

П.П.САФРОНОВ, Г.В.БОТРИЯКОВ

Серебряный самородок из золотоносной россыпи как носитель информации о коренном источнике

Изучен химический состав самородка серебра и минералов-включений в нем. Установлена полиминеральная сереброносная ассоциация, представленная самородным серебром, пруститом, полибазитом, пирсеитом, акантитом, Ag-содержащими теннантит-тетраэдритом и галенитом. Выявлены признаки перегруппировки вещества, связанной с воздействием кислотных растворов на завершающих стадиях минералообразования. Обосновывается вывод о формировании самородков серебра в результате регенерации первичной серебряной минерализации.

A silver nugget from gold-bearing placer as a lode information source. P.P.SAFRONOV (Far Eastern Geological Institute, FEB RAS, Vladivostok), G.V.BOTRYAKOV (Amur Integrated Research Institute, FEB RAS, Blagoveshchensk).

The chemical composition of a silver nugget and its minerals-inclusions has been studied. A polymineral silver-bearing association represented by native silver, proustite, polybasite, pearceite, and acanthite as well as Ag-bearing tennantite-tetrahedrite and galena has been recognized. Evidence of the matter regrouping occurring under action of acid solutions at the final mineral formation stages has been revealed. It has been concluded that silver nuggets form as a result of regeneration of the primary silver mineralization.

К самородкам обычно относят сравнительно крупные природные обособления одного из самородных металлов (золота, серебра, платины и др.) или их сплавов. Масса отдельных самородков может составлять десятки и сотни граммов, а иногда – единицы, десятки и даже сотни килограммов. Самородки золота и платиноидов массой в несколько десятков килограммов и более, как и алмазы, получают собственные названия (например, золотой самородок «Приятный незнакомец» массой 70,9 кг из Австралии). Крупные образования самородного серебра в природе – весьма редкое явление, хотя единичные находки не только крупных, но и гигантских самородков и даже целых серебряных глыб известны со времен средневековья [1, 2, 8, 12]. Например, самородок, найденный в 1867 г. в Конгсберге, достигал 500 кг [2]. Недавно в прессе появилось сообщение о находке относительно крупного серебряного самородка массой 496,47 г, длиной 30 см в одном из рудников горно-металлургического комплекса «Дальполиметалл» в Приморье (Комсомольская правда. 2003. 22 авг.).

САФРОНОВ Петр Петрович – кандидат физико-математических наук (Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, Владивосток), БОТРИЯКОВ Геннадий Викторович – кандидат геолого-минералогических наук (Миасс).

В литературе практически нет свидетельств изучения внутреннего строения и состава самородков серебра. Детально изучались в основном зерна размером < 1 мм, реже 1–3 мм, для крупных самородков в лучшем случае идентифицировались только внешние формы (морфология). Чтобы заглянуть внутрь самородка, требовалось его распилить, т. е. нарушить целостность, и тогда он терял свою уникальность. Между тем самородки могут нести в себе ценнейшую информацию о коренном источнике, несопоставимую с ценностью самого объекта исследования как источника благородного металла. Самородок в силу своих размеров мог запечатлеть в себе существенно больше «событий», связанных с процессами образования рудоносной системы, чем мелкие обособления. Особую значимость изучение серебряных самородков из россыпей приобретает в тех случаях, когда коренное месторождение в районе россыпи еще не найдено или изучение его затруднено.

Авторами исследовался самородок серебра из золотоносной россыпи р. Хорогочи-2 и ее правого притока кл. Зброшеный (Становой хребет, Амурская область). В этой россыпи, по свидетельству геологов, изучавших район, старатели находили крупные самородки: было добыто более 11 кг серебра при массе самородков до 1 кг. В районе кл. Зброшеный также обнаружены коренные проявления серебра в низкотемпературных диафоритах березит-лиственитового состава [5, 3], которые приурочены к зоне Кутыканского разлома на контакте Хорогочинского базитового массива с кристаллосланцами пуриканской свиты. Это многочисленные кварц-карбонатные и карбонатные жилы, прожилки и гнезда с сульфидной минерализацией и самородным серебром. Однако они пока недостаточно изучены, поэтому постановка данной работы актуальна.

Изученный самородок представляет собой комковидное образование размером в поперечнике около 2 см (рис. 1) с неровной, ямчато-шероховатой поверхностью. Поверхность самородка отпрепарирована контактом с вмещающей породой, что является одним из свидетельств его гидротермального образования. В то же время под электронным микроскопом микроморфология его поверхности проявляет шагреньевый характер, что указывает на следы незначительного растворения. Это позволяет заключить, что самородок серебра попал в россыпь из разрушенной в условиях выветривания гидротермальной жилы. Поскольку он почти не окатан, можно полагать, что он был незначительно удален от коренного источника.

Наблюдения фазовой неоднородности и количественные определения состава обнаруженных в самородке минеральных фаз-включений производились на сканирующем электронном микроскопе JSM-35C с микрозондовой приставкой SDS в АмурКНИИ ДВО РАН, а также на микроанализаторе JXA-5A в ДВГИ ДВО РАН. В шашку монтировались поперечные плоскости распила, что позволило получить информацию о неоднородностях внутренних частей самородка. Микроанализ минералов проводился по стандартным методикам.

Внутри самородка выявлены включения, относящиеся к сульфидам, блеклым рудам и силикатам: серебросодержащий галенит PbS , акантит Ag_2S , пирсеит $Ag_{16}As_2S_{11}$, полибазит $Ag_{16}Sb_2S_{11}$, сурьмянистый прустит $Ag_3(As,Sb)S_3$, серебросодержащий теннантит-тетраэдрит $(Cu,Ag)_{10}(Zn,Fe)_2(Sb,As)_4S_{13}$, а также гидрослюда-сметтит. В одной части самородка обнаружен сросток пирсеита с теннантит-тетраэдритом, в другой – скопления зерен прустита, окруженные оторочкой гидрослюда-сметтита, при этом в одном месте между скоплениями прустита и наружной поверхностью самородка наблюдается канал в виде трещинки. В обеих частях самородка встречаются многочисленные выделения галенита.

Пирсеит и *Ag-содержащий теннантит-тетраэдрит* образуют тесное срастание размером примерно 50 мкм × 300 мкм (рис. 2). К границе двух минералов приурочены выделения галенита (10 мкм и меньше). Состав пирсеита (см. таблицу) характеризуется примесью меди, сурьмы и цинка. Повышено содержание серебра (80,94 мас. %*). Блеклая руда (Ag-содержащий теннантит-тетраэдрит) содержит до 18,7 % Ag, почти до 29 % Cu и примерно равные концентрации (по 11 %) мышьяка и сурьмы. Примечательно, что в него входит существенное количество Zn и значительно меньше Fe (5,9 % против 0,9 % соответственно). Пирсеит по сравнению с Ag-теннантит-тетраэдритом содержит несоизмеримо меньшее количество основных примесей Cu, Zn, Sb, а Fe в нем вообще отсутствует. По всей видимости, этот минерал отлагался после блеклой руды, обрстая ноздреватые кристаллы последней, т. е. сульфосоли и блеклая руда принадлежат разным парагенезисам.

Состав сульфосолей и блеклой руды в самородке серебра из золотоносной россыпи р. Хорогчи-2 (мас. %)

Минерал	№ обр.	Ag	Cu	Zn	Fe	Sb	As	S	Сумма
Пирсеит	1	80,94	3,10	0,09	0	0,66	5,07	11,97	101,85
Полибазит	2	73,97	0,31	0	0	11,61	0	14,89	100,78
Сурьмянистый прустит	3	56,88	Не опр.	3,78	0,72	7,97	8,77	18,96	97,08
	4	55,80	Не опр.	4,38	0,67	8,45	8,76	20,63	98,69
	5	55,73	Не опр.	4,57	0,75	7,89	8,58	20,71	98,23
Ag-содержащий теннантит-тетраэдрит	6	18,72	28,98	5,93	0,92	11,31	11,18	22,83	99,81
	7	18,45	28,76	5,91	0,92	11,19	11,13	22,44	98,82

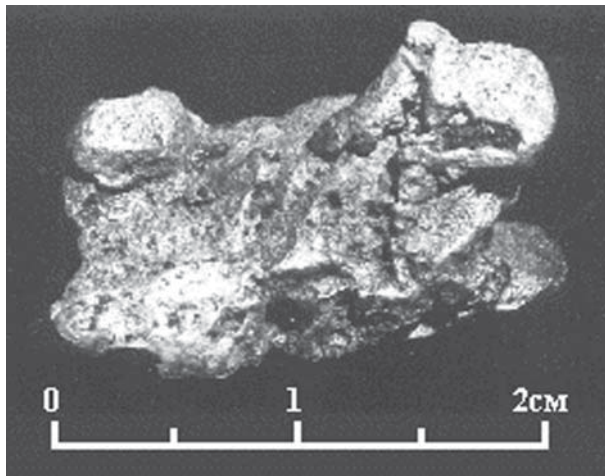
Примечание. Рентгеновский микроанализ проводился по аналитическим линиям $AgL_{\alpha 1}$, CuK_{α} , ZnK_{α} , FeK_{α} , $SbL_{\alpha 1}$, AsK_{α} , SK_{α} . В качестве стандартов использовались для определения Ag, Cu и Fe – химически чистые металлы, для Zn – синтетический ZnSe, для определения Sb и S в сульфосолях и блеклой руде – Sb_2S_3 , для As – синтетический GaAs. Режим анализа: ускоряющее напряжение 25 кВ, ток зонда 5 нА. Элементы Au, Se, Te, Bi в указанных минералах не обнаружены.

Ассоциация прустит-полибазит-акантит-гидролюда-сметтит. Прустит образует в самородке вблизи поверхности скопления ксеноморфных зерен размером от 50 до 600 мкм (рис. 3). Зерна обрамлены оторочкой гидрослюдисто-сметтитового состава толщиной от нескольких единиц до десятков микрон и более, а в некоторых местах она переходит в сплошные агрегаты. В одном зерне прустита есть участок с сильно трещиноватым полибазитом, образовавшимся, вероятно, в результате метасоматоза.

Состав прустита (см. таблицу) примечателен существенной примесью Sb (до 8,45 %), хотя, как отмечают А.Н.Некрасова с соавторами [7], для прустита это обычно не характерно. В нашем случае повышенное содержание Sb согласуется со значительной концентрацией этого элемента в серебряносодержащем теннантит-тетраэдрите, т. е. связано со спецификой состава исходного раствора. В прустите, как и в Ag-содержащем теннантит-тетраэдрите, значительна примесь Zn (до 4,57 %) и Fe (до 0,75 %), хотя их несколько меньше, чем в блеклой руде.

Состав полибазита (см. таблицу, № 2) характеризуется довольно высокой чистотой. Из примесей отмечается только Cu.

*Далее в статье везде % = мас. %.



Состав силикатной оторочки (SiO_2 – 44,26 %, TiO_2 – 0,46, Al_2O_3 – 27,75, FeO – 17,27, MnO – 0,09, MgO – 2,74, CaO – 0,28, Na_2O – 0,19, K_2O – 1,23, Cr_2O_3 – 0,20, H_2O^+ – 5,63 %), видимо, представляет смесь нескольких минералов группы гидрослюда–сметит.

При большем увеличении в кристаллах (зернах) прустита выявляется высокосеребристая фаза, создающая витиеватый, «паутинообразный» рисунок (рис. 4), напоминающий мозаичное строение многих как природных, так и искусственных сплавов. Прожилки этой фазы располагаются вдоль границ кристаллитов и блоков, из которых состоят кристаллы прустита. Мощность прожилков, как правило, не превышает 1–2 мкм, поэтому проанализировать их не удалось, однако при скани-

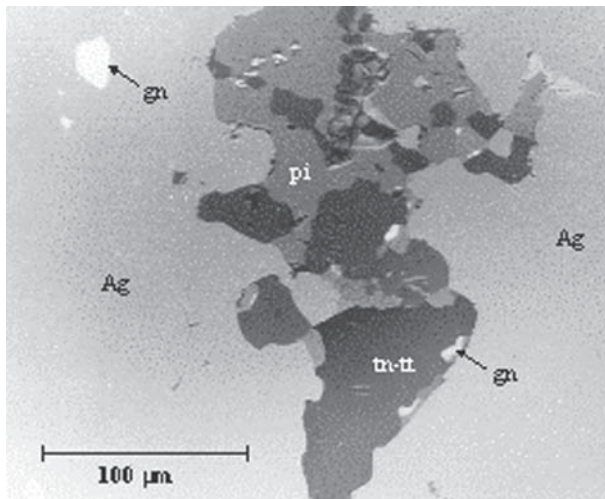


Рис. 1. Исследованный самородок серебра из золотоносной россыпи Верхнего Приамурья

Рис. 2. Сrostок пирсита с Ag-содержащим теннантит-тетраэдритом: tn-tt – Ag-содержащий теннантит-тетраэдрит (темные, почти черные участки); pi – пирсеит (серые участки); gn – галенит (белые участки); Ag – самородное серебро (светло-серое поле матрицы)

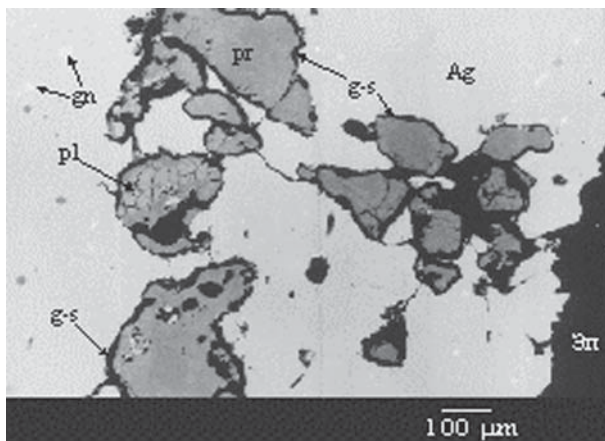


Рис. 3. Включения сурьмянистого прустита, обрaмленные оторочкой из гидрослюда–сметита: pr – прустит (темно-серого оттенка), pl – полибазит (серого оттенка участок в прустите), g-s – гидрослюда–сметит (черное вокруг кристаллов прустита и между ними), Ag – самородное серебро (светло-серое поле матрицы), gn – вкрапления галенита (белые участки), Эп – эпоксидная смола в шашке-обойме (черное поле в правой части рисунка)

ровании зонда поперек прожилков отмечаются повышение содержания серебра и понижение содержания серы (рис. 4). По-видимому, состав этих прожилков отвечает акантиту.

Серебросодержащий галенит в самородке образует многочисленные самостоятельные выделения размером от 1 до 30 мкм (рис. 5). Самые мелкие из них (<10 мкм) имеют изометричную или близкую к ней форму. Остальные – от неправильных, вытянутых, до прямоугольных и шестигранных, несимметричных и симметричных форм. Плотность этих обособлений в различных участках аншлифа разная. Местами встречаются только единичные зерна. Кроме того, единичные мелкие выделения галенита наблюдаются, как уже отмечалось, в сростке сульфосоли и блеклой руды на границе их раздела (рис. 2). В проанализированных зернах галенита

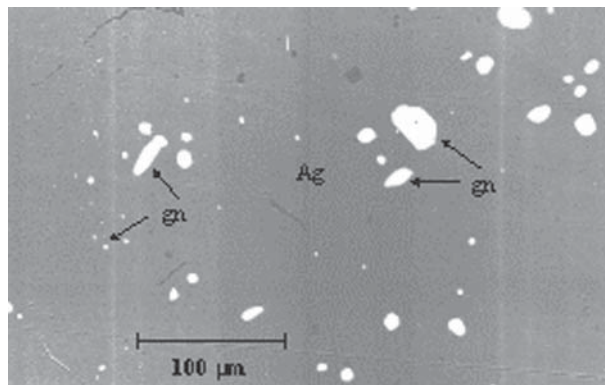
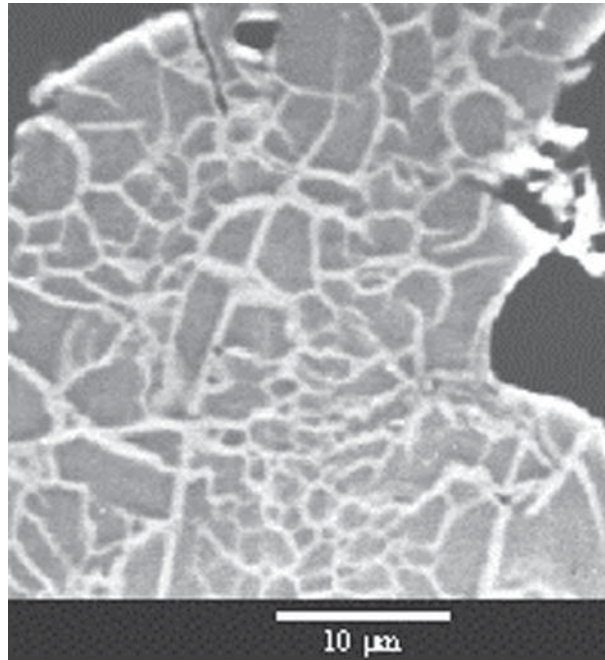
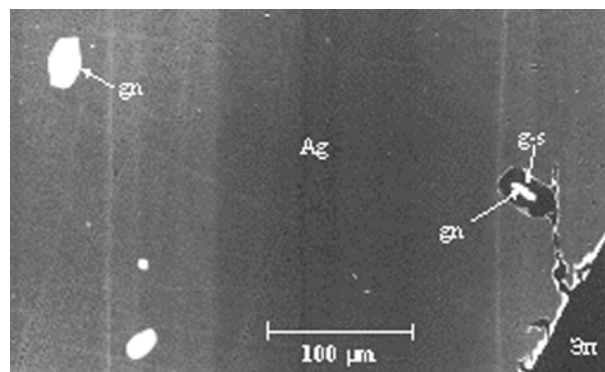


Рис. 4. Фрагмент участка одного из кристаллов прустита при повышенном увеличении: светлые прожилки – предположительно акантит, серая матрица – сурьмянистый прустит

Рис. 5. Включения галенита в самородке серебра: gn – галенит (белые зерна), Ag – самородное серебро (светло-серая матрица)

Рис. 6. Пример частичного растворения галенита через канал сообщения с внешней средой: gn – галенит (белые кристаллики), g-s – закристаллизовавшиеся вокруг кристаллика галенита гидрослюда-сметит (черное), Ag – самородное серебро (светло-серая матрица), Эп – эпоксидная смола в шашке-обойме



(анализировалось более десятка зерен) зафиксировано серебро (0,14–0,16 %). Наличие примеси серебра может служить индикаторным признаком на сереброносность гидротермальных жил. В генетическом плане галенит по отношению к серебру может быть разного происхождения. Среди его обособлений есть индивиды как первичного, более раннего генезиса – они обладают более выраженными кристаллическими формами, так и выделения, отложившиеся одновременно с самородным серебром (сингенетичные), – они преимущественно мелкие, округлые, часто в виде еле заметных вкраплений.

Следует отметить, что один кристалл галенита, оказавшийся в интерстициальном углублении серебряного самородка, испытал на завершающем этапе минералообразующего процесса значительное растворение (рис. 6). Остался только реликт, соответствующий его центральной части и сохраняющий морфологический рисунок первоначального кристалла. Вокруг него, так же как и вокруг кристаллов прустита, образовалась оторочка из минералов группы гидрослюда–сметит.

Самородное серебро. Химический состав самородного серебра укладывается в диапазон концентраций 97,0–99,5 % Ag, но в основной массе точек фиксируется 99 % и выше. Другие элементы, включая и Au, в пределах чувствительности микроанализатора в самородном серебре не обнаружены.

Таким образом, строение и химический состав серебряного самородка, минералов-включений в нем и особенности их взаимоотношений несут на себе отпечатки событий, имевших место в период формирования серебряной минерализации.

Беспримесный состав самородного серебра, а также присутствие в нем мелких включений первичных образований сульфида, в частности галенита, позволяют отнести этот благородный минерал к регенерированному типу. Из этого следует, что сереброносная рудообразующая система на каком-то этапе претерпела воздействие наложенных процессов, вызвавших растворение первичных серебряных и серебросодержащих минералов с выносом Pb, Cu, Zn, Fe, Sb, As и S и образованием чистого серебра. На настоящий момент имеется немало примеров существования в месторождениях, особенно в северо-восточном регионе страны, регенерированного серебра [4, 9]. Кроме того, экспериментально доказана возможность растворения минералов серебра и его переотложения на природных образцах (в частности на галените) при определенных физико-химических параметрах раствора [11].

Для ориентировочной оценки интервала температур образования серебряной минерализации можно использовать экспериментальные диаграммы температура – фугитивность серы, в частности для системы Au-Ag-Sb-S [6]. На диаграмме для этой системы есть поля устойчивости для полибазита и пираргирита. В нашем случае представителем ассоциации является не пираргирит, а сурьмянистый прустит. Поскольку они представляют изоморфный ряд Ag_3SbS_3 – Ag_3AsS_3 , можно с какой-то долей погрешности перенести экспериментальные данные на природную систему. Из диаграммы следует, что температурный диапазон кристаллизации пираргирита (а значит, и сурьмянистого прустита) 175–210 °С, а полибазита – 100–150 °С. Следовательно, температура образования сульфосолей примерно 210–100 °С. Следует учесть и то, что блеклая руда, как минерал, имеющий многокомпонентный состав, по-видимому, является самым ранним образованием. Поэтому температурный интервал может расширяться в сторону повышения температуры. Кроме того, нужно иметь в виду, что в этой минеральной ассоциации обнаружены признаки термического метаморфизма и высокотемпературного (или среднетемпературного) выщелачивания, обусловленного новым импульсом нагретых растворов. Как указывает Г.Шнейдерхен [12], температура такого процесса может достигать 280 °С. Данные по другим месторождениям, где отмечается регенерация серебра, показывают, что

подъем температуры в рудообразующей системе доходил до 500 °С [4]. Учитывая все вышеизложенное, можно заключить, что температурный интервал формирования изучаемой серебряной минерализации по крайней мере не меньше 300–100 °С. Однако для более точного определения температурных режимов минералообразования (а также окислительно-восстановительных и кислотно-щелочных параметров растворов) требуется постановка иных исследований, в частности изучение газо-жидких включений в разнотемпературных генерациях кварца из коренных источников.

Итак, с большой долей вероятности можно утверждать, что исследованный самородок серебра образовался в результате растворения ранних серебряных и серебродержащих минералов с выносом «инородных» компонентов и концентрированием серебра в крупные обособления.

Таким образом, тщательное изучение даже одного самородка позволяет не только очертить характер собственно серебряной минерализации коренного источника, но и пролить свет на его происхождение.

Авторы признательны академику В.Г.Моисеенко за содействие в проведении данного исследования и С.А.Щеке за полезное участие в обсуждении статьи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Агрикола Г. О месторождениях и рудниках в старое и новое время. М.: Недра, 1972. 79 с.
2. Вернадский В.И. Опыт описательной минералогии (1912–1922 гг.). Т. 1. Самородные элементы // Избр. соч. Т. 2. М.: Изд-во АН СССР, 1955. 615 с.
3. Мельников В.Д. Аномалии золотоносности Верхнего Приамурья: Дис. ... д-ра геол.-минер. наук. Благовещенск, 1995. 252 с.
4. Минералогия и генетические особенности месторождений золота и серебра. Магадан: СВКНИИ ДВО РАН, 1996. 132 с.
5. Моисеенко В.Г., Мельников В.Д., Мельникова О.И. Сереброрудные формации Становой плутоно-метаморфической области // *Метаморфогенное рудообразование*. Ч. 1. Киев: ИГФМ АН УССР, 1990. С. 168–169.
6. Некрасов И.Я., Конюшок А.А. Фазовые соотношения в системе Au-Ag-Sb-S // *Докл. АН СССР*. 1985. Т. 285, № 2. С. 442–446.
7. Некрасова А.Н., Берман Ю.С., Крылова В.В., Сандомирская С.М. Особенности состава сульфоселенидов серебра из близповерхностных месторождений // *Тр. ЦНИГРИ*. 1979. Вып. 149. С. 10–17.
8. Новгородова М.И. Самородные металлы в гидротермальных рудах. М.: Наука, 1983. 286 с.
9. Савва Н.Е. Принципы эволюционной систематики минералов серебра. Магадан: СВНЦ ДВО РАН, 1995. 49 с.
10. Сахарова М.С., Посухова Т.В., Артеменко О.В. Типоморфизм самородного серебра // *Минералог. журн.* 1983. Т. 5, № 3. С. 3–13.
11. Шило Н.А., Сахарова М.С., Кривицкая Н.Н., Ряховская С.К., Брызгалов И.А. Минералогия и генетические особенности золото-серебряного оруденения северо-западной части Тихоокеанского обрамления. М.: Наука, 1992. 256 с.
12. Шнейдерхен Г. Рудные месторождения. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. 501 с.