

УДК 615.035.4

## АМАЛЬГАМА ЗОЛОТА И ЕЁ МИНЕРАЛЫ СПУТНИКИ (ДАЛЬНИЙ ВОСТОК, ПРИМОРЬЕ)

Медведев Е.И., Молчанов В.П.

ФГБУН «Дальневосточный геологический институт», Владивосток, e-mail: Cage21@mail.ru

В пределах Фадеевского рудно-россыпного узла (Россия, Приморский край) при детальном изучении черносланцевых пород авторами статьи удалось выделить золото-платиноидно-киноварную ассоциацию (Au-Pt-HgS) и охарактеризовать ее минеральный состав. В основе ее состава ртутистое золото, морфологически оно представлено тремя видами: 1) примазки на ильменитах; 2) фрактальные кристаллы и 3) сфероидальные образования. При детальном изучении тяжелой фракции этой ассоциации в пробах были обнаружены «минералы спутники» природной амальгамы, такие как самородные медь, свинец, цинк, вольфрам и их соединения с углеродом (карбиды – муассонит, когенит). С применением методов сканирующей электронной микроскопии и рентгеноспектрального анализа исследована структура и состав перечисленных фаз. Сопоставляя результаты исследований по морфологии выделения амальгам золота, самородных металлов и их карбидов; по преобладанию округлых сфероидальных микрокристаллических агрегатов; по присутствию рудных фаз и углерода, можно предположить, что обогащение изученных углеродистых толщ рудными компонентами происходило в результате конденсации высокотемпературных углеродизированных металлоносных флюидов, что весьма характерно для тектонических процессов, проходящих на границе Лаоелин-Гродековского и Ханкайского массивов (террейнов).

**Ключевые слова:** амальгама, самородные металлы, интерметаллиды

## NATURAL GOLD AMALGAM AND MINERALS SATELLITES (FAR EAST, PRIMORYE)

Medvedev E.I., Molchanov V.P.

Far East Geological Institute, Vladivostok, e-mail: Cage21@mail.ru

Within Fadeevskogo placer ore node (Russia, Primorsky Krai) a detailed study of black shale rocks the authors managed to extract gold – PGE – cinnabar association (Au-Pt-HgS) and characterize its mineral content. The basis of its composition rttutistoe gold, morphologically it is represented by three types: 1) gouges on ilmenites; 2) fractal crystals, and 3) spheroidal education. A detailed study of the heavy fraction of the association have been found in samples of «satellites minerals» such as natural amalgam – native copper, lead, zinc, tungsten and compounds with carbon (carbides – muassonit, Cohen). With the application of scanning electron microscopy and X-ray analysis to study the structure and composition of these phases. Comparing the results of studies on the morphology of gold amalgam separation, native metals and their carbides, by the predominance of rounded spheroidal microcrystalline aggregates, by the presence of ore phases and carbon, it can be assumed that the enrichment of the studied carbonaceous strata ore components occurred as a result of high-temperature condensation uglerodizirovannyh metalliferous fluids, which is quite characteristic of the tectonic processes taking place on the border Laoyeling – Grodekoskogo and Khankaisky massif (tereynov).

**Keywords:** gold, native metal, carbon

Фадеевский рудно-россыпной узел, расположенный на юге Дальнего Востока, относится к одному из старейших золото-рудных объектов Приморья. Многолетняя добыча благородных металлов привела к практически полной отработке объекта, но его потенциал далеко не исчерпан судя по полученным новым минералого-геохимическим данным, и продолжает привлекать особый интерес исследователей.

Исследуемая площадь расположена на границе Лаоелин-Гродековского и Ханкайского массивов (террейнов) [10]. В ее геологическом строении принимают участие силурийские ( $S_{1,2}$ ) отложения (базальто-кремнисто-туфогенными, кремнисто-глинистыми, аргиллитовыми и туфогенно-песчаниковыми породами), которые перекрываются вулканогенно-осадочными толщами и эффузивами кислого состава пермского ( $P_{1,2}$ ) возраста. Особый интерес представляют породы вулканогенно-терригенного комплекса, в котором встречаются горизонты

черных сланцев, эти породы прорваны на юге крупными массивами гранитоидов, а на севере – небольшими телами габброидов и сиенитов.

Ранее на площади Фадеевского узла были известны две минерально-геохимические ассоциации: первая – Hg–Cu–Pd, содержащая золото, минералы элементов платиновой группы и хромиты, генетически связанные с основными и ультраосновными (базиты) породами; вторая – Au–Ag–Fe–S, состоящая из золота, сульфидов и кварца, связана с деятельностью гранитоидного магматизма. Детальное изучение черносланцевых пород позволило авторам выделить третью золото-платиноидно-киноварную ассоциацию – Au–Pt–HgS и охарактеризовать ее минеральный состав. Рассмотрим более детально новый тип.

Основной задачей данной работы было уточнение минералого-генетических критериев, заложенной в минералах необычной золото-платиноидно-киноварной

ассоциации. Для этого в 2012 году на территории узла были проведены полевые работы по изучению черносланцевых пород: отобраны пробы и протоочки горных пород и отмыты шлихи из рыхлых отложений узла. Полученный материал прошел стадию разделения на концентраты с применением методов гравитации, магнитной и электромагнитной сепарации. Были получены и изучены три вида концентратов магнитная, электромагнитная и немагнитная фракции. Магнитная фракция в основной массе представлена магнетитом; электромагнитная – ильменитом и хромитом; немагнитная – цирконом и сфеном. Сульфидные минералы встречаются во всех трех фракциях и представлены в основном пиритом, арсенипиритом, галенитом, сфалеритом, молибденитом; реже отмечаются находки касситерита и вольфрамита; иногда – минералы висмута, пирротина и рутила.

Основу ранее неизвестной золото-платиноидно-киноварной ассоциации составляет ртутистое золото. Применение для изучения золота методов сканирующей атомно-силовой микроскопии позволило выделить три морфологических типа: 1 – примазки на ильменитах; 2 – фрактальные кристаллы и 3 – сфероидальные образования.

1. *Примазки на ильменитах.* При изучении поверхности зерен ильменита, одного из основных минералов электромагнит-

ной фракции, были обнаружены пленки микро-наноразмерных обособлений природной амальгамы золота. Площадь этих пленок составляет от 68 до 79 мкм, а толщина – 100–300 нм. Установлено, что состав пленки довольно однороден по всей поверхности; кроме золота (85–88 мас.%) и ртути (3–7 мас.%), в них присутствуют примеси С, N, O, Ti и Fe, не превышающих первые мас. %.

2. *Фрактальный тип кристаллов.* Представлен угловатыми скульптурными формами (рис. 1, а). В разных точках замеров этих кристаллов установлены вариации состава в сравнительно узком диапазоне (табл. 1). На снимке увеличенного фрагмента зерна аурамальгамы (рис. 1, б) хорошо видна рыхлая разветвленная структура, обусловленная расположением разноориентированных микроразмерных кристаллических фракталов. Интересной особенностью фрактальных кристаллов является наличие в них характерных микро-нанометрических граней роста на боковых поверхностях. Ширина этих граней составляет 200–350 нм. Пористая структура амальгамы золота и отсутствие матрицы, вероятно, свидетельствует о том, что кристаллизация благородного металла происходила из флюида (аэрозоля) существенно газового состава, вследствие чего кластеры захватывали свободное пространство [1, 6].

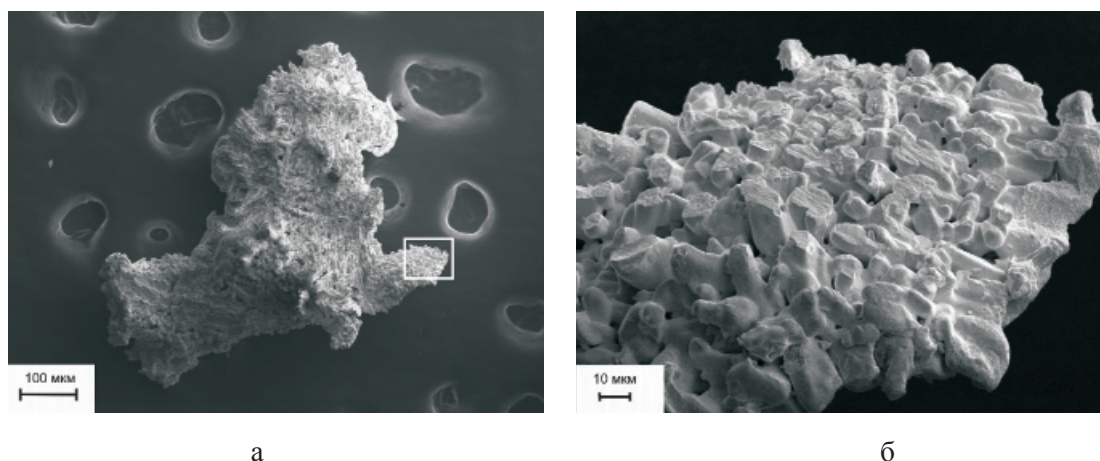


Рис. 1 Скульптурный ансамбль (а) микрокристаллов природной амальгамы и его увеличенный фрагмент (б) с элементом микропористой текстуры

Иногда на поверхности аурамальгамы покрыты микро-нанопленкой пленкой (толщиной 300–400 нм), имеющей следующий химический состав: O – 40 мас.%, Fe – 35 мас.% и Si, Al – в сумме до 7–8 мас.%. Формирование таких пленок многие исследователи связывают с проявлением более поздних низкотемпературных окислительных процессов. Возможно, в данном случае

пленка является связующим звеном между микрочастицами киновари и микро-наносфероиды аурамальгамы, химический состав которых представлен в таблице.

3. *Сфероидальные образования.* Это разновидность амальгам золота, представленная шаровидными обособлениями, покрытыми углеродсодержащей оболочкой темно-серого цвета (рис. 2). Сами золотые

частицы, не покрытые оболочкой, хорошо окатаны. Возможно, это связано с их перемещением в водных потоках внутри «прочных контейнеров», в качестве которых выступала

углеродсодержащая оболочка. Относительная целостность углеродсодержащей оболочки может указывать на формирование таких зерен вблизи к коренному источнику [6].

Таблица 1

Химический состав киновари и природной амальгамы золота

Элемент, мас. %	Киноварь		Аурамальгама		
	1	2	1	2	3
Au	–	12,65	76,29	88,28	77,77
Ag	–	–	3,49	–	2,28
Hg	80,06	72,22	20,22	11,72	19,95
S	16,36	12,94	–	–	–
Ru	3,58	2,19	–	–	–
Сумма	100	100	100	100	100

Вещественный состав природной амальгамы золота изучался с применением сканирующей микроскопии и имеет следующий состав (мас. %): Au – 81–83; Hg – 7–9; Rb, Fe, Mn, – 0–2; O, N – 1–3; C – 3–6. Поверхность золотин окутана микропленкой (толщиной 0,5–1 мкм) следующего состава O – 53 мас. %, Mn – 23 мас. %, Fe – 15 мас. %, Si, Al, – 8 мас. %, Cl, K, Ca, (до 1 мас. %).

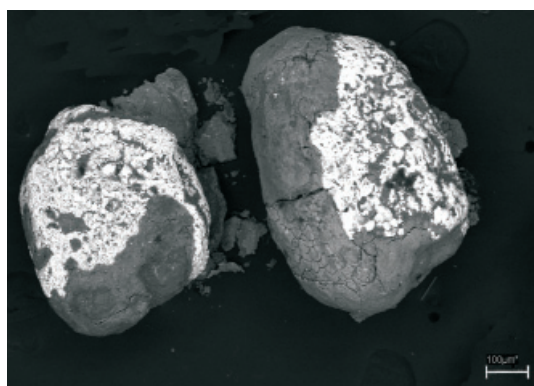


Рис. 2. Зерна природной амальгамы золота (белое) в углеродсодержащей оболочке (серое)

Особый интерес вызывает высокие содержания в углеродсодержащей оболочке Hg (до 9 мас. %), Ва и Тl (до 2 мас. %), кроме этого на ней часто присутствуют разнообразные по элементному составу микрочастицы, представленные киноварью, самородными свинцом и медью. Состав углеродсодержащей оболочки ртутистого золота сходен с составом металлоносных флюидов глубинного происхождения [9].

При детальном изучении тяжелой фракции в пробах были обнаружены «минералы спутники» природной амальгамы, такие как самородные медь, свинец, цинк, вольфрам и их соединения с углеродом (карбиды).

Самородная медь морфологически представлена мелкими округлыми зёрнами,

состав которых практически 100 мас. % Cu. Интерес вызывает присутствие на отдельных ее индивидах каймы амальгамы меди. Иногда на поверхности зерен самородной меди встречаются частицы следующего состава: Cu – 21,24 мас. %; Hg – 51,28 мас. %; Mo – 23,03 мас. %.

Самородный свинец – представлен также сфероидальными зёрнами высокой химической частоты. Как и медь, его зёрна имеют сглаженные грани и углы [1].

Из других природных самородных металлов отмечено широкое присутствие самородного железа (сфероидального облика) и цинка, размеры которых достигают до 9 мкм, которые не содержат примеси других элементов.

Самородный цинк имеет характерный металлический блеск, он встречается в виде мелких чешуек размером не более 100–200 мкм светло-серого цвета, наслаивающихся друг на друга (рис. 3, а). Химический состав чешуек цинка близок к 100 мас. %. Поверхность чешуек самородного металла часто покрыта бурыми налетами цинкита. На краю поверхности одной из пластинок цинка обнаружен сфероид углеродистого состава (рис. 3, б).

Самородный вольфрам представлен (рис. 4, а) таким же иерархическим рядом организации нановещества, который ранее рассматривался в минералогии Н.А. Юшкина [7]. Причинами свертывания волокон вольфрама в спирали, как и в случае с аурамальмой могут быть структурные особенности кристаллизующегося вещества. В составе сфероидов и спиралей установлены вариации элементов (мас. %): W – от 84,5 до 92,1, С – от 4,6 до 7,6, O – от 5,5 до 10,0. Поверхность микроспиралей иногда усеяна зёрнами ртутистого золота (до 7 мас. % Hg), беспримесного самородного золота (рис. 4 в, г), реже свинца, киновари

и касситерита. Особый интерес вызывают скопления в углублениях поверхности самородного вольфрама – кристаллов вольфрамиты (рис. 4, б). Специфической чертой

вольфрамсодержащих минералов является присутствие в них примеси Re. По концентрации железа и марганца вольфрамиты относятся к фербериту [5].

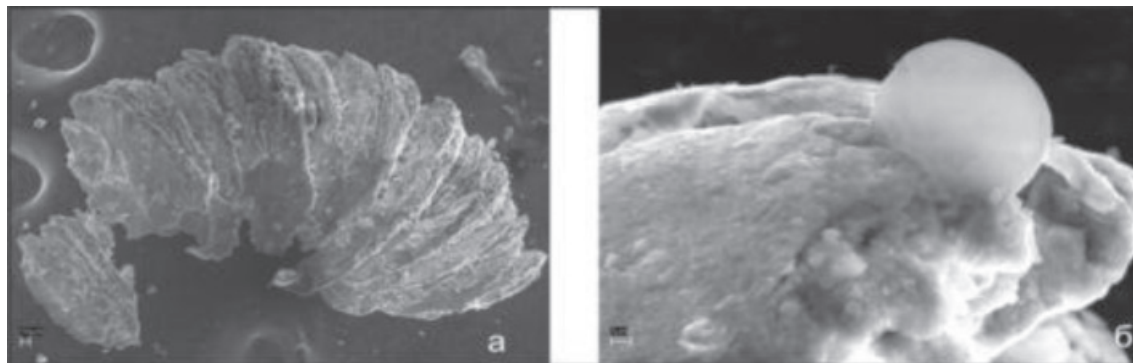


Рис. 3. Фрагмент чашуйки самородного цинка (а) со сфероидом углеродистого состава на поверхности (б)

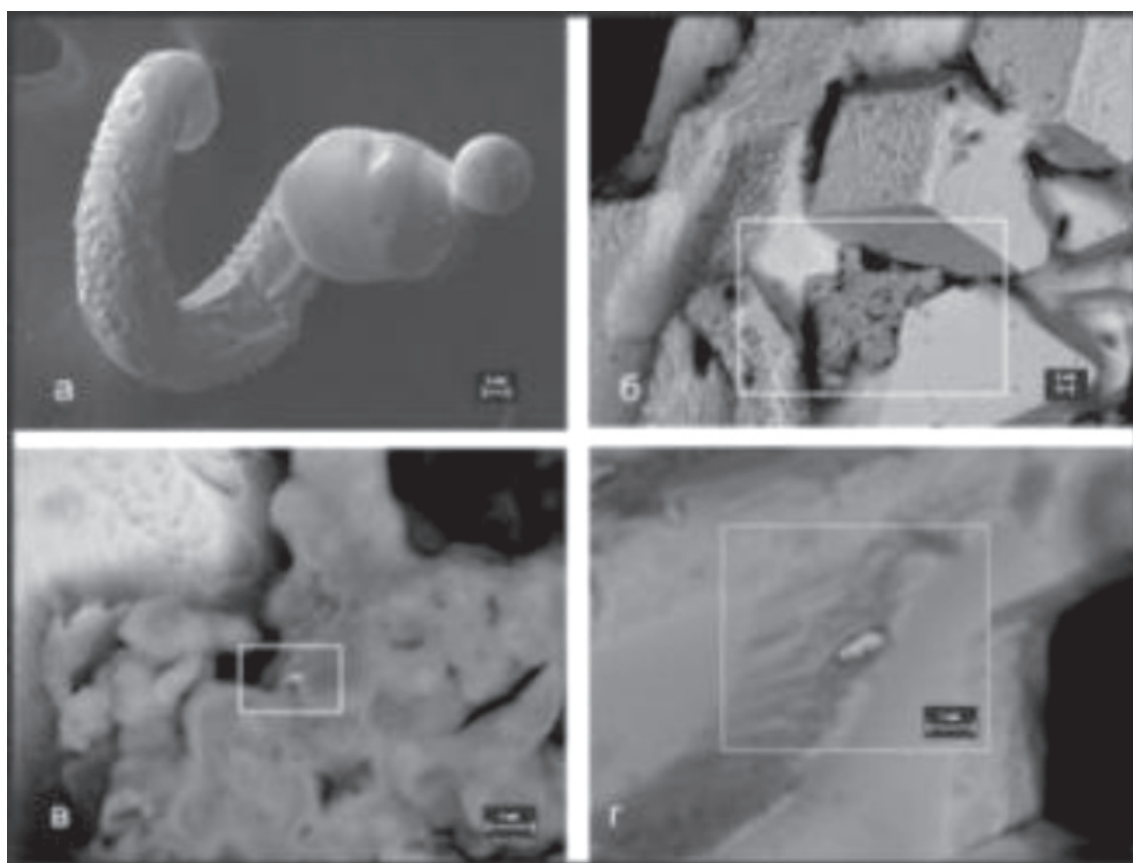


Рис. 4. Микроспираль самородного вольфрама (а) с включениями вольфрамиты (б), золота (в) и аурамальгамы (г)

Присутствие углерода в изученной рудообразующей системе подтверждено также наличием микрокристаллов карбида

кремния, железа и вольфрама [12]. Карбиды железа (когениит) чаще всего наблюдаются в тесном срастании с пиритом. В них

содержание углерода варьируется от 40 до 70 мас.%, и часто отмечаются примеси Si, Al в количествах до 3–4 мас.%. Карбид кремния (муассанит) наблюдается в виде мелких уплощенных кристаллов размером первые десятые доли миллиметра. По данным рентгеноспектрального микроанализа, в нем установлена примесь Fe (до 4 мас.%). Карбид вольфрама встречается редко, он образует небольшие угловатые зерна темно-серого цвета (рис. 5 а, б) и имеет следующий состав (мас.%): C – 36,1, W – 75,9 [5].

Сопоставляя результаты исследований по морфологии выделения амальгам золота, самородных металлов и их карбидов; по преобладанию округлых сфероидальных микрокристаллических агрегатов; по присутствию рудных фаз и углерода, можно предположить, что обогащение изученных углеродистых толщ рудными компонентами и кристаллизация минералов происходила в результате конденсации высокотемпературных углеродизированных металлоносных флюидов.

На это указывает сфероидальная форма, характерная для фуллеренов углерода и металлофуллеренов, которые образуются при агрегации замкнутых молекул, где все атомы находятся на сфероидальной поверхности [2]. Кроме этого, металлофуллерены образуются при температурах выше 500–600° и обладают высокой химической и термической стабильностью в восстановительной среде. Обычно их формирование происходит в неравновесных условиях при газотранспортных реакциях. Основными формами рудных выделений являются наноразмерные фазы, последующее агрегирование которых формирует разнообразные минеральные ансамбли. Образование квазикристаллических фаз обусловлено высоко-градиентными по температуре процессами, протекающими при гетерогенных реакциях «газ – твердое» [4]. По мнению большинства исследователей [4, 3, 9, 12] формирование углеродистых толщ приходит в результате поступления углерода в составе газового флюида.

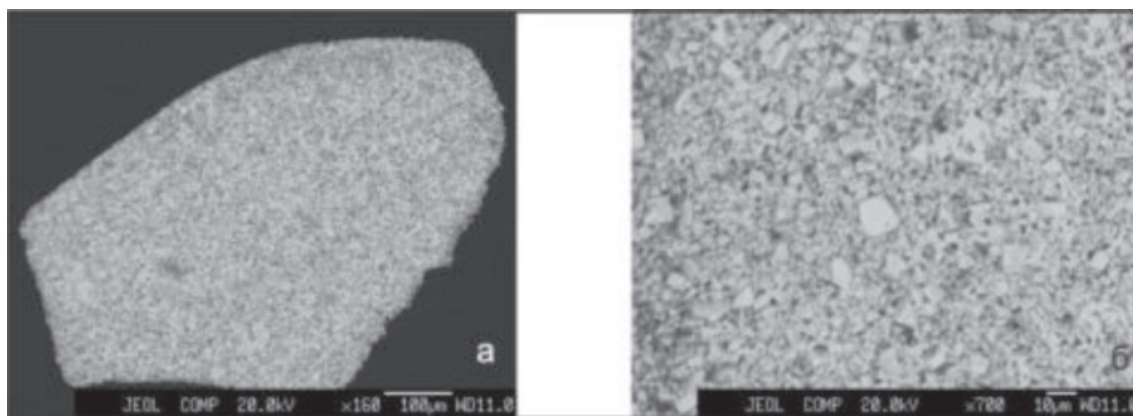


Рис. 5. Внутренняя структура карбида вольфрама (а) и его увеличенный фрагмент (б). Изображение в обратно отраженных электронах

Проблема эндогенной углеродизации и связанной с ней минерализации самородных металлов активно обсуждается и в литературе [4]. Эти процессы широко проявлены в северной части Ханкайского террейна [11]. Рассмотренные нами выделения ртутистого золота, киновари, углерода, самородных металлов, их карбидов дают возможность предполагать, что в формировании углеродистых толщ Фадеевского узла существенную роль играли углеводородные восстановленные флюиды глубинного происхождения, что характерно для тектонических процессов, проходящих на границе Лаоелин-Гродекоского

и Ханкайского массивов (террейнов). Обнаружение в составе углеродистых толщ Фадеевского узла комплекса минералов золото-платиноидно-киноварной ассоциации требует переоценки рудоносности узла и проведения дополнительных поисково-оценочных работ.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 12-05-31235.*

#### Список литературы

1. Васильев В.И. Минералогия ртути. Ч.1 Самородные металлы и их твердые растворы, амальгамы, арсениды, антимониды, теллуриды, селениды. – Новосибирск: Изд-во: СО РАН «Гео», 2004. – 150 с.

2. Винокуров С.Ф., Новиков Ю.Н., Усатов А.В. Фуллерены в геохимии эндогенных процессов // Геохимия. – 1997. – № 9. – С. 937–944.
3. Галимов Э.М., Миронов А.Г., Жмодик С.М. Природа углеродизации высокоуглеродистых пород Восточного Саяна // Геохимия. – 2000. – № 4. – С. 355–360.
4. Дистлер В.В., Юдовская М.А., Диков Ю.П. и др. // Материалы годичной сессии МО РМО. – М., 2007. – С. 145–150.
5. Медведев Е.И. Самородные металлы в углеродсодержащих породах Фадеевского рудно-россыпного узла // Молодой ученый. – 2012. – Т. 1. – № 11 (46). – С. 134–137.
6. Молчанов В.П., Моисеенков В.Г., Хомич В.Г. Минералы благородных металлов россыпей Фадеевского узла (Приморье) как индикаторы формационной принадлежности коренных источников // ДАН. – 2005. – Т. 402. – № 5. – С. 661–664.
7. Наноминералогия. Ультра и микродисперсное состояние минерального вещества Под ред. Н.П.Юшкина, А.М. Асхабова, В.И. Ракина. – СПб.: Наука. 2005. – 581 с.
8. Озерова Н.А. Ртуть и эндогенное рудообразование. – М.: Наука, 1986. – 155 с.
9. Рябчиков И.Д., Новгородова М.И. Восстановленные флюиды в гидротермальном рудообразовании // Докл. РАН. – 1981. – Т. 258. – № 6. – С. 1453–1456.
10. Ханчук А.И., Голозубов В.В., Бялобжевский С.Г. // Геодинамика, магматизм и металлогения Востока России. – Владивосток: Дальнаука, 2007. – Т. 1. – С. 93–225.
11. Ханчук А.И., Плюснина Л.П., Молчанов В.П., и др. // Тихоокеанская геология. – 2007. – № 1. – С. 70–80.
12. Shi, N.C., Bai, W.J., and Li, G.W. (2005) Crystal chemistry of metallic carbides in the depth of Earth. *Earth Science Frontiers*, 12, 29–35.
2. Vinokurov S.F., Novikov Yu.N., Usatov A.V. *Geochem. Int.* 35, 822 (1997) [*Geokhimiya* 35, 937(1997)].
3. Galimov E.M., Mironov A.G., Zhmodik S.N., *Geochem. Int.* 38, 317 (2000) [*Geokhimiya* 38, 355 (2000)].
4. Distler V.V., Yudovskaya M.A., Dikov Yu.P., et al., in *Materials of the Annual Meeting of the Russian Mineralogical Society (Moscow, 2007)*, pp. 145–150.
5. Medvede E.I. Native metals in carbonaceous rocks Fadeevskogo ore-placer node *Journal of Young scientist*, 2012, Vol.1, no. 11(46), pp. 134.
6. Molchanov V.P., Moiseenko V.G., and Khomich V.G., *Dokl. Earth Sci.* 403 (5), 661–664 (2005) [*Dokl. Akad. Nauk* 402 (5), 661–664 (2005)].
7. *Nanomineralogy. Ultra and Microdisperse State of Mineral Matter*, Ed. by N.P. Yushkin, A.M. Askhabov, V.I. Rakin (Nauka, St. Petersburg, 2005).
8. Ozerova N.A., *Mercury and Endogenous Ore Formation (Nauka, Moscow, 1986)*.
- Ryabchikov I. D., Novgorodova M. I., *Dokl. Akad. Nauk* 258, 1453 (1981).
9. Rjabchikov I.D., Novgorodova M.I. *Vosstanovlennyye fljuidy v gidrotermal'nom rudoobrazovanii* // *Dokl. RAN*. 1981. T. 258. no. 6. pp. 1453–1456.
10. *Khanchuk A.I., Golozubov V.V., Byalobzheskii S.G. V kn.: Geodinamika, magmatizm i metallogeniya Vostoka Rossii. Vladivostok: Dal'nauka, 2007. T. 1. pp. 93–225.*
11. *Khanchuk A.I., Plyusnina L.P., Molchanov V.P., Medvedev E.I., Pacif. Geol.*, no. 1, 35 (2007) [*Tikhookean. Geol.*, no. 1, 70 (2007)].
12. Shi, N.C., Bai, W.J., and Li, G.W. (2005) *Crystal chemistry of metallic carbides in the depth of Earth. Earth Science Frontiers*, 12, 29–35

**References**

1. Vasilyev V.I. *Mineralogy mercury. P.1 Native metals and their solid solutions, amalgamidy, arsenides, antimonides, tellurides, selenides.* (Novosibirsk: SB RAS «Geo». 2004.) [in Russian].

**Рецензенты:**

Кемкин И.В., д.г.-м.н., профессор, зав. лаб., ДВГИ ДВО РАН, г. Владивосток;  
 Гвоздев В.И., д.г.-м.н., зав.лаб., ДВГИ ДВО РАН, г. Владивосток.  
 Работа поступила в редакцию 19.12.2013.