

УДК 549.5.02;549.27.28.

## ОСОБЕННОСТИ НАХОЖДЕНИЯ И РАСПРЕДЕЛЕНИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В РУДАХ И В ЗОНЕ ОКИСЛЕНИЯ ОНЕЖСКИХ УРАН-ВАНАДИЕВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ЮЖНОЙ КАРЕЛИИ

А.А. Черников

*Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана, Москва, mineral@fmm.ru, cher@fmm.ru*

В.Т. Дубинчук, Д.О. Ожогин, Н.И. Чистякова

*Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья, Москва, vims@df.ru*

Крупные по запасам ванадия и, вероятно, благородных металлов (Pd, Au, Ag, Pt), комплексные уран-ванадиевые руды онежских месторождений с Mo, Cu, Bi, Pb и другими химическими элементами ограничены приповерхностной и глубинной пластовой зонами окисления. Кроме того, на месторождениях проявлена трещинная, глубинная зона окисления и гидротермальные роскоэлит-хромселадонит-доломитовые прожилки. В указанных прожилках установлены наибольшие (значительно превышающие 10 г/т) содержания благородных металлов. Благороднометалльные минералы представлены самородным золотом, селенидами, реже селенид-сульфидами, теллуридами или образуют сложные соединения с висмутом, свинцом и другими элементами. В зонах окисления, с наибольшими содержаниями благородных металлов, наблюдаются переотложенные присыпки самородной меди, аурикуприда, самородной платины, фрудита, изоферроплатины; новой природной фазы — палладиевого аналога аурикуприда, фазы AuO(OH). Выделения Au из приповерхностной зоны окисления с низким содержанием благородных металлов (ниже 10 г/т) имеют форму тонкодисперсных сгустков, размером 0.1 мкм и менее. В верхней части глубинной зоны окисления Au образует веретенообразные частицы, размером 2–3 мкм, подвергшиеся разрушению. Около средней части глубинной зоны окисления кристаллы золота рассеяны в лейстах самородной меди, размер лейст достигает десятков микрометров. Полученные результаты подтверждают ранее высказанное предположение о возможности увеличения до крупных запасов благородных металлов, в первую очередь около разведанных уран-ванадиевых месторождений.

В статье 4 таблицы, 6 рисунков, список литературы из 16 названий.

Онежские уран-ванадиевые месторождения с благородными металлами (Pd, Pt, Au, Ag), молибденом, медью, висмутом и др. являются крупными рудными объектами по запасам ванадия и, возможно, сопутствующих элементов, в частности благородных металлов. Последнее положение обосновано ранее проведенными исследованиями, установившими значительные концентрации Pd, Pt, Au и Ag за пределами разведанных уран-ванадиевых руд (Черников, 1997; Черников и др., 2000; Черников, 2001).

Месторождения Средняя Падма, Царевское, Космозеро и др. развиты в рифтогенной Онежской впадине, расположенной в юго-восточной части Балтийского щита, на контакте их с серовато-красно-бурными (гематитизированными) доломитами (Pr<sub>1</sub>) (Билибина и др., 1991; Лаверов и др., 1992; Мельников и др., 1992, 1993, 1995; Леденева, Пакульнис, 1997) древней глубинной пластовой зоны окисления (Полужтков и др., 1998; Черников и др., 2000; Черников, 2001).

Уран-ванадиевые руды Онежских месторождений представлены различными минеральными типами, образующими достаточно четкую минералого-геохимическую зональность. По периферии рудных залежей в наибольшем удалении от границы с глубинной

зоной окисления развиты низкотемпературные натриевые метасоматиты (альбититы), на внутреннюю часть которых наложена собственно рудная уран-ванадиевая ассоциация с медно-молибденовыми сульфидами. За медно-молибденовым уран-ванадиевым орудением следует зона богатых ванадиевых хромселадонит-роскоэлитовых слюд, сменяемая рядовыми уран-ванадиевыми рудами с участками богатого уранового и благородно-металльного оруденения. Уран-ванадиевые руды далее ограничены гематитизированными доломитами. Зональное расположение определенных минеральных ассоциаций отчетливо устанавливается практически на всех месторождениях района. Довольно отчетливо фиксируется также пересечение всех вышеперечисленных минеральных ассоциаций кальцитовыми и гематитовыми прожилками и просечками, обязанными проявлению глубинной трещинной зоны окисления. Они секут рудные тела и гематитизированные доломиты. Тем не менее, гидратированные урановые оксиды, как это видно на рисунке 1, наблюдаются во всех минеральных ассоциациях. И только граница глубинной пластовой зоны окисления (рис. 2) является четко проявленным окислительно-восстановительным барьером, играющим главную роль в форми-

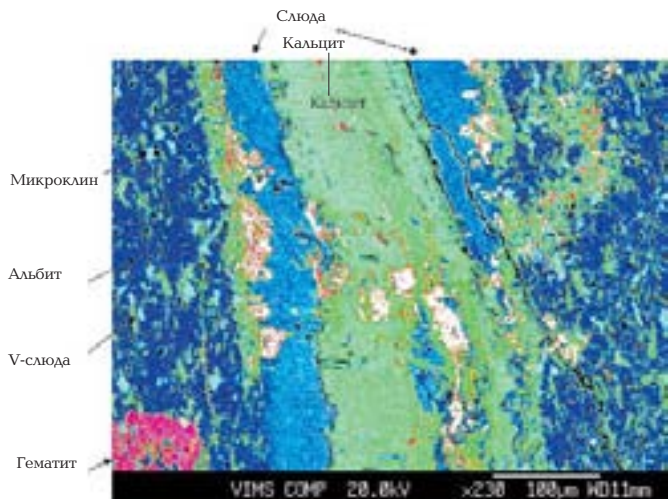
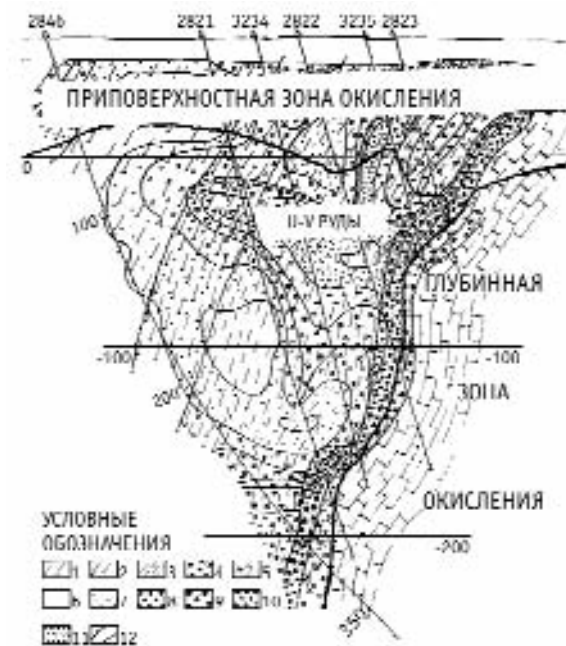


Рис. 1. Альбитизированная порода с наложенной уран-ванадиевой минерализацией; кальцитовыми, слюдистыми и гематитовыми прожилками и выделениями; и гидротированные оксиды урана (светло-серые выделения на рисунке).

Рис. 2. Положение приповерхностной и глубинной зон окисления относительно уран-ванадиевых руд на месторождении Средняя Падма. Геология по Полуэжкову и др. (1998).

1. Пестроцветные глинисто-карбонатные сланцы. 2. Глинисто-карбонатные сланцы зеленовато-серых тонов. 3. Шунгитсодержащие глинистые сланцы с прослоями доломитов. 4. Полевошпат-кварцевые алевролиты и алевро-сланцы. 5. Доломиты. 6. Моренные отложения. 7. Начальная степень метасоматического изменения пород. 8. Внешняя зона изменения пород. 9. Промежуточная зона метасоматических изменений пород. 10. Внутренняя зона. 11. Участки интенсивного брекчирования руд. 12. Границы: а) литологических разностей; б) метасоматических зон.



ровании комплексных руд. Около поверхности до глубины 30 м (реже 150 м) на всех месторождениях развита приповерхностная, современная зона окисления (рис. 2), в которой широко распространены бурые и темно-бурые оксиды железа и марганца, ограничивающие уран-ванадиевые руды сверху.

Доломиты вблизи контакта с серо-цветными породами и прожилки гематита обогащены переотложенными минералами благородных металлов, иногда урана и ванадия, природу выделения которых обычными минералогическими методами выявить не удалось. Поэтому для выявления ультрамикроскопических центров концентрации благородных металлов, их состава, строения и формы выделения был применен комплекс высокоразрешающих методов: растровая электронная микроскопия с рентгеновским спектрометром, просвечивающая электронная микроскопия с микродифракционным анализом, а также микрозондовый анализ.

Благородные металлы в рудах месторождений онежского типа распределены неравномерно. Наибольшее содержание их отмечается в роскоэлит-хромселадонит-доломитовых прожилках, которые секут уран-ванадиевые руды месторождений района. Они, по представлениям большинства исследователей, относятся к гидротермальным минеральным образованиям. В таком прожилке месторождения Средняя Падма, наиболее крупном рудном объекте района, впервые обнаружены новые минералы палладия и платины — падмаит  $PdBiSe$ , судовиковит  $PtSe_2$  (Полеховский и др., 1991; 1997) и малышевит  $PdBiCuS_3$  (Черников и др., 2006). В прожилке, помимо минералов, входящих в его название, широко распространен также клаусталит  $PbSe$ , фрудит  $PdBi_2$ , самородное золото и висмут. Реже отмечаются мончеит  $PtTe_2$ , соболевскит  $PdBi$ , инсизваит  $Pt(Bi,Sb)_2$ , богдановичит  $AgBiSe_2$ , полярит  $Pd_2PbBi$ , парагуанахуатит  $Bi_2Se_2S$  и др. Как видно, минералы благородных металлов являются селенидами, реже селенид-сульфидами, теллуридами, висмутидами или образуют сложные соединения с висмутом, свинцом и др. Например, помимо

Таблица 1. Состав фрудита и его переходной разности к урванцевиту, мас. %

NN	Pd	Bi	Pb	Se	Pt	Σ	Формула
1	20.6	78.9	2.4	0.2	—	102.1	Pd(Bi,Pb) <sub>2</sub>
2	18.0	70.8	9.3	1.6	—	101.3	Pd(Bi,Pb) <sub>2</sub>
3	17.6	66.8	11.8	2.8	1.5	100.5	Pd(Bi,Pb) <sub>2</sub>
4	21.8	78.2	—	0.2	—	100.2	PdBi <sub>2</sub>

Таблица 2. Содержание благородных металлов в исследуемых образцах, в г/т

Хим.	87.7м.	87.7м.	153 м.	153м.	166.5 м
Эл./гл. залег	1 опр.	2 опр.	1опр.	2опр.	
Pt	0.3	0.22	0.4	0.27	0.24
Pd	0.2	3.35	0.9	0.56	9.87
Au	9.3	0.28	—	0.25	0.2
Ag	0.2	0.2	—	1.0	0.49

собственно фрудита нами установлены переходные разности минерала близкие к урванцевиту Pd(Bi,Pb)<sub>2</sub> (табл. 1).

Установлено также, что минералы благородных металлов находятся в ассоциации с оксидами (настуран и гидратированный настуран) и силикатами урана типа коффинита, ванадиевыми слюдами, а также сложными селенидами свинца, меди, висмута и др.

В приповерхностной и глубинной зоне окисления месторождения Средняя Падма в ассоциации с дисперсным гематитом доломитов (или в доломите) постоянно отмечаются углеродистые образования, на которых (или возле них) наблюдаются переотложенные присыпки меди, часто золотосодержащей, аурикуприда, самородного золота, платины, фрудита, изоферроплатины, интерметаллического соединения CuZn, интерметаллидов группы Fe и новой природной фазы Cu<sub>3</sub>Pd — палладиевого аналога аурикуприда (Черников и др., 2005). Размер нанокристаллов этих фаз колеблется от 1 — 5 нм до 300 — 500 нм.

В гематитизированном доломите встречается также зерно с диффузными отражениями фазы AuO(OH). Это вторая находка в природе, первая была обнаружена в корах выветривания Южного Урала (Новгородова и др., 1995). Все отмеченные минеральные фазы обнаружены при изучении проб с содержанием суммы благородных металлов 10 г/т и выше. Однако, в большей части приповерхностной и глубинной зонах окисления в доломитах содержание суммы благородных металлов колеблется от ~10 г/т до десятых долей грамма на тонну.

Исследование форм нахождения благородных металлов с таким их содержанием впервые проведено для образцов месторождения Царевское (Дубинчук и др., 2007), отобраным из доломитов приповерхностной зоны окисления на глубине 87.7 м от поверхности и из доломитов глубинной зоны окисления на 153 и 166.5 м от поверхности. Изучение образцов из приповерхностной зоны окисления традиционными минералогическими методами показало, что доломиты интенсивно окварцованы, лимонитизированы и пропитаны оксидами марганца. Доломиты глубинной зоны окисления гематитизированы, окварцованы, содержат самородную медь, апатит, реже ванадиевую слюду. Содержание благородных металлов, определенное химическими и спектральными методами, как это уже отмечалось (Дубинчук и др., 2007), колеблется от десятых долей грамма на тонну до 9.87 г/т (табл. 2). Микронзондовым исследованием с помощью растрового электронного микроскопа полированных шлифов и образцов доломитов с таким содержанием благородных металлов каких-либо обособлений благородных металлов выявлено не было. Поэтому было предпринято изучение этих образцов на просвечивающем электронном микроскопе с экстракцией фаз и с последующей идентификацией их с помощью микронзондового и микрофракционного анализов.

На глубине 87.7 м были выявлены обособления самородного золота из приповерхностной зоны окисления. Они имеют форму квадратных или неправильных, иногда овальных тонкодисперсных сгустков (рис. 3а). Частицы, извлеченные на реплику, имеют как кольцевые, так и точечные монокристалльные микрофракционные картины, характерные для Au (рис. 3б).

В кварце из доломитов, отобранных на глубине 153 м, микронзондовым методом выявлены многочисленные включения апатита, единичные выделения самородной меди и сфалерита. Повышенных содержаний благородных металлов в образце и в названных минералах не обнаружено; при пороге чувствительности: Ag — 0.02; Au — 0.06; Pd — 0.06 и Pt — 0.01 мас. %. Изучение образцов в просвечивающем электронном микроскопе позволило обнаружить веретенообразные частицы самородного золота, часть которых подверглась природному выщелачиванию и разрушению (рис. 4а). Продукты разрушения, извлечшие на реплику, дают кольцевую микрофракционную картину металлического золота (рис. 4б).

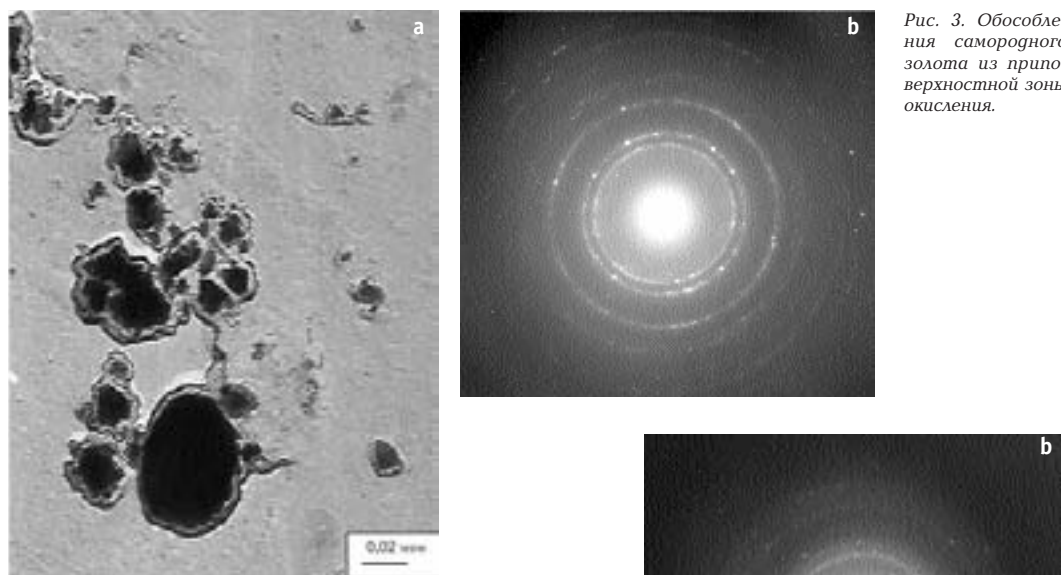


Рис. 3. Обособления самородного золота из приповерхностной зоны окисления.

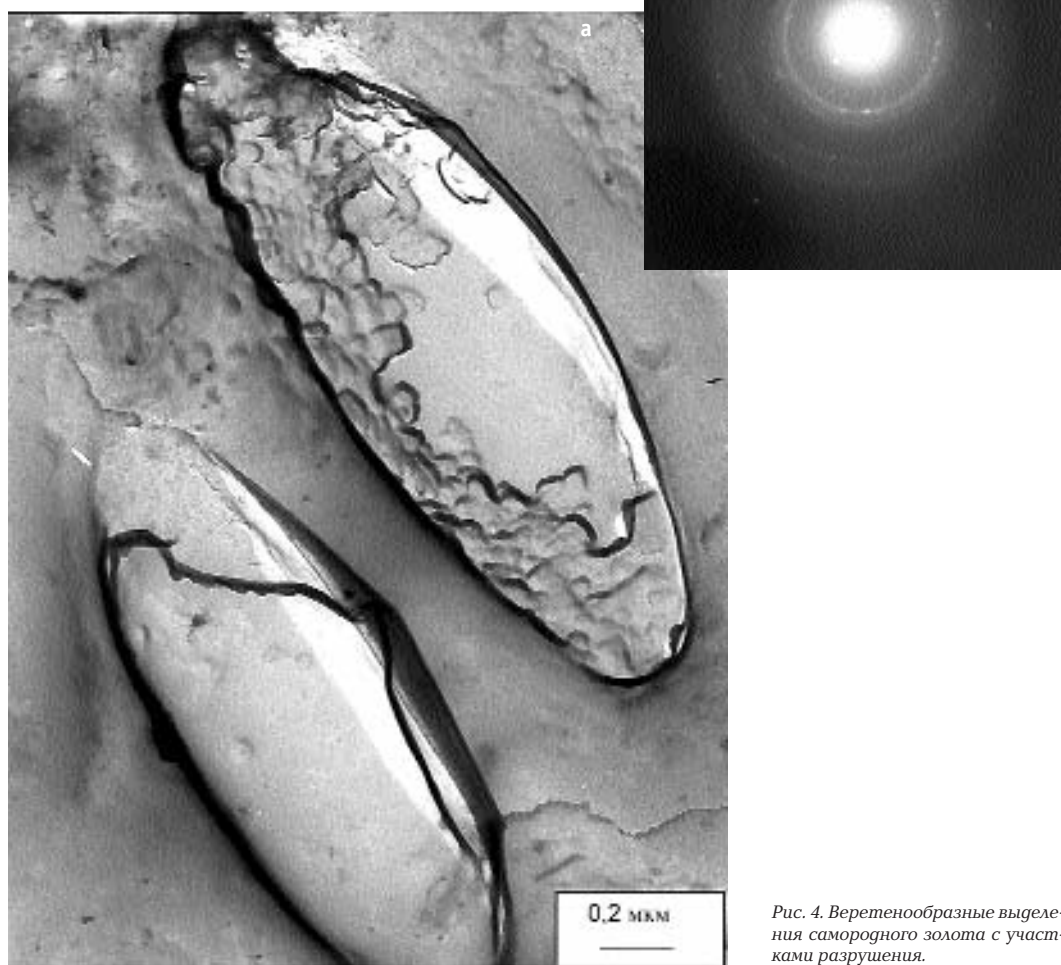


Рис. 4. Веретенообразные выделения самородного золота с участками разрушения.

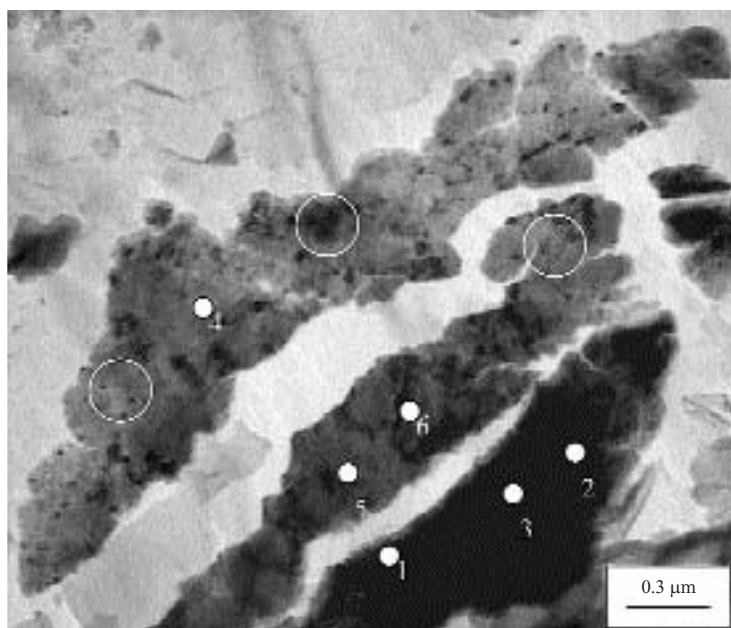


Рис. 5. Лейсты золотосодержащей самородной меди. В прозрачной для электронов лейсте выделения самородного золота имеют темный цвет.

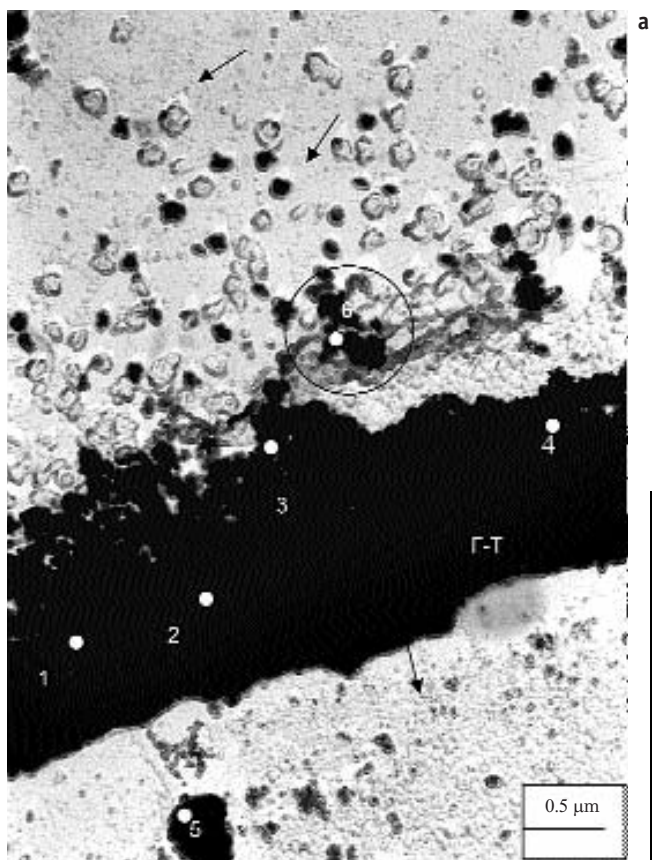
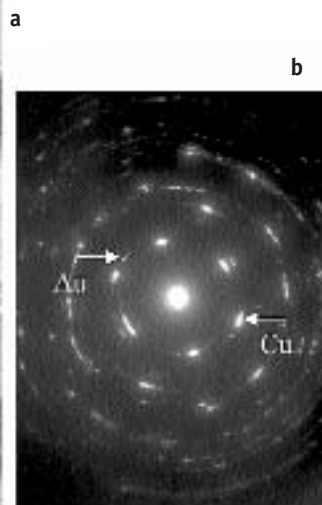


Рис. 6. Кристаллы палладийсодержащей самородной платины около выделений и микропрожилка гидрогематита (Г-Т = черный), содержащих платину.

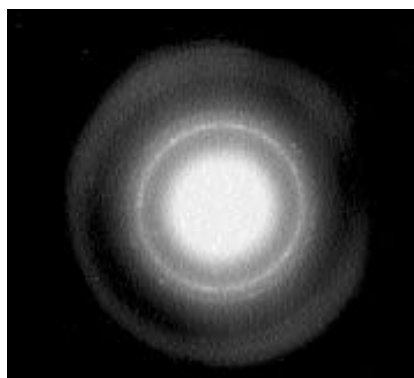


Таблица 3. Состав отдельных участков лейсты самородной меди, мас. %

№№	Ca	Ag	Ni	Co	Cu	Au	Σ
1	0.00	8.59	0.00	7.11	84.30	0.00	100.00
2	12.48	12.36	0.48	0.00	47.28	27.41	100.01
3	12.48	12.35	0.48	0.00	47.28	27.41	100.00
4	14.17	12.52	1.07	0.00	44.87	27.37	100.00
5	13.17	12.34	0.81	0.00	46.33	27.34	99.99
6	10.51	12.17	0.01	0.00	50.05	27.26	100.00

Таблица 4. Состав самородной платины, мас. %

№№	Si	Ca	Fe	Co	Ni	Pt	Pd	Σ
1	2.89	0.11	13.72	1.19	1.22	46.58	30.21	95.92
2	1.75	0.14	10.17	1.44	1.84	54.45	24.17	93.96
3	1.11	1.45	6.18	1.55	1.97	60.74	22.81	95.81
4	1.27	2.00	1.75	1.58	0.00	58.41	16.00	81.01
5	0.22	2.15	1.26	1.21	2.17	65.48	27.70	100.19
6	0.97	2.29	0.54	1.51	1.98	65.62	27.01	99.92

В образцах с глубины 166.5 м (ближе к средней части глубинной зоны окисления) встречены различной величины, но не менее первых десятков нанометров, обособления самородной меди, в том числе и пленочные лейстообразные ее выделения, и отдельные кристаллы золота, разбросанные в лейстах (рис. 5а). В лейсте, прозрачной для электронов, кристаллы золота имеют темный цвет. Результаты исследования участков лейсты на просвечивающем электронном микроскопе с микрозондовой приставкой (белые точки) приведены в таблице 3. Только в точке № 1 самородная медь не содержит золота. В ней обнаружено > 8% серебра и около 7% кобальта. В остальных точках отмечается более 27% золота и 12% серебра.

Микродифракционное исследование (круги на рис. 5а) прозрачной лейсты позволило установить, что она имеет поликристаллическое строение. На микродифракционных картинах (рис. 5б) помимо четких отражений самородной меди присутствуют слабые отражения самородного золота. Ориентировка кристаллов золота в лейсте совпадает с медью:  $(111)_{Cu}$  параллельно направлению  $(111)_{Au}$ . Обнаружены также единичные дисперсные обособления самородной платины, дающей отчетливую микродифракционную картину (рис. 6б). При этом на рисунке 6а выше прожилка гидрогематита частицы самородной платины имеют больший размер (доли мкм) в сравнении с частицами (сотые доли мкм), расположенными ниже прожилка. Анализы по точкам, показанным на рисунке 6а, приведены в таблице 4.

Концентрация Pt изменяется от ~ 46.6 до ~65.6%, Pd — от 16.0 до 30.2% и Fe — от 13.7 до 0.54%. Хотя отсутствует прямая зависимость между содержанием платиноидов и железа; в точках, характеризующихся самыми низкими величинами железа (в точке 6 — чуть выше 0.5 %), наблюдаются самые высокие концентрации платиноидов.

Как показано в таблице 2, благородные металлы в пробах распределены крайне неравномерно, и Pd содержится в более высоких концентрациях по сравнению с Pt, например, тем не менее, его самостоятельных минеральных обособлений не встречено. Ранее (Черников и др., 2005) были выявлены нанокристаллы палладиевого аналога аурикуприда, обросшего со всех сторон гематитом. Возможно, именно такие образования палладия характерны для изученных образцов.

В целом, применение комплекса современных высокоразрешающих методов исследования вещества позволило выявить минералогическую особенность различных генетических образований: гидротермальных жил, приповерхностной и глубинной зоны окисления комплексных месторождений. Установлено, что в гидротермальных роскоэлит-хромселадонит-доломитовых прожилках минералы благородных металлов представлены селенидами, селенид-сульфидами и сложными соединениями с висмутом, теллуrom, свинцом и др. В отличие от гидротермальных прожилков, в приповерхностной и глубинной зонах окисления широко распространены присыпки самородной меди, золота, платины с палладием, нанокристаллы аурикуприда, фазы  $AuO(OH)$ , новой природной фазы — палладиевого аналога аурикуприда, интерметаллических соединений  $CuZn$  и др., которые обычно отмечаются на углеродистых образованиях. Выделения Au из приповерхностной зоны окисления (над пластовой глубинной зоной окисления) с низким содержанием благородных металлов (ниже 10 г/т) имеют форму квадратных или неправильных и овальных тонкодисперсных сгустков, только размером 0.1 мкм и менее. В верхней части глубинной зоны окисления Au образует веретенообразные частицы, размером 2–3 мкм, подвергшиеся разрушению. Ближе к средней части глубинной зоны окисления кристаллы золота рассеяны в прозрачных для электронов лейстах самородной меди, размером уже до десятков микрометров. При этом лейсты обладают поликристаллическим строением, где ориентировка кристаллов золота параллельна кристаллам меди.

В этой части глубинной зоны окисления установлены так же обособления самородной платины, содержащей палладий. Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что процессы выщелачивания и перераспределения благородных металлов в зоне окисления с суммарным содержанием благородных металлов ниже 10 г/т уменьшаются с глубиной. В то же время размер зерен самородных металлов в этом направлении увеличивается, что дает основание полагать о наличии больших концентраций благородных металлов на глубине. Последний вывод является дополнительным фактом, как и ранее приводимые данные (Черников и др., 2005), в пользу уже высказанного предположения о возможности увеличения до крупных запасов благородных металлов, в первую очередь около разведенных уран-ванадиевых месторождений.

## Литература

- Билибина Т.В., Мельников Е.К., Савицкий А.В. О новом типе месторождений комплексных руд в Южной Карелии // Геология рудных м-ний. **1991**. Т. 33. № 6. С. 3–13.
- Дубинчук В. Т., Черников А.А., Ожогин Д.О., Анашкина Н.А. Исследование форм нахождения платины и золота в рудах месторождения Царевское // VIII Международная конференция «Новые идеи в науках о Земле». Доклады. М.: **2007**. Т.3. С. 111–112.
- Лаверов Н.П., Величкин В.И., Шумилин М.И. Урановые месторождения стран дружества: Основные промышленно-генетические типы и их размещение // Геология рудных м-ний. **1992**. Т. 34. № 2. С. 3–18.
- Леденева Н.В., Пакульнис Г.В. Минералогия и условия образования уран-ванадиевых месторождений Онежской впадины (Россия) // Геология рудных м-ний. **1997**. Т. 39. № 3. С. 258–268.
- Мельников Е.К., Петров Ю.В., Савицкий А.В. Новый район с месторождениями богатых комплексных руд в Южной Карелии // Разведка и охр. недр. **1992**. № 5. С. 15–19.
- Мельников Е.К., Петров Ю.В. и др. Онежский рудный район с уран-золото-платинометалло-ванадиевыми месторождениями // Разведка и охр. недр. **1993**. № 8. С. 31–36.
- Мельников Е.К., Шумилин М.В. О возможной модели образования уран-ванадиевых месторождений с благородными металлами в Онежском районе (Карелия) // Геол. и разведка. **1995**. № 6. С. 31–37.
- Новгородова М.И., Трубкин Н.В., Генералов М.Е. Новое золото в корах выветривания Южного Урала // Докл. РАН. **1995**. Т.344. №4. С.525–529.
- Полеховский Ю.С., Волошин А.В., Тарасова И.П. и др. Падмаит PdBiSe – новый селенид палладия и висмута из метасоматитов Южной Карелии // ЗВМО. **1991**. №3. С. 86–88.
- Полеховский Ю.С., Тарасова И.П., Нестеров А.Р. и др. Судовиковит . PtSe<sub>2</sub> – новый селенид платины из метасоматитов Южной Карелии // ДАН. **1997**. Т. 354. №1. С. 82–85.
- Полуэктов В.В., Черников А.А., Рыжов Б.И. Особенности формирования крупных комплексных месторождений Онежского прогиба Балтийского щита // Крупные и уникальные месторождения редких и благородных металлов. СПб: Санкт-Петербургский горный институт им. Г.В. Плеханова. **1998**. С. 240–246.
- Черников А.А. Соотношение процессов коры выветривания и гипогенных факторов при формировании комплексных (V, Pd, Pt, Au, U) месторождений онежского типа // Главные геологические и коммерческие типы месторождений кор выветривания и россыпей, технологическая оценка и разведка. М.: ИГЕМ РАН, **1997**. С. 117.
- Черников А.А., Хитров В.Г., Белоусов Г.Е. Роль углеродистого вещества в формировании крупных полигенных комплексных месторождений онежского типа // Углеродсодержащие формации в геологической истории. Петрозаводск: КНЦ РАН. **2000**. С. 194–199.
- Черников А.А. Соотношение процессов коры выветривания и гипогенных факторов при формировании комплексных месторождений онежского типа // Глубинный гипергенез, минерало- и рудообразование. М.: Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН. **2001**. С. 48–60.
- Черников А.А., Дубинчук В.Т., Чистякова Н.И., Наумова И.С., Зайцев В.С. Новые данные о ванадиевом гематите, микро- и нанокристаллах ассоциирующих с ним минералов благородных металлов, меди, цинка и железа // Новые данные о минералах. **2005**. Вып. 40. С. 65–71.
- Черников А.А., Чистякова Н.И., Дубинчук В. Г. и др. Малышевит PdBiCuS<sub>3</sub> – новый минерал из месторождения Средняя Падма в Южной Карелии // Новые данные о минералах. **2006**. Вып. 41. С. 14–17.