,73}S_{13,15}$	тетраэдрит
14	ПС-90-49	$[Cu^{+}_{10,00}(Cu^{+2}_{0,76}Zn_{1,40})_{2,16}]_{12,16}(Sb_{2,56}As_{0,76}Te_{0,43})_{3,75}S_{13,09}$	Zn - тетраэдрит
15	ПС-90-49	$[Cu^{+}_{10,00}(Cu^{+2}_{0,21}Zn_{1,75}Fe_{0,05})_{2,01}]_{12,01}(Sb_{2,75}As_{0,97}Te_{0,02})_{3,74}S_{13,25}$	Zn - тетраэдрит
16	ПС-90-57	$[Cu^{+}_{10,00}(Cu^{+2}_{0,56}Zn_{1,11}Fe_{0,07})_{1,74}]_{11,73}(Sb_{3,15}As_{0,40}Te_{0,22})_{3,77}S_{13,50}$	Zn - тетраэдрит
17	Л-1-1	$[Cu^{+}_{10,00}(Cu^{+2}_{0,39}Zn_{1,46}Fe_{0,05})_{1,90}]_{11,90}(Sb_{2,03}As_{1,78}Te_{0,43})_{4,24}(S_{13,12}Se_{0,60})_{12,85}$	селенсодержащий Zn - тетраэдрит
18	Р-11-2	$[Cu^{+}_{9,68}(Zn_{1,92}Fe_{0,10})_{2,02}]_{11,70}(Sb_{3,33}As_{0,81}Te_{0,01})_{4,15}(S_{13,09}Se_{0,06})_{13,15}$	селенсодержащий Zn - тетраэдрит
19	Р-11-2	$[Cu^{+}_{9,86}(Zn_{1,81}Fe_{0,12})_{1,93}]_{11,78}(Sb_{3,20}As_{0,95}Te_{0,01})_{4,16}(S_{12,99}Se_{0,07})_{13,06}$	селенсодержащий Zn - тетраэдрит
20	ПС-90-26	$[Cu^{+}_{9,72}(Zn_{1,86}Fe_{0,13})_{1,99}]_{11,71}(Sb_{2,53}As_{1,23})_{3,76}(S_{13,45}Se_{0,09})_{13,54}$	селенсодержащий Zn - тетраэдрит
21	ПС-90-43	$[Cu^{+}_{10,00}(Cu^{+2}_{0,49}Zn_{1,58})_{2,07}]_{12,07}(Sb_{2,63}As_{0,37})_{3,00}(S_{13,10}Se_{0,83})_{13,93}$	селенсодержащий Zn - тетраэдрит
22	Р-71-13	$[Cu^{+}_{10,00}(Cu^{+2}_{0,94}Zn_{0,29}Fe_{0,21})_{1,44}]_{11,44}(Sb_{2,17}As_{1,10}Te_{0,57})_{3,84}(S_{13,12}Se_{0,60})_{13,72}$	селенсодержащий тетраэдрит
23	ПС-90-12	$[(Cu^{+}_{9,91}Ag_{0,09})_{10,00}(Cu^{+2}_{0,33}Zn_{1,61}Fe_{0,02})_{1,96}]_{11,96}(Sb_{3,46}As_{0,26}Te_{0,21})_{3,93}S_{13,11}$	серебросодержащий Zn - тетраэдрит
24	ПС-90-49	$[(Cu^{+}_{9,98}Ag_{0,02})_{10,00}(Cu^{+2}_{0,10}Zn_{1,70}Fe_{0,05})_{1,85}]_{11,65}(Sb_{3,71}As_{0,41}Te_{0,02})_{4,14}S_{13,00}$	серебросодержащий Zn - тетраэдрит
25	ПС-90-57	$[(Cu^{+}_{9,78}Ag_{0,22})_{10,00}(Cu^{+2}_{0,80}Zn_{1,02}Fe_{0,05})_{1,87}]_{11,88}(Sb_{2,16}As_{0,98}Te_{1,58})_{3,72}S_{13,40}$	серебросодержащий Zn - тетраэдрит
26	Л-1-2	$[(Cu^{+}_{9,62}Ag_{0,38})_{10,00}(Cu^{+2}_{0,79}Zn_{1,06}Fe_{0,04})_{1,89}]_{11,89}(Sb_{1,98}As_{1,47}Te_{1,04})_{4,49}(S_{12,59}Se_{0,03})_{12,62}$	(Ag, Se)-содержащий Zn - тетраэдрит
27	Л-1-2	$[(Cu^{+}_{9,86}Ag_{0,14})_{10,00}(Cu^{+2}_{0,93}Zn_{0,23}Fe_{0,79})_{1,95}]_{11,95}(Sb_{2,09}As_{0,99}Te_{0,96})_{4,04}(S_{12,92}Se_{0,09})_{13,01}$	(Ag, Se)-содержащий тетраэдрит
28	ПС-90-16	$[(Cu^{+}_{9,37}Ag_{0,63})_{10,00}(Cu^{+2}_{1,87}Zn_{0,67}Fe_{0,11})_{2,65}]_{12,65}(Sb_{2,02}As_{0,38}Te_{0,95})_{3,35}S_{12,99}$	серебросодержащий тетраэдрит
29	ПС-90-16	$[(Cu^{+}_{8,65}Ag_{1,35})_{10,00}(Cu^{+2}_{1,61}Zn_{1,23}Fe_{0,24})_{3,08}]_{13,08}(Sb_{2,68}As_{0,18}Te_{0,06})_{2,92}S_{13,00}$	Ag-Zn - тетраэдрит

Таблица 2. (Продолжение).

№ п/п	№ обр.	Кристаллохимические формулы	Минеральные виды и разновидности
Третья генерация			
30	ПС-2	$[Cu^{+}_{10,00}(Cu^{+2}_{1,66}Zn_{0,39})_{2,05}]_{12,05}(Sb_{1,87}As_{0,46}Te_{1,41})_{3,74}S_{13,21}$	голдфиллит-тетраэдрит
31	ПС-2	$[(Cu^{+}_{9,98}Ag_{0,02})_{10,00}(Cu^{+2}_{0,68}Zn_{0,84}Fe_{0,01})_{1,53}]_{11,52}(Sb_{1,44}As_{1,44}Te_{1,56}Bi_{0,01})_{4,45}(S_{12,84}Se_{0,19})_{13,03}$	(Ag, Se)-содержащий голдфиллит-тетраэдрит
32	ПС-2	$[(Cu^{+}_{9,70}Ag_{0,30})_{10,00}(Cu^{+2}_{1,32}Zn_{0,41}Fe_{0,03})_{1,76}]_{11,76}(Sb_{0,83}As_{1,22}Te_{1,84}Bi_{0,06})_{3,95}(S_{12,94}Se_{0,34})_{13,28}$	(Ag, Se)-содержащий голдфиллит-тетраэдрит
33	ПС-5	$[Cu^{+}_{10,00}(Cu^{+2}_{0,43}Zn_{0,65}Fe_{0,31}Pb_{0,22})_{1,61}]_{11,61}(Sb_{1,20}As_{0,30}Te_{1,16}Bi_{1,04})_{3,70}S_{13,68}$	висмутсодержащий голдфиллит-тетраэдрит
34	P-71-13	$[Cu^{+}_{10,00}(Cu^{+2}_{2,19}Zn_{0,13}Fe_{0,06})_{2,38}]_{12,38}(Sb_{1,12}As_{0,72}Te_{1,94})_{3,78}(S_{12,64}Se_{0,20})_{12,84}$	селенсодержащий голдфиллит-тетраэдрит
35	ПС-90-57	$[(Cu^{+}_{7,63}Ag_{2,37})_{10,00}(Cu^{+2}_{1,57}Zn_{0,61}Fe_{0,02})_{2,20}]_{12,20}(Sb_{1,84}As_{0,63}Te_{0,84})_{3,31}S_{13,49}$	Ag-голдфиллит-тетраэдрит
36	ПС-90-57	$[(Cu^{+}_{8,47}Ag_{1,53})_{10,00}(Cu^{+2}_{1,85}Zn_{0,58}Fe_{0,02})_{2,45}]_{12,45}(Sb_{1,86}As_{0,69}Te_{1,24})_{3,79}S_{12,76}$	Ag-голдфиллит-тетраэдрит
37	Л-1-2	$[(Cu^{+}_{8,00}Ag_{2,00})_{10,00}(Cu^{+2}_{1,63}Zn_{0,06}Fe_{0,13})_{1,82}]_{11,82}(Sb_{1,74}As_{0,69}Te_{1,77})_{4,20}(S_{12,77}Se_{0,21})_{12,98}$	селенсодержащий Ag-голдфиллит-тетраэдрит
Четвертая генерация			
38	ПС-4	$(Cu^{+}_{10,00}Cu^{+2}_{2,14})_{12,14}(Sb_{0,54}As_{1,16}Te_{2,05})_{3,75}S_{13,10}$	голдфиллит
39	ПС-5	$(Cu^{+}_{10,00}Cu^{+2}_{1,89})_{11,89}(Sb_{0,25}As_{1,23}Te_{2,29})_{3,77}S_{13,34}$	голдфиллит
40	ПС-5	$[Cu^{+}_{10,00}(Cu^{+2}_{1,81}Fe_{0,05})_{1,86}]_{11,86}(Sb_{0,23}As_{1,23}Te_{2,26})_{3,72}S_{13,42}$	голдфиллит
41	ПС-90-26	$[Cu^{+}_{10,00}Cu^{+2}_{2,30}]_{12,30}(Sb_{0,44}As_{0,90}Te_{2,36})_{3,70}S_{13,01}$	голдфиллит
42	ПС-2	$[Cu^{+}_{10,00}(Cu^{+2}_{2,31}Zn_{0,04})_{2,35}]_{12,35}(Sb_{0,42}As_{1,34}Te_{1,56})_{3,32}S_{13,34}$	голдфиллит-теннантит
43	ПС-90-11	$[Cu^{+}_{10,00}(Cu^{+2}_{2,06}Zn_{0,14})_{2,20}]_{12,20}(Sb_{0,76}As_{1,05}Te_{1,86})_{3,67}S_{13,13}$	голдфиллит-теннантит
44	ПС-2	$[Cu^{+}_{10,00}(Cu^{+2}_{0,38}Zn_{0,14}Fe_{0,02})_{0,54}]_{10,54}(Sb_{1,06}As_{0,81}Te_{2,45}Bi_{0,04})_{4,36}(S_{13,21}Se_{0,88})_{14,09}$	селенсодержащий голдфиллит
45	ПС-90-49	$[Cu^{+}_{10,00}(Cu^{+2}_{2,14}Zn_{0,04})_{2,18}]_{12,18}(Sb_{1,34}As_{0,37}Te_{2,06})_{3,77}(S_{12,96}Se_{0,09})_{13,05}$	селенсодержащий голдфиллит
46	P-78-2	$[Cu^{+}_{10,00}(Cu^{+2}_{1,77}Zn_{0,17}Fe_{0,02})_{1,96}]_{11,96}(Sb_{0,56}As_{1,28}Te_{2,23})_{4,04}(S_{12,77}Se_{0,19})_{12,96}$	селенсодержащий голдфиллит
47	P-78-2	$[Cu^{+}_{10,00}(Cu^{+2}_{2,02}Zn_{0,14}Fe_{0,02})_{2,18}]_{12,18}(Sb_{0,53}As_{1,27}Te_{2,59})_{4,39}(S_{12,12}Se_{0,31})_{12,43}$	селенсодержащий голдфиллит-теннантит
48	P-71-13	$[Cu^{+}_{10,00}(Cu^{+2}_{1,40}Zn_{0,11}Fe_{0,05})_{1,56}]_{11,56}(Sb_{0,89}As_{1,68}Te_{1,96})_{3,53}(S_{12,35}Se_{0,57})_{12,92}$	селенсодержащий голдфиллит-теннантит
49	ПС-2	$[(Cu^{+}_{9,76}Ag_{0,24})_{10,00}Cu^{+2}_{2,10}]_{12,10}(Sb_{0,52}As_{0,91}Te_{2,20})_{3,63}S_{13,27}$	серебросодержащий голдфиллит
50	ПС-2	$[(Cu^{+}_{9,77}Ag_{0,23})_{10,00}(Cu^{+2}_{2,17}Zn_{0,05})_{2,22}]_{12,22}(Sb_{0,59}As_{0,89}Te_{2,31})_{3,79}(S_{12,89}Se_{0,11})_{13,00}$	(Ag, Se)-содержащий голдфиллит
51	ПС-4	$[(Cu^{+}_{9,99}Au_{0,01})_{10,00}Cu^{+2}_{2,10}]_{12,10}(Sb_{1,11}As_{0,38}Te_{2,66})_{4,15}(S_{12,68}Se_{0,05})_{12,73}$	(Au, Se)-содержащий голдфиллит
52	ПС-4	$[(Cu^{+}_{9,51}Ag_{0,25}Au_{0,24})_{10,00}(Cu^{+2}_{1,18}Zn_{0,01})_{1,19}]_{11,19}(Sb_{0,22}As_{1,16}Te_{3,51})_{4,89}S_{12,92}$	(Au, Ag)-содержащий голдфиллит
53	ПС-90-26	$[(Cu^{+}_{9,28}Ag_{0,72})_{10,00}(Cu^{+2}_{1,38}Zn_{0,23}Fe_{0,04})_{1,65}]_{11,65}(Sb_{0,60}As_{0,82}Te_{2,29})_{3,71}(S_{13,49}Se_{0,16})_{13,65}$	(Ag, Se)-содержащий голдфиллит
54	P-78-2	$[(Cu^{+}_{9,30}Ag_{0,70})_{10,00}(Cu^{+2}_{1,39}Zn_{0,08}Fe_{0,35})_{1,82}]_{11,81}(Sb_{0,53}As_{0,54}Te_{2,74})_{3,81}(S_{12,97}Se_{0,42})_{13,39}$	(Ag, Se)-содержащий голдфиллит
55	Л-1-2	$[(Cu^{+}_{9,97}Ag_{0,03})_{10,00}(Cu^{+2}_{1,98}Zn_{0,01})_{1,99}]_{11,99}(Sb_{1,36}As_{0,80}Te_{2,26})_{4,42}(S_{12,57}Se_{0,03})_{12,60}$	(Ag, Se)-содержащий голдфиллит
56	Л-1-2	$[(Cu^{+}_{9,56}Ag_{0,44})_{10,00}(Cu^{+2}_{2,13}Fe_{0,05})_{2,18}]_{12,18}(Sb_{1,18}As_{0,91}Te_{2,39})_{4,48}(S_{12,11}Se_{0,23})_{12,34}$	(Ag, Se)-содержащий голдфиллит
57	Л-1-2	$[(Cu^{+}_{9,24}Ag_{0,76})_{10,00}(Cu^{+2}_{1,62}Fe_{0,09})_{1,71}]_{11,71}(Sb_{0,22}As_{1,98}Te_{2,56})_{4,76}(S_{12,26}Se_{0,27})_{12,53}$	(Ag, Se)-содержащий голдфиллит
58	Л-1-2	$[(Cu^{+}_{9,78}Ag_{0,22})_{10,00}(Cu^{+2}_{2,03}Zn_{0,02}Fe_{0,06})_{2,11}]_{12,11}(Sb_{0,13}As_{1,52}Te_{2,04})_{3,69}(S_{13,16}Se_{0,04})_{13,20}$	(Ag, Se)-содержащий голдфиллит
59	ПС-90-26	$[(Cu^{+}_{9,71}Ag_{0,29})_{10,00}(Cu^{+2}_{2,04}Zn_{0,34}Fe_{0,11})_{2,49}]_{12,49}(Sb_{0,89}As_{1,01}Te_{1,62})_{3,53}(S_{12,74}Se_{0,25})_{12,99}$	(Ag, Se)-содержащий голдфиллит-теннантит-тетраэдрит
60	Л-9	$[(Cu^{+}_{9,08}Ag_{0,92})_{10,00}(Cu^{+2}_{1,83}Zn_{0,49}Fe_{0,51})_{2,83}]_{12,83}(Sb_{1,26}As_{1,58}Te_{1,98})_{3,82}(S_{11,96}Se_{0,39})_{12,35}$	(Ag, Se)-содержащий голдфиллит-теннантит-тетраэдрит
61	Л-1-2	$[(Cu^{+}_{9,99}Ag_{0,01})_{10,00}(Cu^{+2}_{1,10}Zn_{0,77}Fe_{0,02})_{1,89}]_{11,89}(Sb_{0,92}As_{1,33}Te_{1,52})_{3,77}(S_{13,10}Se_{0,26})_{13,36}$	(Ag, Se)-содержащий голдфиллит-теннантит-тетраэдрит

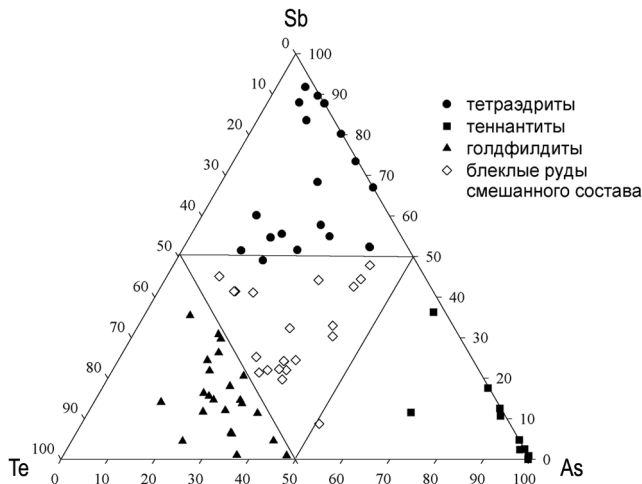


Рис. 1. Диаграмма составов блеклых руд.

пределении полуметаллов, а также одно- и двухвалентных металлов в установленных видах блеклых руд наблюдается определенная закономерность, которая рассмотрена ниже.

Полуметаллы

Мышьяк. Содержание этого элемента в блеклых рудах варьирует от 0.79 до 18.58 мас. %. Наибольшие его количества (за исключением, естественно, теннантитов) отмечаются в смешанных разновидностях блеклых руд (в среднем 4.96 мас. %), тогда как наименьшие характерны для голдфилдитов (среднее значение не превышает 1.00 мас. %). Для сурьмянистых блеклых руд (тетраэдритов) среднее значение составляет 3.96 мас. %.

Сурьма. Содержания ее изменяются от 0.24 до 27.41 мас. %. При этом среднее значение для смешанных блеклых руд составляет (в мас. %) 9.41, для голдфилдитов – 4.79, а для теннантитов – 2.95. Таким образом, содержание сурьмы в блеклых рудах Прасоловского месторождения примерно в два раза превышает содержание мышьяка, что подтверждает сложившееся представление о том, что блеклые руды золото-серебряных месторождений Тихоокеанского пояса характеризуются сурьмяной спецификацией [11].

Теллур. Распределение этого элемента в блеклых рудах крайне неравномерно. Его содержание в голдфилдитах достигает 25.91 мас. %, в то время как в теннантитах его среднее значение всего лишь 0.83 мас. %. В смешанных и сурьмянистых блеклых рудах среднее содержание теллура составляет, соответственно, 10.33 и 2.99 мас. %. Анализ диаграммы соотношения Te и суммы As и Sb (рис. 2) показывает, что между этими элементами существует устойчи-

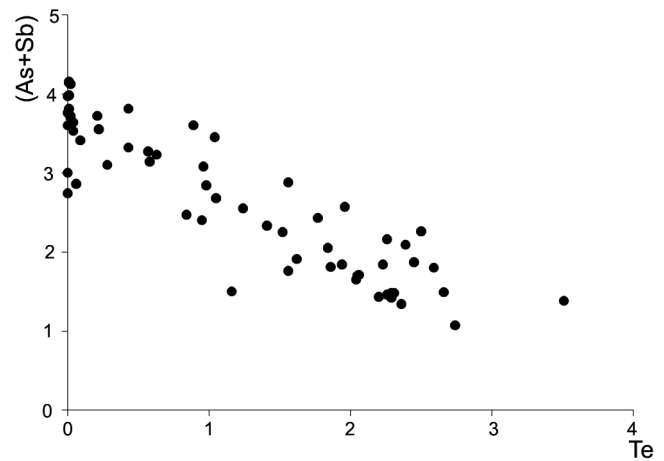


Рис. 2. Диаграмма зависимости количества Te от As + Sb (в форм. ед.).

чивая обратная корреляционная зависимость, а именно, с увеличением количества теллура уменьшается содержание сурьмы и мышьяка и, соответственно, наоборот. Такое взаимоотношение между рассматриваемыми элементами позволяет говорить, что, скорее всего, теллур в структуре блеклых руд изоморфно замещает сурьму и мышьяк. Но учитывая то, что в сурьмянистых блеклых рудах содержание его более чем в три раза выше, чем в мышьяковистых, можно заключить, что для блеклых руд Прасоловского месторождения предпочителен изоморфизм в паре Te – Sb, нежели Te – As. Аналогичная тенденция изоморфизма между рассматриваемыми полуметаллами в блеклых рудах отмечается и в ряде других месторождений [9, 12, 13].

Висмут. Для блеклых руд Прасоловского месторождения, наряду с теллуrom, сурьмой и мышьяком, характерно присутствие еще и висмута. Однако количества его незначительны (от 0.13 до 0.87, в единичном случае 12.16 мас. %), и приурочен он, главным образом, к смешанным блеклым рудам. Явно выраженной зависимости количества висмута от содержания других полуметаллов в рассматриваемых блеклых рудах не отмечается. В этой связи можно предположить, что висмут, скорее всего, изоморфно замещает все перечисленные полуметаллы приблизительно в равных количествах, что хорошо согласуется с данными Э.М. Спиридонова [13], который отмечает широкий изоморфизм в ряду As–Sb–Te–Bi для блеклых руд.

Одновалентные катионы

Результаты рентгеноспектральных анализов показывают, что одновалентные катионы блеклых руд представлены Cu^+ , Ag и Au, но количество их в разных минеральных видах существенно различно.

Медь (Cu^+). Блеклые руды Прасоловского месторождения (равно как и некоторых других золоторудных вулканогенных месторождений, таких как Озерновское, Кочбулак, Кайрагач и др. [5, 6, 14 и др.]) характеризуются высокими содержаниями меди (табл. 1, 2), т.е. являются высокомедистыми. При этом, медь занимает позиции как одновалентных, так и двухвалентных катионов. Ввиду отсутствия надежных аналитических критериев для определения количеств Cu^+ и Cu^{+2} расчет Cu^{+2} осуществлялся по формуле $Cu^{+2} = Cu_{\text{общ.}} + Ag(Au) - 10$, которая широко используется разными исследователями [8, 13]. По количеству Cu^+ выделенные минеральные виды блеклых руд месторождения практически не различаются (в среднем 9.60–10.00 форм. ед.), за исключением, может быть, теннантитов, в которых, в единичных случаях, ее количество снижается до 7.5 форм. ед.

Серебро. Поскольку серебро в блеклых рудах изоморфно замещает Cu^+ , то его содержание находится в прямой зависимости от этого элемента (рис. 3) и изменяется от 0.05 до 15.03 мас. %. Оно встречается во всех минеральных видах, но частота встречаемости его различна. Чаше всего серебро присутствует в смешанных блеклых рудах (8 анализов из 15) и голдфилдитах (9 анализов из 18), несколько реже в теннантитах (4 анализа из 10) и еще реже в тетраэдритах (6 анализов из 17). При этом, наибольшие его содержания отмечены в смешанных блеклых рудах (до 15.03 мас. %). Самые низкие концентрации серебра установлены в теннантитах (до 2.06 мас. %, за исключением единственного анализа с ураганным содержанием), т.е. в блеклых рудах с низкими содержаниями теллура. Это обусловлено, вероятно, тем, что теллур связал основную часть серебра, образовав такие теллуриды, как сивланит, гессит и другие. Отдельные минеральные виды содержат серебро в количествах более 1 форм. ед.

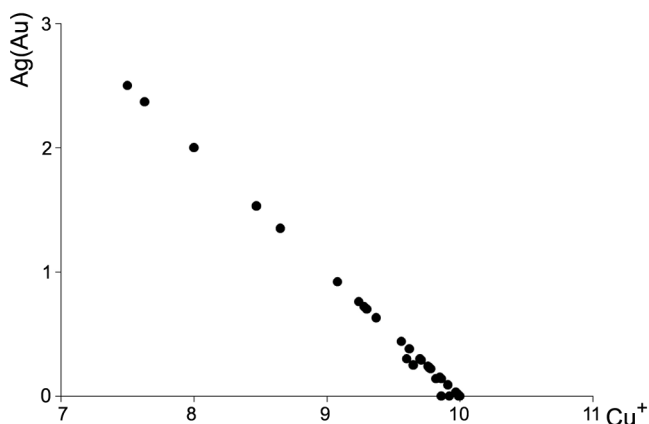


Рис. 3. Диаграмма соотношения в блеклых рудах $Ag(Au)$ и Cu^+ (в формульных единицах).

(табл. 2). В соответствии с этим, а также следуя рекомендациям Н.Н. Мозговой [7], среди блеклых руд можно выделить следующие внутривидовые разновидности: Ag-тетраэдрит, Ag-теннантит и Ag-голдфилдит-тетраэдрит.

Золото. Отмечено всего лишь в двух проанализированных образцах, где его содержание составляет 0.17 и 2.77 мас. %. Примечательно то, что оно присутствует в теллуристой блеклой руде, характеризующейся низким содержанием серебра, т.е. голдфилдите. Существует мнение, что теллуриды золота кристаллизуются на начальных этапах минералообразования, тогда как теллуриды серебра – на завершающих [13], и, если в растворе остается золото, то оно не образует собственных минералов, а изоморфно замещает медь вместо серебра в блеклых рудах. По-видимому, наш случай и есть пример данного варианта изоморфизма среди одновалентных катионов.

Двухвалентные катионы

Двухвалентные катионы блеклых руд Прасоловского месторождения, согласно данным рентгеноспектрального анализа, представлены Cu^{+2} , Fe, Zn и Pb, содержания которых в разных минеральных видах также значительно варьируют (рис. 4).

Медь (Cu^{+2}). Присутствует во всех минеральных видах, но наибольшие ее содержания (более 1.5 форм. ед. из возможных 2) выявлены в голдфилдитах и смешанных блеклых рудах (рис. 5). Среднее количество двухвалентной меди в тетраэдритах составляет порядка 0.8 форм. ед. Меньше всего Cu^{+2} содержится в теннантитах (в среднем до 0.3 форм.

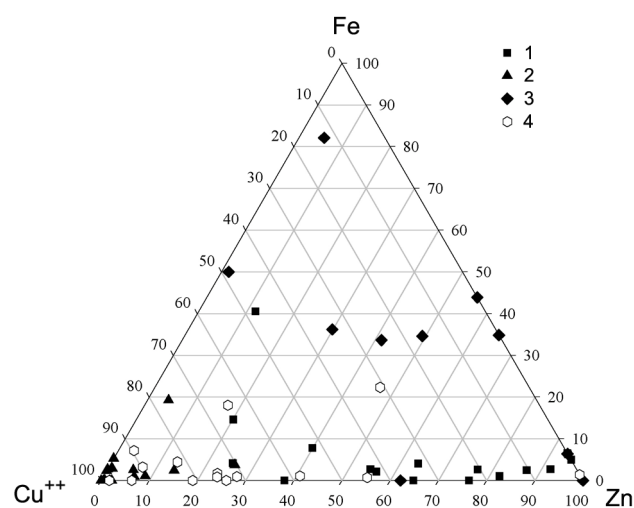


Рис. 4. Диаграмма количественного соотношения двухвалентных катионов в различных минеральных видах блеклых руд.

1 – тетраэдриты, 2 – голдфилдиты, 3 – теннантиты, 4 – смешанного типа.

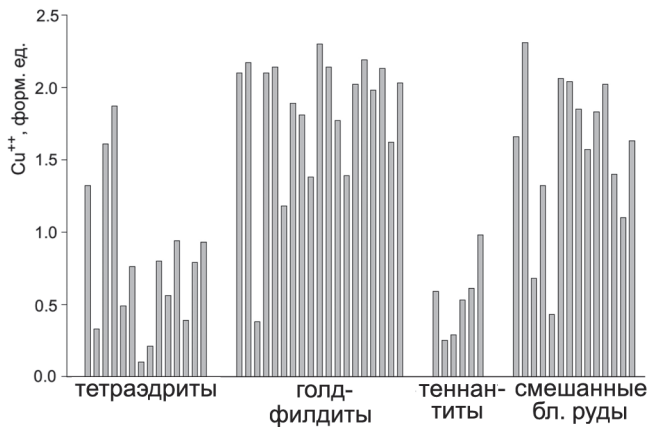


Рис. 5. Распределение Cu^{2+} в различных минеральных видах блеклых руд.

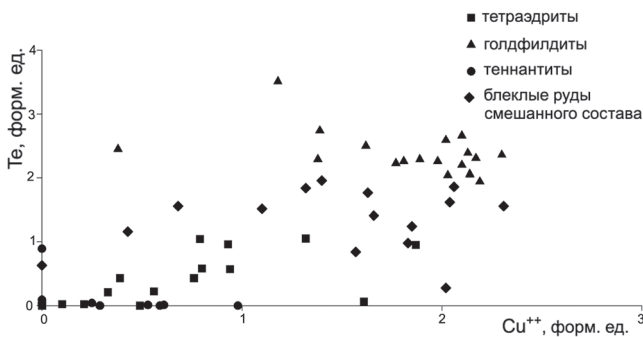


Рис. 6. Диаграмма зависимости содержания Cu^{2+} от количества Te.

ед.). Анализ распределения двухвалентной меди в различных минеральных видах показывает, что, в целом, ее количество находится в прямой корреляционной зависимости от содержания в блеклых рудах теллура (рис. 6). Аналогичная тенденция отмечается и для некоторых других золото-серебряных месторождений [7].

Цинк. Наряду с Cu^{2+} и Fe данный элемент является наиболее обычным двухвалентным металлом блеклых руд и находится с ними в изоморфной смеси [7]. В соответствии с этим, его количество, во многом, определяется содержанием этих элементов и, в частности, Cu^{2+} . Согласно данным рентгено-спектрального анализа, практически все блеклые руды Прасоловского месторождения содержат цинк (рис. 7). Однако количество его в разных минеральных видах крайне неравномерное и изменяется от 0.04 до 7.53 мас. %. Результаты кристаллохимического пересчета показывают, что тетраэдрит и теннантит содержат цинк в количествах более 1 форм. ед. Это позволяет выделить среди блеклых руд такие внутривидовые разновидности, как Zn-тетраэдрит и Zn-тен-

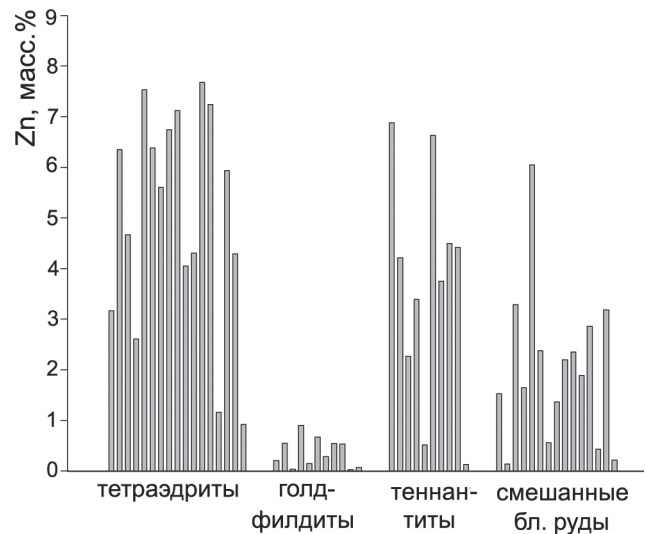


Рис. 7. Распределение Zn в различных минеральных видах блеклых руд.

нантит. При этом отмечается четкая прямая корреляционная зависимость в паре Sb–Zn (рис. 8). В то же время, в голдфилдитах и смешанных блеклых рудах (где теллура более 1 форм. ед.), т.е. теннантит-голдфилдитах и тетраэдрит-голдфилдитах содержание цинка низкое (от 0.01 до 0.6 форм. ед., рис. 9). Выявленная специфическая особенность изученных блеклых руд, как установлено Н.Н. Мозговой для ряда других месторождений [7], является характерной чертой состава теллуристых блеклых руд.

Железо. Данный металл, как и предыдущие два, присутствует во всех минеральных видах блеклых руд, однако его содержание на порядок меньше (табл. 1). Среднее значение его не превышает 0.2 мас. %, и лишь для теннантитов оно составляет 0.6 мас. %. Пересчет анализов на кристаллохимические формулы показал, что в одной пробе, соответствующей теннантиту, количество железа составляет 1.88 форм. ед. (рис. 10), что дает основание отнести данную блеклую руду к внутривидовой разновидности – Fe-теннантит.

Свинец. Отмечен лишь в трех пробах (две из них – теннантит, а одна – блеклые руды переменного состава) в количествах 0.12, 0.25 и 2.53 мас. %, соответственно. В виду малых количеств и редкой частоты встречаемости этого металла, определенной зависимости от других химических элементов не установлено, но считается [7], что он изоморфно замещает двухвалентные металлы.

Анионная группа

Анионная группа блеклых руд представлена серой, количество которой обычно [13] составляет 24–

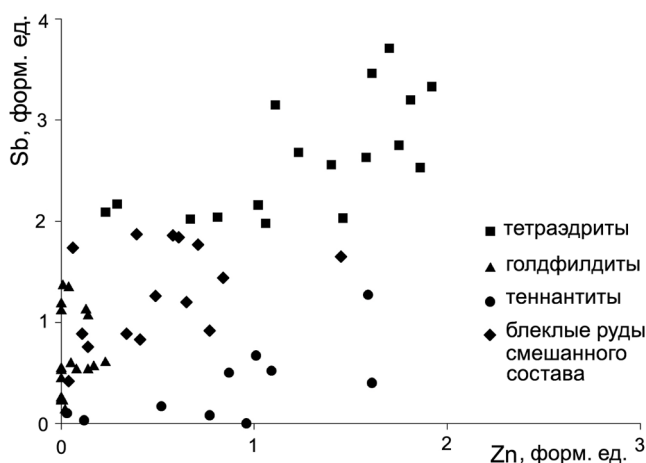


Рис. 8. Диаграмма зависимости содержания Zn от количества Sb.

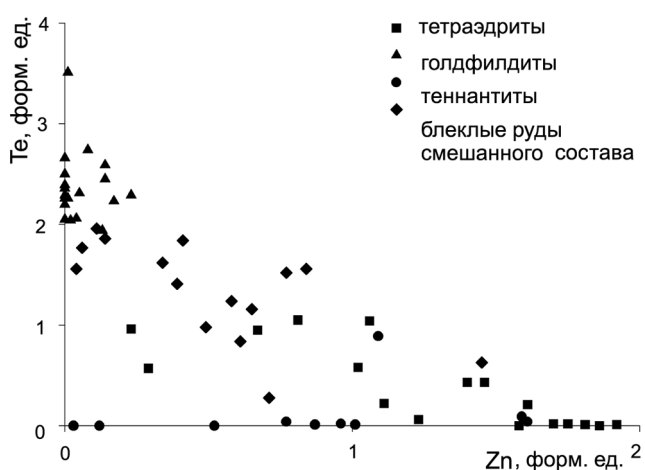


Рис. 9. Диаграмма зависимости содержания Zn от количества Te.

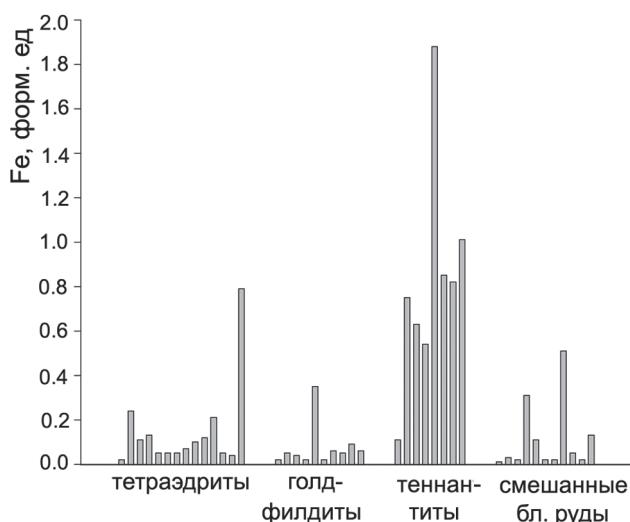


Рис. 10. Распределение Fe в различных минеральных видах блеклых руд.

28 мас. % (или 13 форм. ед.), и селеном, который изоморфно замещает серу [7].

Сера. Для блеклых руд Прасоловского месторождения ее содержания варьируют в пределах 23.01–29.84 мас. %. При этом, минимальные значения этого диапазона отмечаются, главным образом, для голдфилдитов (т.е. теллуристых блеклых руд), а максимальные – для теннантитов, т.е. мышьяковистых (практически безтеллуристых) блеклых руд. Возможно, это объясняется некой геохимической зависимостью между этими элементами, обусловленной их термодинамическими свойствами.

Селен, согласно данным рентгеноспектрального анализа, присутствует во всех минеральных типах блеклых руд, без явного преобладания в каком-либо из них. Следует только отметить, что в блеклых рудах переменного состава среднее содержание селена немного выше (1.05 мас. %), чем в голдфилдитах, тетраэдритах и теннантитах (0.73, 0.51 и 0.24 мас. %, соответственно). Изоморфное замещение селеном серы, а не теллура в блеклых рудах объясняется тем, что Te (равно как и Se) в соединениях с металлами проявляет валентность -2, а с неметаллами – +4, +6. Селен же в соединениях с неметаллами имеет валентность +2, +6. Поскольку Te в блеклых рудах присутствует в четырехвалентном состоянии, то, естественно, предпочтителен изоморфизм S–Se.

Завершая описание особенностей химического состава блеклых руд, следует также отметить нестехиометричность их кристаллохимических формул (табл. 2), основными причинами которой являются, с одной стороны – широкий изоморфизм элементов, а с другой – прецизионность выполненных анализов.

ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ БЛЕКЛЫХ РУД

Результаты изучения особенностей химического состава блеклых руд Прасоловского месторождения из различных минеральных типов руд (т.е. в разных минеральных ассоциациях) позволяют выделить 4 генерации и установить последовательность кристаллизации их минеральных видов и разновидностей (табл. 3).

Блеклые руды ранней (1) генерации представлены теннантитами, цинкистыми теннантитами (с содержанием Zn от 4.42 до 6.88 мас. %) и теннантит-тетраэдритами из группы переменного состава (смешанных). Они характеризуются пониженными, в целом, значениями серебра, двухвалентной меди и незначительными содержаниями сурьмы и селена, но повышенными количествами железа и, соответственно, цинка (табл. 1). Минеральные выделения этой генерации локализируются в золото-пирит (халькопи-

Таблица 3. Распределение разновидностей блеклых руд по минеральным типам.

Тип руд, по А.Я. Данченко [2, 3]	Минеральный парагенезис	Разновидности блеклых руд
Золото-пирит (халькопирит) - кварцевый	пирит, халькопирит, сфалерит, самородное золото	теннантит, Fe-теннантит, Zn-теннантит, Se- содержащий Zn-теннантит, Ag-содержащий Zn- теннантит, (Ag, Se)-содержащий Zn-теннантит, (Ag, Se)-содержащий теннантит, Se-содержащий Ag-Fe- теннантит, Se-содержащий Zn-теннантит-тетраэдрит, Se-содержащий теннантит-тетраэдрит
Золото-полисульфидно- кварцевый	сфалерит, селенистый галенит, халькопирит, борнит, клаусталит, самородное золото	тетраэдрит, Zn-тетраэдрит, Se-содержащий Zn- тетраэдрит, Se-содержащий тетраэдрит, Ag- содержащий Zn – тетраэдрит, (Ag, Se)-содержащий Zn-тетраэдрит, (Ag, Se)-содержащий тетраэдрит, Ag- содержащий тетраэдрит, Ag-Zn - тетраэдрит
Ранняя стадия золото- теллуридно-кварцевого типа	халькопирит, пирит, сфалерит, креннерит, сильванит, самородные золото и теллур	голдфилдит-тетраэдрит, (Ag, Se)-содержащий голдфилдит-тетраэдрит, Bi-содержащий голдфилдит-тетраэдрит, Se-содержащий голдфилдит- тетраэдрит, Ag-голдфилдит-тетраэдрит, Se- содержащий Ag-голдфилдит-тетраэдрит
Поздняя стадия золото- теллуридно-кварцевого типа	самородное золото, клаусталит, сильванит, гессит, петцит, селенистый теллур, теллуроселениды (?) свинца и висмута, селенсодержащий теллурид висмута, виттихенит, акантит и минеральные фазы $Au(Ag,Cu)_4(Te,S)_2$, $(Ag,Cu)_2(Te,S)$, $(Cu,Ag)_2TeS_2$	голдфилдит, голдфилдит-теннантит, Se-содержащий голдфилдит, Se-содержащий голдфилдит-теннантит, Ag-содержащий голдфилдит, (Ag, Se)-содержащий голдфилдит, (Au, Se)-содержащий голдфилдит, (Au, Ag)-содержащий голдфилдит, (Ag, Se)-содержащий голдфилдит-теннантит-тетраэдрит

рит)-кварцевом типе руд, где ассоциируют с пиритом, а также образуют тесные сростания с халькопиритом, совместно с которым замещаются более поздним ковеллином. Кроме того, для блеклых руд данной генерации характерны включения самородного золота и сфалерита (размером от 0.008 до 0.1 мм), приуроченные преимущественно к их центральным частям.

Блеклые руды 2 генерации представлены тетраэдритами и их внутривидовыми разновидностями, которые содержат незначительные примеси теллура и мышьяка (табл. 1). Для них так же, как и для блеклых руд 1 генерации, характерно повышенное содержание цинка (до 7.68 мас. %), но в отличие от них отмечаются более высокие содержания Ag (до 8.45 мас. %) и Cu^{+2} (до 1.87 форм. ед.) и незначительные количества Fe. Данная генерация блеклых руд выделяется в составе золото-полисульфидно-кварцевого минерального типа, где она встречается совместно со сфалеритом, галенитом с повышенным содержанием селена, халькопиритом, борнитом с продуктами распада твердого раствора, клаусталитом, а также с самородным золотом, которое присутствует в них в виде немногочисленных овальных включений (от 0.05 до 0.5 мм).

Блеклые руды 3 генерации образуют минеральные зерна смешанного состава, представленные разновидностями промежуточного ряда тетра-

эдрит-голдфилдит. Среди них, по данным рентгено-спектрального анализа, выделены теллуристые тетраэдриты (голдфилдит-тетраэдрит и Ag-голдфилдит-тетраэдрит) и сурьмянистые голдфилдиты (тетраэдрит-голдфилдит). Данные разновидности, в отличие от блеклых руд первых двух генераций, характеризуются еще большими содержаниями серебра (до 15.03 мас. %), теллура (15.03 мас. %), селена (1.83 мас. %), Cu^{+2} (до 1.85 форм. ед.), а также присутствием в различных количествах висмута, на фоне общего снижения цинка и железа (табл. 1). Вероятнее всего, блеклые руды 3 генерации соответствуют начальному этапу кристаллизации рудных минералов золото-теллуридно-кварцевого типа, поскольку они одновременно ассоциируют и с сульфидами (халькопирит, пирит, сфалерит и т. д.), и с теллуридами (креннерит, сильванит). Кроме того, отмечаются тесные сростания минеральных выделений данной генерации с самородным золотом и теллуrom.

Блеклые руды 4 генерации – это преимущественно голдфилдиты и селенистые голдфилдиты (среднее содержание селена – 0.84 мас. %, против 0.58 мас. % для блеклых руд 3 генерации). Они характеризуются высокими содержаниями серебра, Cu^{+2} , висмута и, соответственно, селена при очень низких значениях цинка и железа (табл. 1, рис. 7, 10). В отдельных анализах голдфилдитов отмечается присутствие повышенных количеств мышьяка (до

9.03 мас. %). Аналогичная особенность выявлена также для самых поздних генераций блеклых руд Озерновского месторождения на Камчатке [14]. Минеральные выделения голдфилдитов и селенистых голдфилдитов ассоциируют с самородным золотом, теллуридами и селенидами (клаусталит, силванит, гессит, петцит, селенистый теллур, теллуру-селениды (?) свинца и висмута, селенсодержащий теллурид висмута), виттихенитом, акантитом, а также с минеральными фазами $Au(Ag,Cu)_4(Te,S)_2$, $(Ag,Cu)_2(Te,S)$, $(Cu,Ag)_2TeS_2$, впервые установленными автором на данном месторождении. Формирование этих фаз осуществлялось на заключительном этапе кристаллизации руд золото-теллуридно-кварцевого типа.

Таким образом, в соответствии с установленной последовательностью кристаллизации различных видов блеклых руд, эволюция их химического состава от ранних стадий к поздним представляется следующим образом: теннантиты (иногда с незначительными содержаниями серебра и сурьмы), тетраэдриты (иногда с незначительными содержаниями мышьяка, но повышенными содержаниями серебра и двухвалентной меди), тетраэдриты-голдфилдиты (иногда с незначительными содержаниями висмута), голдфилдиты (селенистые голдфилдиты).

Аналогичная эволюция химического состава блеклых руд отмечается и для некоторых других золото-серебряных месторождений. В частности, для блеклых руд большинства вулканогенных месторождений [13, 14] установлена сложная дифференциация слагающих их компонентов с резкими изменениями сурьмянистости, медистости, содержания серебра и других элементов, а также отмечено, что более поздние генерации блеклых руд обогащены Ag, Te, Se или Bi. При этом выявлено, что для одних Au-Ag вулканогенных месторождений ранние генерации блеклых руд отвечают теннантиту, более поздние – тетраэдриту, а еще более поздние – обогащенному серебром тетраэдриту. Для других – ранние генерации блеклых руд представлены теннантитом или мышьяковистым тетраэдритом, более поздние генерации – тетраэдритом, еще более поздние – теллуристым тетраэдритом, голдфилдитом и (или) селенистым голдфилдитом.

Считается [15], что такая эволюция химического состава блеклых руд во многом обусловлена химизмом исходного рудообразующего раствора (т.е. соотношением в нем Cu, Ag, Sb, As, Te и других элементов), а также физико-химическими характеристиками этих элементов при определенных термобарометрических условиях, обуславливающих их реакционную активность (т.е. способность образовывать

твердые фазы). В соответствии с этим, ранние блеклые руды характеризуются низкими содержаниями серебра и сурьмы, а в поздних генерациях концентрация указанных элементов повышается, тогда как концентрация мышьяка, железа и цинка снижается.

НЕОДНОРОДНОСТЬ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА В БЛЕКЛЫХ РУДАХ

При микроскопическом изучении блеклых руд в шлифах было установлено, что они представлены не только однородными (т.е. мономинеральными) зернами, но и выделениями зонального (неоднородного) строения. При одинаковой отражательной способности они имеют слегка отличающиеся цветовые оттенки (зеленоватые, голубоватые, розоватые), что, скорее всего, обусловлено вариациями их химического состава. В этой связи автором был выполнен рентгеноспектральный анализ микронеоднородностей блеклых руд, который подтвердил, что они, в большинстве случаев, представляют собой сростки зерен с разным химическим составом (т.е. сростки различных минеральных видов).

На микроанализаторе JXA-5A (аналитик В.И. Сапин, ДВГИ ДВО РАН) зональные блеклые руды были подвержены площадному сканированию в режиме вторичных электронов, а также в характеристических рентгеновских лучах SbLa, AgLa, TeLa, BiLa, и CuLa (рис. 11). Анализ растровых изображений результатов сканирования показал, что микронеоднородная структура зональных блеклых руд обусловлена сосуществованием в одном выделении сразу нескольких минеральных фаз. То есть, каждое такое образование состоит из 2–3 гомогенных фаз неправильной формы, которые, срастаясь, образуют пятнисто-мозаичное или зональное строение. В качестве примера на рис. 11 представлены фотографии сканированных поверхностей трех выделений блеклых руд, в одном из которых (находящемся в срастании с минеральной фазой селенсодержащего теллурида висмута) отчетливо наблюдается такая неоднородность. На поверхности этого выделения в рентгеновских лучах висмута видно, что данный элемент распределен, главным образом, по периферии зерна и отсутствует в центральной части (рис. 11б). Растровые изображения этого же выделения, но в лучах теллура, показывают, что теллуром обогащены лишь узкие краевые части (рис. 11в). Аналогичное изображение в лучах меди показывает, что распределение этого элемента примерно равномерное (рис. 11г), в то время как на изображении в лучах сурьмы видно, что по данному элементу четко обособляется самостоятельное зерно (рис. 11д), которое также хорошо

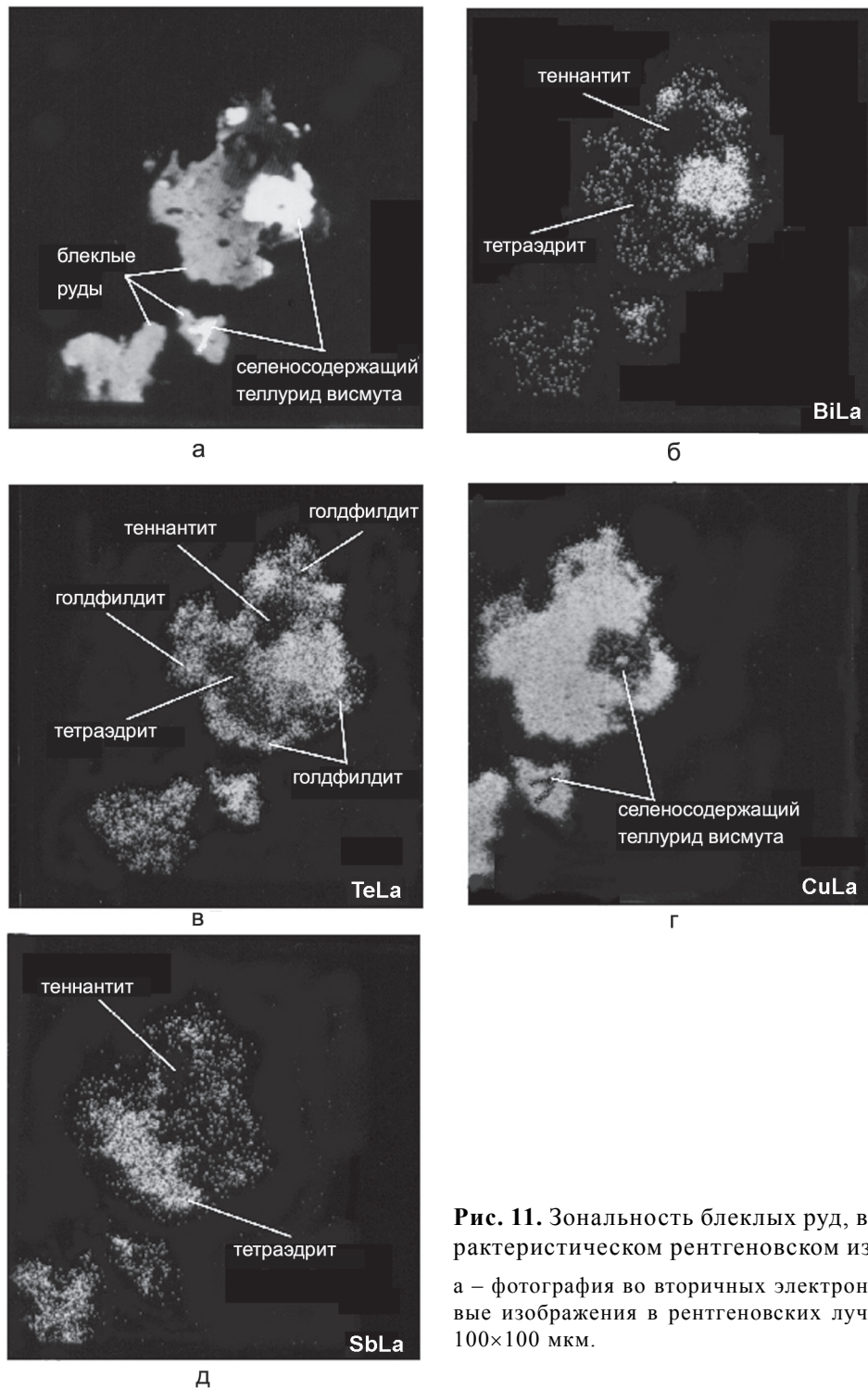


Рис. 11. Зональность блеклых руд, выявленная в характеристическом рентгеновском излучении.

а – фотография во вторичных электронах; б–д – растровые изображения в рентгеновских лучах. Размер кадра 100×100 мкм.

отслеживается и по отсутствию теллура (рис. 11в). Таким образом, мы видим, что в пределах данного выделения блеклой руды четко обособляются три участка: первый, где отсутствуют Bi, Te и Sb и который соответствует, скорее всего, теннантиту; второй, который характеризуется отсутствием или незначительным содержанием Te и Bi, но высокими содер-

жаниями Sb и Cu, что позволяет диагностировать его как тетраэдрит, и третий (краевая часть рассматриваемого минерального выделения) – по высоким содержаниям Te, Cu и Bi, при практическом отсутствии Sb идентифицируется с голдфилдитом. Границы между этими участками расплывчатые, заливообразные, что указывает на их одновременное образование (т.е.

Таблица 4. Изменение содержания химических элементов (мас. %) в разных фазах блеклых руд по результатам рентгеноспектрального анализа.

№ образца	Точка наблюд.	Fe	Cu	Zn	Se	As	Te	Sb	S	Ag	Сумма
П-90-49/1	Центр 60	0	41.8	5.6	0	3.5	3.3	19.1	25.7	0	99.0
	Край 61	0	45.9	0.2	0.4	1.6	15.7	9.7	24.7	0	98.2
Л-1-2/1	Центр 22	2.7	41.8	0.9	0.5	4.5	7.5	15.5	25.3	0.9	99.6
	Край 23	0.4	35.0	0.2	0.9	2.9	12.9	12.1	23.4	12.4	100.2
ПС-2/1	Центр 22	0	46.7	0.1	0	6.0	11.9	3.0	25.5	0	93.2
	Край 23	0	45.2	0		4.1	16.8	3.8	25.5	2.5	97.9
Р-78-2/1	Центр 5	0.1	45.9	0.7	0.9	5.9	17.5	4.2	25.1	0	100.3
	Край 7	0.1	44.2	0.5	1.4	5.5	19.1	3.7	23.5	0	98.0
Л-8,9/1	Центр 1	3.1	45.2	4.4	0.3	15.8	0.1	5.5	27.3	0	101.7
	Край 2	1.7	40.8	1.9	1.8	6.9	7.3	9.1	24.6	5.8	99.9

Примечание. Условия съемки: рабочее напряжение – 25 КВ, ток поглощенных электронов на образце – 36 А, размер электронного зонда – 1–2 мкм, время экспозиции – 10 сек. Аналитики: Чубаров В.М., Сапин В.И.

последовательное обрастание теннантита тетраэдритом, а затем их обоих голдфилдитом). Образование таких многофазных блеклых руд может быть объяснено наложением, т.е. взаимодействием поздних порций рудогенерирующих растворов с ранними минеральными фазами блеклых руд с частичным замещением их вновь кристаллизующимися (более поздними) минеральными фазами.

Различия в химическом составе отдельных частей зональных блеклых руд подтверждаются и данными рентгеноспектрального анализа. В табл. 4 приведены данные о химических составах зональных блеклых руд в их центральных и краевых частях. Анализ этих данных показывает, что указанные части характеризуются различными содержаниями As, Sb, Te, Zn, Cu, Bi, Se и т. д. В частности, для одних таких выделений блеклых руд отмечается уменьшение содержания от центральных частей к краям As, Fe, Zn, но увеличение Sb, Cu и Ag (например, табл. 4, образец Л-8,9/1). Для других, наоборот, характерно уменьшение от центра к краю содержания Sb, Fe, Zn, но увеличение Te, Cu и Se (табл. 4, оставшиеся образцы).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Подводя итог проведенным исследованиям особенностей химического состава блеклых руд Прасоловского месторождения, можно заключить, что они представляют собой сложные соединения переменного состава, характеризующиеся как значительными вариациями слагающих их химических элементов, так и количественными соотношениями последних. Наиболее распространенными элементами блеклых руд являются Cu, Ag, Zn, Fe, Pb, As, Sb, Te, Bi, S и Se. Согласно данным пересчета рентгеноспек-

тральных анализов на кристаллохимические формулы, среди блеклых руд выделены следующие минеральные виды – теннантиты, тетраэдриты, голдфилдиты и блеклые руды переменного состава. Кроме того, по соотношению двух- или одновалентных катионов они подразделены на несколько внутривидовых разновидностей, как то: Zn-тетраэдрит, Zn-теннантит, Fe-теннантит, Ag-тетраэдрит и Ag-теннантит. Среди смешанных блеклых руд также выделяется несколько междувидовых разновидностей – теннантит-тетраэдрит, теннантит-голдфилдит, голдфилдит-тетраэдрит, теннантит-тетраэдрит-голдфилдит и их разновидности – Zn-теннантит-тетраэдрит, Ag-голдфилдит-тетраэдрит. При этом следует подчеркнуть относительно высокую селенистость всех выделенных видов и разновидностей и висмутистость блеклых руд переменного состава (смешанных).

В результате сопоставления данных по химизму блеклых руд и приуроченности их к определенным минеральным ассоциациям в разных типах руд установлено, что в ходе рудоотложения существенно мышьяковистая генерация блеклых руд сменялась сурьмянистой, далее теллуристо-сурьмянистой, а затем теллуристой. Таким образом, отмечается отчетливая эволюция состава рудогенерирующих растворов от обогащенных мышьяком, цинком и железом на ранних стадиях до обогащенных сурьмой, теллуристом и селеном на поздних, что свидетельствует об различающихся физико-химических условиях образования различных минеральных типов руд Прасоловского месторождения.

Исследованиями Н.С. Бортникова с соавторами [1] установлено, что состав блеклых руд во многом определяется окислительно-восстановительным потенциалом рудоносных гидротерм. В частности,

окислительные условия благоприятствуют вхождению двухвалентной меди, теллура и селена в состав блеклых руд. В восстановительных условиях из растворов того же состава кристаллизуются, главным образом, тетраэдрит и теллуриды золота и серебра. Согласно экспериментальным данным М.С. Сахаровой [10], при высоких температурах (более 500° С) формируются, главным образом, мышьяковистые блеклые руды, в то время как существенно сурьмянистые – при температуре менее 400° С, а теллуристые, соответственно, – при еще более низких.

Таким образом, можно заключить, что формирование руд Прасоловского месторождения осуществлялось на фоне снижения температуры рудогенерирующих растворов и возрастания их окислительного потенциала от ранних стадий к поздним.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бортников Н.С., Генкин А.Д., Коваленкер В.А. Минералого-геохимические показатели условий гидротермального рудообразования // Эндогенные рудные районы и месторождения. М.: Наука, 1987. С. 40–59.
2. Данченко В.Я. Золото-серебряная минерализация Большой Курильской гряды / Препринт. Южно-Сахалинск: ИМГиГ ДВО РАН, 1990. 63 с.
3. Данченко В.Я. Соотношение разных типов золото-серебряной минерализации в рудном поле островодужного вулканического пояса // Соотношение разных типов оруденения вулканоплутонических поясов Азиатско-Тихоокеанской зоны сочленения. Владивосток: ДВО РАН, 1991. С. 24–42.
4. Кемкина Р.А. Новые минеральные разновидности блеклых руд и особенности их химического состава Au–Ag месторождения о. Кунашир // Закономерности строения и эволюции геосфер: Материалы IV междунар. междисциплинар. науч. симпоз. Хабаровск, 1998. С. 218–220.
5. Коваленкер В.А., Русинов В.Л. Голдфиллит: особенности химического состава, парагенезисы, условия образования // Минерал. журн. 1986. Т. 8, № 2. С. 57–70.
6. Коваленкер В.А., Некрасов И.Я., Сандомирская С.М. и др. Сульфидно-селенидно-теллуридная минерализация эпitherмальных проявлений Курило-Камчатского вулканического пояса // Минерал. журн. 1989. Т. 8, № 6. С. 3–18.
7. Мозгова Н.Н., Цепин А.И. Блеклые руды (особенности химического состава и свойств). М.: Наука, 1983. 280 с.
8. Некрасова А.Н., Сандомирская С.М. Химический состав высокосеребристых блеклых руд из вулканогенных золото-серебряных месторождений // Тр. ЦНИГРИ. Москва, 1979. Вып. 142. С. 19–22.
9. Новгородова М.И., Цепин А.И. Новый изоморфный ряд в группе блеклых руд // Зап. ВМО. 1978. Сер. 2. Ч. 107. Вып. 1. С. 100–110.
10. Сахарова М.С. Основные вопросы изоморфизма и генезиса блеклых руд // Геология руд. месторождений. 1966. № 1. С. 23–41.
11. Сахарова М.С. О зависимости химического состава блеклых руд от условий рудообразования // Очерки геохимии эндогенных и гипергенных процессов. М.: Наука, 1966. С. 109–118.
12. Спиридонов Э.М. Виды и разновидности блеклых руд и их рациональная номенклатура // Докл. АН СССР. 1984. Т. 279, № 2. С. 447–453.
13. Спиридонов Э.М. О видах и разновидностях блеклых руд и рациональной номенклатуре минералов группы. Некоторые замечания об условиях образования блеклых руд // Новые данные о минералах. Вып. 32. 1985. С. 128–146.
14. Спиридонов Э.М., Игнатова А.И., Шубина Е.В. Эволюция блеклых руд вулканогенного месторождения Озерновское (Камчатка) // Изв. АН СССР, сер. геол. 1990. № 9. С. 82–94.
15. Hackbarth C.J., Petersen U. A fractional crystallization model for the deposition of argentian tetrahedrite / Econ. Geol. 1984. V. 79. N 3. P. 448–460.
16. Kemkina R.A., Belova A., Rybakova A. Mineral composition and texture-structure features of Au–Ag ore deposits / Fourth International Young Scholars Forum of the Asia-Pacific Regional Countries. Vladivostok. 2001. P. 116.

Рекомендована к печати

Н.А. Горячевым

R.A. Kemkina

Fahlores of the Prasolovka volcanogenic Au-Ag deposit (Kunashir Island, Russian Far East)

Based on the electron microprobe analyses data, the complex and variable chemical composition of fahlores from the Prasolovka ore deposit has been established. The fahlores are characterized by significant variations of the chemical elements composing them and by a quantitative ratio of the latter. Based on the differences of the fahlore chemical composition, three mineral kinds and eleven intra-kind and inter-kind varieties are distinguished. The results of the comparison of the fahlore chemical composition and the confinement of the fahlores to certain mineral associations in different ore types allow the conclusion that during ore formation the generation of essentially arsenic fahlores was replaced by an antimony-rich generation, then by a tellurium-bearing antimony-rich generation, and still then, by a tellurium-rich one. The revealed evolution of the ore-forming solutions from the early to the late stages testifies of different physical-chemical conditions of formation of various mineral ore types at the Prasolovka deposit

Key words: gold-silver deposits, fahlores, mineral associations, chemical composition, mineral kinds, sequence of crystallization.