

СОСТАВ И ГЕНЕЗИС АКЦЕССОРНОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ В МАРГАНЦЕВО-СИЛИКАТНЫХ ПОРОДАХ ТРИАСОВОЙ КРЕМНЕВОЙ ФОРМАЦИИ СИХОТЭ-АЛИНЯ

В.Т. Казаченко, Е.В. Перевозникова

*Дальневосточный геологический институт ДВО РАН,
690022, Владивосток, просп. 100-летия Владивостока, 159, Россия*

Марганцево-силикатные породы вместе с силикатно-магнетитовыми рудами и яшмами (поздний анизий—ладин) образуют линзообразные или пластовые тела в триасовой кремневой формации Сихотэ-Алиня. Нижняя часть формации (олнек—ранний анизий) обогащена глинистым и органическим веществом.

Соединения Ni и Co, так же как и другие рудные минералы в марганцево-силикатных породах Сихотэ-Алиня, относятся к двум генетическим группам, включающим минералы валентных и предельно восстановленных форм Ni, Co и других металлов соответственно.

Минералы валентных форм Ni, Co (сульфоантимониды, сульфоарсениды, сульфиды, антимониды, арсениды, теллуриды и силикаты) и других металлов (галенит, сфалерит, халькопирит, арсенопирит, вольфрамит, шеелит, молибденит, касситерит, станнын, киноварь, антимонит, буланжерит, джемсонит, бурнонит, леллингит, висмутин, блеклая руда, алтаит, самородные Sb и Bi и др.) образовались при метаморфизме за счет вещества протолитов в тех же условиях, что и породообразующие минералы.

Присутствие в марганцево-силикатных породах минеральных форм предельно восстановленных Ni и Co (маухерита, самородного Ni, фосфида Ni, хромидов Ni и Co, а также неупорядоченных твердых растворов и интерметаллических соединений Ni с Cu, Zn, Sn и Pb) и других металлов (самородных Pb, Zn, Fe, Sn, Se, Au, Pt, «медистого золота» и интерметаллидов Cu, Sn, Pb, Sb, Al и Zn) обусловлено влиянием органического вещества подстилающих их углеродистых силицитов. Оно связано с удалением при метаморфизме из углеродистых пород вследствие их нагревания наиболее летучих компонентов, в первую очередь, слабосвязанной воды и углеродородов и возникновению, таким образом, некоторого объема обогащенного металлами флюида с высоко- и ультравосстановительными способностями, мигрировавшего по трещинам в другие породы.

Марганцево-силикатные породы являются продуктами контактового метаморфизма кремнисто-родохрозитовых пород, образовавшихся при диагенезе обогащенных оксидами Mn и органическим веществом биогенных кремнистых илов. В формировании металлоносных осадков определяющую роль играли процессы размыва (в конце среднего триаса—позднем триасе) коры выветривания островов, сложенных габброидами калиновского, владими́ро-александровского и сергеевского комплексов. Марганцево-силикатные породы, расположенные в стратиграфической колонке над углеродистыми силицитами триасовой кремневой формации, обогащены (г/т) Au (до 35.38), Pt (11.27) и Pd (5.33). Они содержат минералы благородных металлов и широкий спектр самородных элементов и интерметаллидов.

Присутствие типоморфной для базитов и ультрабазитов Au-Pd-Pt-Ni-Co элементной ассоциации в триасовых протолитах марганцево-силикатных пород и углеродистых силицитов обусловлено, вероятно, сорбированием этих элементов гидроксидами Mn и Fe, а также органическим веществом в процессе экзогенного выветривания древних габброидов Сихотэ-Алиня.

Никель, кобальт, платиноиды, минералогия, марганцево-силикатные породы, углеродистые силициты, триас, Сихотэ-Алинь.

COMPOSITION AND GENESIS OF ACCESSORY MINERALIZATION IN MANGANESE SILICATE ROCKS OF THE TRIASSIC SIKHOTE-ALIN CHERT FORMATION

V.T. Kazachenko and E.V. Perevznikova

Manganese silicate rocks together with silicate–magnetite ores and jaspers (Late Anisian–Ladinian) form lenticular or tabular bodies in the Triassic Sikhote-Alin chert formation. The lower part of the formation (Olenekian–Early Anisian) is enriched in clayey and organic matter.

Nickel and cobalt compounds and other ore minerals in the Sikhote-Alin manganese silicate rocks belong to two genetic groups including minerals of the valence and ultimately reduced Ni, Co, and other metals.

Minerals of the valence species of Ni, Co (sulfoantimonides, sulfoarsenides, sulfides, antimonides, arsenides, tellurides, and silicates), and other metals (galena, sphalerite, chalcopyrite, arsenopyrite, wolframite, scheelite, molybdenite, cassiterite, stannite, cinnabar, stibnite, boulangerite, jamesonite, bournonite, löllengite, bismuthite, fahlore, altaite, native Sb and Bi, etc.) formed from the protolith material during metamorphism under the same conditions as the rock-forming minerals.

The presence of minerals of ultimately reduced Ni, Co (maucherite, native Ni, Ni phosphide, Ni and Co chromides, disordered solid solutions, and intermetallic compounds of Ni with Cu, Zn, Sn, and Pb), and other metals (native Pb, Zn, Fe, Sn, Se, Au, Pt, “cupriferous gold”, and intermetallic compounds of Cu, Sn, Pb, Sb, Al, and Zn) in the manganese silicate rocks is due to the influence of the organic matter of the underlying carbonaceous silicites. During metamorphism, the most volatile components (first of all, poorly bound water and hydrocarbons) were released from the heated carbonaceous rocks; as a result, a metal-enriched fluid with highly or ultra-highly reducing properties appeared, which migrated along fractures into other rocks.

The manganese silicate rocks are the products of contact metamorphism of siliceous rhodochrosite rocks formed through the diagenesis of biogenic siliceous muds enriched in Mn oxides and organic matter. Erosion of the weathering crust of islands composed of gabbroids of the Kalinovka, Vladimiro-Aleksandrovskoe, and Sergeevka complexes (in the late Middle Triassic–Late Triassic) played the leading role in the formation of metalliferous sediments. Manganese silicate rocks localized in the stratigraphic column above the carbonaceous silicites of the Triassic chert formation are enriched in Au (up to 35.38 ppm), Pt (11.27 ppm), and Pd (5.33 ppm). They contain noble-metal minerals and a wide spectrum of native elements and intermetallic compounds.

The presence of Au–Pd–Pt–Ni–Co association (typomorphic for basic and ultrabasic rocks) in the Triassic protoliths of the manganese silicate rocks and carbonaceous silicites is probably due to the sorption of these elements by Mn and Fe hydroxides and organic matter during the exogenous weathering of the ancient Sikhote-Alin gabbroids.

Nickel, cobalt, PGE, mineralogy, manganese silicate rocks, carbonaceous silicites, Triassic, Sikhote-Alin

ВВЕДЕНИЕ

Основной целью исследований являлось изучение минералогии и генетических особенностей Co–Ni минерализации в марганцево-силикатных породах Таухинского и Самаркинского террейнов.

Нижняя часть (оленок—ранний анизий) триасовой кремневой формации Сихотэ-Алиня (далее глинисто-кремнистая толща) обогащена глинистым и органическим веществом. Она сложена кремнистыми, глинисто-кремнистыми и кремнисто-глинистыми породами, содержит прослойки углеродистых силицитов [Волохин и др., 2003] и согласно перекрыта толщей (поздний анизий—норий) светло-серых плитчатых кремней (далее, кремневая толща). В Сихотэ-Алине известны лишь фрагменты формации в меланжевых комплексах юрской и раннемеловой аккреционных призм Самаркинского (и его аналога — Наданьхада-Бикинского) и Таухинского террейнов соответственно.

Марганцево-силикатные породы изучены на Широкопаднинской, Мокрушинской и Садовой площадях в Ольгинском и Дальнегорском (Таухинский террейн), а также Горной площади в Малиновском (Самаркинский террейн) рудных районах. Марганцево-силикатные породы и силикатно-магнетитовые руды слагают линзообразные и пластовые тела мощностью от нескольких десятков сантиметров до нескольких метров и протяженностью по простиранию десятки-первые сотни метров и на всех изученных площадях приурочены к нижней части кремневой толщи [Казаченко, Сапин, 1990; Казаченко, 2002; и др.]. Вместе с яшмами (поздний анизий—ладин) и стратифицированными силикатно-магнетитовыми рудами они образуют общую пачку (рис. 1) или фациально сменяют друг друга по простиранию. На поверхности выходы триасовых металлоносных осадков, группирующиеся в серии протяженных линейных зон, параллельных простиранию вмещающих пород, маркируют выходы смятого в складки марганценосного горизонта (рис. 2). Некоторые зоны прослежены по отдельным выходам на расстоянии до 4.3 км. Марганцево-силикатные породы встречаются только в контактовых ореолах гранитоидных интрузий Восточно-Сихотэ-Алиньского интрузивно-вулканогенного пояса в Таухинском террейне и хунгари-татибинского интрузивного комплекса в Самаркинского террейне, за пределами которых сменяются кремнисто-родохрозитовыми породами.

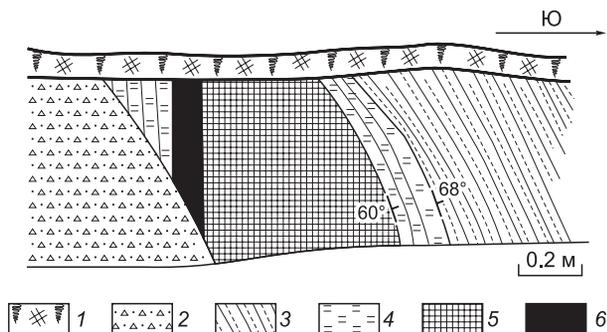


Рис. 1. Характер залегания и строение рудоносной пачки на Широкопаднинской площади Ольгинского района [Казаченко, Сапин, 1990] с дополнениями и изменениями.

1 — почвенно-растительный слой; 2 — делювий; 3 — кремнисто-глинистые породы; 4 — яшмы; 5 — марганцево-силикатные породы; 6 — силикатно-магнетитовые руды.

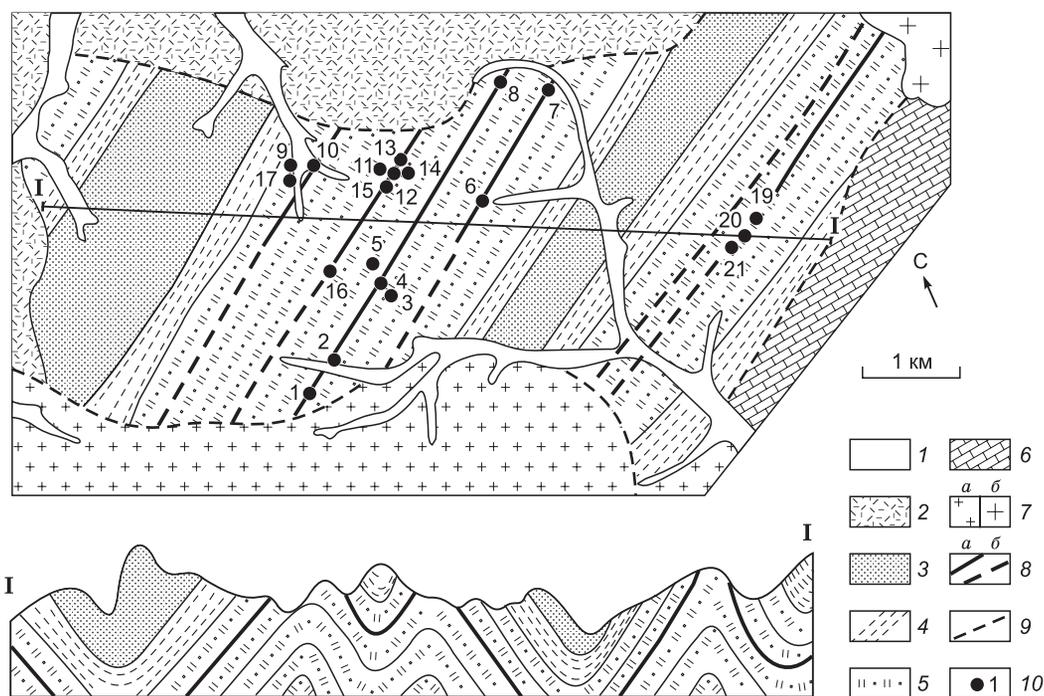


Рис. 2. Схема геологического строения Широкопаднинской площади [Казаченко, 2002] с изменениями и дополнениями.

1 — четвертичные отложения; 2 — вулканы Восточно-Сихотэ-Алинского вулканогенного пояса; 3 — песчаниковая толща (K_1 ?); 4 — пелит-алевролитовая толща с горизонтами туффитов, кремнистых пород и песчаников (J_{2-3}); 5 — глинисто-кремнистые отложения среднего—позднего триаса; 6 — карбон-пермские кремнисто-глинистые отложения и рифовые известняки; 7 — граниты Владимирского (а) и Широкопаднинского (б) массивов (поздний мел); 8 — рудоносная пачка (марганцево-силикатные породы, силикатно-магнетитовые руды, яшмы): а — установленное местоположение, б — предполагаемое; 9 — разрывные нарушения; 10 — установленные выходы марганцево-силикатных пород и номера рудопоявлений, характеристика которых приведена в работе [Казаченко, Сапин, 1990].

Марганцево-силикатные породы, обычно микрокристаллические, обладают массивной, полосчатой или пятнистой текстурой. Полосчатая текстура, выражающаяся в чередовании обогащенных пироксеноидами, кварцем, спессартином, полевыми шпатами, родохрозитом и другими минералами полос, связана с первичной слоистостью осадков. Марганцево-силикатные породы содержат (мас. %) 18.20—47.33 MnO, 32.30—67.56 SiO₂, а также до 4.30 Al₂O₃, 9.90 CaO, 4.56 MgO, 11.83 FeO, 7.15 Fe₂O₃, 1.45 (Na₂O + K₂O), 0.29 TiO₂ и 0.28 P₂O₅ [Перевозникова, 2010]. Особенностью марганцево-силикатных пород Самаркинского террейна по сравнению с породами Таухинского террейна являются меньшие содержания Ca и Fe и большие — щелочей. По результатам изучения ИСП МС методом, марганцево-силикатные породы обогащены Ba, REE, Ni, Co, Pb, Zn, Cu, As, Nb, Sb, Sn, Mo и другими элементами (табл. 1). По данным пробирного, ИСП МС и атомно-абсорбционного методов, марганцево-силикатные породы, расположенные в стратиграфической колонке над глинисто-кремнистой толщей, обогащены (г/т) Au (до 35.38), Pt (11.27) и Pd (5.33). Они содержат минералы благородных металлов и широкий спектр самородных элементов и интерметаллических соединений [Казаченко и др., 2008].

Марганцево-силикатные породы сложены родонитом, пироксмангитом, кварцем и спессартином. Реже встречаются тефроит, бустамит, манганактинолит, богатые Mn амфиболы куммингтонит-грюнеритового ряда, манганпиросмалит, пирофанит и манганаксинит. Характерно присутствие V-содержащих разновидностей спессартина и пирофанита, гиалофана, цельзиана и Ni-, и Ba-содержащего флогопита. Второстепенные, акцессорные и редкие минералы представлены магнетитом, титанитом, апатитом, монацитом, бадделейтом, торинитом, уранинитом, цирконом, алабандином, родохрозитом, баритом и др.

Марганцево-силикатные породы являются продуктами контактового метаморфизма кремнистородохрозитовых пород, образовавшихся при диагенезе обогащенных оксидами Mn и органическим веществом биогенных кремнистых илов [Перевозникова, 2010], прилегавших к островам акваторий. В формировании металлоносных осадков определяющую роль играли процессы размыва (в конце среднего триаса—позднем триасе) коры выветривания островов, сложенных габброидами калиновского,

владими́ро-але́ксандровского и сергеевского комплексов [Казаченко и др., 2015, 2016]. В Таухинском террейне контактовый метаморфизм кремней с дисперсным родохрозитом, связанный с гранитоидными массивами Восточно-Сихотэ-Алинского интрузивно-вулканогенного пояса, происходил в позднем мелу—палеогене. В Самаркинском террейне марганцево-силикатные породы образовались в раннемеловое время при формировании крупных гранитоидных тел хунгари-татибинского комплекса. Сложный минеральный состав марганцево-силикатных пород был обусловлен присутствием наряду с Mn, Si и Al разнообразных химических примесей в исходных отложениях (Mg, Ca, Fe, щелочей, Ti, Ba и др.), региональными вариациями химического состава осадков и снижением температуры минералообразования с удалением от контактов интрузий и по мере их остывания [Казаченко, 2002].

Таблица 1. Пределы и средние содержания (г/т) второстепенных элементов в метаморфизованных триасовых металлоносных осадках Сихотэ-Алиня

| Элемент | Площадь | | Силикатно-магнетитовые руды |
|------------|------------------------------|----------------------------|-----------------------------|
| | Горная | Широкопаднинская | |
| | Марганцево-силикатные породы | | |
| V | 6.88 – 131.79* 49.80** | 2.06 – 172.71 52.39 | 7.45 – 125.98 40.93 |
| Cr | 0.76 – 24.48 4.44 | 0.53 – 49.09 9.34 | 3.94 – 46.03 13.04 |
| Co | 8.50 – 109.76 55.98 | 2.01 – 221.27 57.31 | 3.82 – 45.85 20.13 |
| Ni | 13.65 – 442.95 127.21 | 3.19 – 421.32 92.06 | 8.94 – 349.18 76.87 |
| Cu | 0.00 – 110.62 9.42 | 0.00 – 588.21 88.00 | 0.80 – 350.88 107.61 |
| Zn | 0.00 – 0.3336 232.29 | 78.97 – 4628.26 1389.12 | 65.66 – 1103.21 483.90 |
| Ge | 0.64 – 9.99 3.71 | 1.53 – 5.32 2.73 | 0.87 – 4.79 2.78 |
| As | 1.97 – 242.57 31.79 | 2.35 – 402.11 62.65 | 3.40 – 86.33 22.26 |
| Nb | 0.08 – 2.36 0.88 | 0.08 – 15.27 2.45 | 0.21 – 13.06 3.42 |
| Mo | 0.60 – 53.77 10.34 | 0.28 – 9.67 4.98 | 0.17 – 5.84 1.05 |
| Cd | 0.01 – 4.85 0.32 | 0.00 – 20.98 3.47 | 0.00 – 1.01 0.29 |
| In | 0.00 – 0.64 0.05 | 0.03 – 21.74 1.67 | 0.07 – 4.04 1.03 |
| Sb | 0.00 – 23.64 4.47 | 1.92 – 35.84 7.55 | 1.89 – 16.68 7.67 |
| Ta | 0.00 – 1.02 0.10 | 0.00 – 1.74 0.24 | 0.04 – 1.50 0.36 |
| W | 0.30 – 21.84 2.22 | 0.03 – 44.87 9.42 | 1.25 – 39.35 12.72 |
| Hg | 0.00 – 1.82 0.17 | 0.00 – 5.77 1.02 | 0.03 – 4.91 1.60 |
| Tl | 0.02 – 0.15 0.08 | 0.00 – 0.32 0.08 | 0.01 – 3.00 0.29 |
| Pb | 0.99 – 160.54 7.81 | 6.28 – 11273.40 943.27 | 2.80 – 538.42 64.74 |
| Sn | 0.00 – 146.20 6.12 | 0.75 – 145.03 31.57 | 10.60 – 257.79 89.35 |
| Число проб | 31 | 18 | 12 |

* Предел.

** Среднее содержание.

МЕТОДИКА АНАЛИТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Образцы для изготовления шлифов и аншлифов и пробы для геохимических исследований (весом около 1.5 кг) отбирали штучным методом. Содержания второстепенных элементов (см. табл. 1) определяли в Хабаровском инновационно-аналитическом центре ИТИГ ДВО РАН методом масс-спектрометрии с индуктивносвязанной плазмой на спектрометре ICP-MS Elan DRC II PerkinElmer (США). Использовалось кислотное разложение проб в микроволновом поле.

Анализы минералов (в аншлифах) (табл. 2—7) выполнены в ДВГИ ДВО РАН, на микроанализаторе JXA8100 с тремя волновыми спектрометрами и энергодисперсионным спектрометром INCAx-sight при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе 1×10^{-8} А. Из-за малой размерности зерен рудных минералов результаты определения их состава нередко относятся к области, включающей другие (обычно силикатные) соединения. В таких случаях при расчете формул «прихваченные» содержания «чужеродных» элементов не принимались во внимание.

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

В марганцево-силикатных породах всех изученных площадей присутствует большая группа собственных минералов Ni и Co или содержащих эти элементы в виде существенной изоморфной примеси. Она включает самородные элементы и интерметаллические соединения, сульфоантимониды и сульфоарсениды, сульфиды, антимониды, арсениды и теллуриды, а также силикаты (табл. 8). Самородные элементы и интерметаллические соединения наиболее характерны для марганцево-силикатных пород Широкопаднинской и Горной площадей. К ним относятся самородные никель, Ni-содержащие медь и висмут, Co- или Ni-содержащий вольфрам (см. табл. 3, 4, 6), маухерит (см. табл. 6, 7), Ni-содержащие хромиды Fe (см. табл. 3) и Co, фосфид Ni (см. табл. 6), интерметаллиды Ni, Cu, Zn и Sn (см. табл. 3, 6, 7). Самородный никель с примесью Co и, возможно, Fe и вольфрам (с Co или Co и Ni) в виде зерен диаметром первые микрометры встречаются в обосо-

Таблица 2. Результаты анализов минералов Ni и Co из марганцево-силикатных пород Широкопаднинской площади (мас. %)

| № п/п | O | Si | S | Ca | Mn | Fe | Co | Ni | Sb | As | Te | Сумма | Минерал | Формула |
|-------|-------|-------|-------|------|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|---|---|
| 1 | — | 0.4 | 35.59 | — | 3.61 | 0.43 | — | 59.58 | — | 0.75 | — | 100.36 | Миллерит | Ni _{0.95} (S _{1.04} As _{0.01}) _{1.05} |
| 2 | 15.90 | 9.89 | — | 1.42 | 10.70 | 1.11 | — | 24.97 | 24.09 | 11.92 | — | 100 | Брейтгауптит | Ni _{1.06} (Sb _{0.51} As _{0.41}) _{0.92} |
| 3 | 5.28 | 2.66 | 17.24 | — | 0.29 | 3.1 | 14.42 | 16.35 | 2.99 | 40.46 | — | 102.79 | Герсдорфит | (Co _{0.45} Ni _{0.51}) _{0.96} (As _{1.00} Sb _{0.05})S _{0.99} |
| 4 | 37.96 | 32.29 | — | — | 1.22 | 0.41 | — | 7.44 | — | 0.48 | 17.69 | 97.85 | «Имгрэит» | Ni _{0.93} (Te _{1.02} As _{0.05}) _{1.07} |
| 5 | 26.07 | 16.17 | 5.28 | 3.87 | 18.26 | 2.6 | 2.68 | 8.42 | 8.22 | 8.67 | — | 100.24 | (Co, Ni)(As, Sb)S | (Co _{0.25} Ni _{0.80}) _{1.05} (Sb _{0.38} As _{0.65}) _{1.03} S _{0.92} |
| 6 | 11.84 | 8.54 | — | 1.7 | 11.24 | 0.96 | — | 16.62 | 13.55 | — | 31.99 | 96.94 | Ni ₃ (Te, Sb) ₄ | Ni _{3.07} (Te _{2.72} Sb _{1.21}) _{3.93} |
| 7 | 10.05 | 6.71 | — | 1.06 | 9.65 | 0.72 | — | 17.7 | 16.23 | 1.09 | 38.02 | 102.98 | Ni ₂ (Te, Sb, As) ₃ | (Ni _{2.00} Pb _{0.06}) _{2.06} (Te _{1.97} Sb _{0.88} As _{0.10}) _{2.95} |
| 8 | 16.17 | 8.39 | 11.86 | 2 | 10.25 | 2.02 | 15.32 | 8 | — | 25.67 | 2.24 | 102.82 | Кобальтин | (Co _{0.69} Ni _{0.36}) _{1.05} (Te _{0.05} As _{0.91}) _{0.96} S _{0.99} |
| 9 | 21.06 | 14.7 | — | 2.65 | 17.03 | 1.42 | — | 10.99 | 7.82 | 0.92 | 20.32 | 97.50 | Ni ₃ (Te, Sb, As) ₄ | Ni _{3.10} (Te _{2.63} Sb _{1.06} As _{0.20}) _{3.89} |

Примечание. 1, 2 — обр. Ф-79-32; 3, 4 — Р-80-11; 5—9 — Р-80-15. В ан. 4 — 0.36 Р; 6 — 0.5 Mg; 7 — 1.75 Pb; 8 — 0.9 Р; 9 — 0.59 Mg.

Таблица 3. Результаты анализов предельно восстановленных минеральных форм Ni и Co из марганцево-силикатных пород Широкопаднинской площади (мас. %)

| № п/п | O | Si | Mn | Fe | Zn | Cu | Ni | Sn | W | Сумма | Минерал | Формула |
|-------|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|------|-------|--------|--------------------------|---|
| 1 | 25.31 | 17.17 | 18.88 | 2.31 | 11.49 | 17.36 | 3.49 | — | — | 100.84 | (Cu, Ni) ₂ Zn | (Cu _{1.61} Ni _{0.35}) _{1.96} Zn _{1.04} |
| 2 | 8.96 | 4.14 | — | 4.68 | — | — | 2.09 | — | 74.64 | 96.24 | Вольфрам | W _{0.86} Ni _{0.08} Co _{0.06} |
| 3 | 2 | 1.22 | 0.29 | 1.49 | — | — | 93.92 | — | — | 98.92 | Никель | Ni _{1.00} |
| 4 | 28.16 | 35.4 | — | 4.98 | — | 19.08 | 3.75 | 1.57 | — | 97.05 | Медь | Cu _{0.80} Ni _{0.17} Sn _{0.03} |
| 5 | 11.18 | 16.18 | 1.6 | 0.37 | 23.24 | 36.38 | 7.3 | — | — | 97.78 | (Cu, Ni) ₂ Zn | (Cu _{1.62} Ni _{0.35} Mo _{0.03}) ₂ Zn _{1.00} |
| 6 | 24.41 | 2.61 | 14.48 | 1.4 | 13.57 | 34.06 | 5.03 | — | — | 98.44 | (Cu, Ni) ₃ Zn | (Cu _{2.59} Ni _{0.41}) _{3.00} Zn _{1.00} |
| 7 | 5.5 | 1.61 | 3.73 | 5.76 | 6.73 | 9.46 | 67.28 | — | — | 101.47 | Никель | Ni _{0.82} Cu _{0.11} Zn _{0.07} |
| 8 | 1.63 | 1.54 | 2.56 | 81.4 | — | — | 0.45 | — | — | 98.15 | (Fe, Ni) ₇ Cr | (Fe _{6.99} Ni _{0.04}) _{7.03} Cr _{0.97} |

Примечание. 1 — обр. Р-80-60; 2 — Р-80-11; 3—6 — Р-80-60; 7 — Р-80-15; 8 — К-80-2. В ан. 1 — 0.83 Mg и 4.00 Ca; 2 — 1.73 Co; 4 — 3.08 Cr и 1.03 S; 5 — 0.49 Al и 1.04 Mo; 6 — 2.01 Al, 0.47 Ca и 0.40 K; 7 — 1.4 Al; 8 — 10.57 Cr.

Таблица 4. Результаты анализов минералов Ni и Co из марганцево-силикатных пород Мокрушинской площади (мас. %)

| № п/п | O | Si | S | Mn | Fe | Co | Ni | As | W | Сумма | Минерал | Формула |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|-------|--------|-----------|---|
| 1 | 9.77 | 4.01 | 18.05 | 4.47 | 1.05 | 28.06 | — | 34.26 | — | 100.32 | Кобальтин | Co _{0.95} As _{0.92} S _{1.13} |
| 2 | 20.98 | 7.34 | 22.67 | 12.64 | 32.45 | 2.02 | 1.62 | — | — | 100.65 | Пирротин | (Fe _{0.82} Co _{0.05} Ni _{0.04}) _{0.91} S _{1.00} |
| 3 | 16.9 | 12.41 | 15.75 | 17.67 | 7.63 | 17.21 | 9.89 | — | — | 99.97 | (Co, Ni)S | (Co _{0.61} Ni _{0.36}) _{0.97} S _{1.03} |
| 4 | 1.95 | 0.62 | 19.18 | 2.66 | 0.37 | 31.53 | 3.41 | 39.91 | — | 99.63 | Кобальтин | (Co _{0.93} Ni _{0.10}) _{1.03} As _{0.93} S _{1.04} |
| 5 | 2.25 | 1.48 | 14.13 | 3.63 | — | 22.59 | 3.68 | 0.67 | — | 102.85 | Костибит | (Co _{0.86} Ni _{0.14}) _{1.00} (Sb _{1.00} As _{0.02}) _{1.02} S _{0.98} |
| 6 | 3.26 | 0.62 | 19.41 | 1.94 | 1.67 | 30.07 | 3.94 | 40.66 | — | 101.57 | Кобальтин | (Co _{0.89} Ni _{0.11}) _{1.00} As _{0.95} S _{1.05} |
| 7 | 15.93 | 4.7 | — | 10.81 | 0.44 | 0.58 | — | — | 65.58 | 99.41 | Вольфрам | W _{0.97} Co _{0.03} |

Примечание. В ан. 1—0.65 Al; 2, 3 — 0.93 и 2.51 Ca соответственно; 5 — 54.42 Sb; 7 — 1.37 Ca.

блениях органического вещества или в виде включений в породообразующих минералах в непосредственной близости от них. Маухерит, обнаруженный в марганцево-силикатных породах Горной и Садовой площадей, образует отдельные игольчатые кристаллы в породообразующих минералах, тоже ассоциирующие с органическим веществом. В породах Горной площади обнаружен фосфид состава $Ni_{11}P_2$ (см. табл. 6) совместно с самородными Sn, Ni, Sb, Pb, маухеритом, Cu_3Sn_2 , $(Cu,Ni)_3Zn_2$ и другими

Таблица 5. Результаты анализов сульфоарсенидов, сульфоантимонидов и сульфовисмутидов Ni и Co из марганцево-силикатных пород Горной площади (мас. %)

| № п/п | O | Si | S | Mn | Fe | Co | Ni | Sb | As | Pb | Bi | Сумма | Минерал | Формула |
|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|----------------------|--|
| 1 | 7.66 | 1.63 | 12.3 | 0.61 | — | — | 27.98 | — | 27.76 | 20.27 | — | 98.21 | As-паркерит | $(Ni_{2.51}Pb_{0.52})_{3.03}As_{1.95}S_{2.02}$ |
| 2 | 24.39 | 15.34 | 3.46 | 21.3 | 0.75 | — | 9.88 | 0.77 | — | — | 22.64 | 100.28 | Паркерит | $Ni_{3.01}(Bi_{1.94}Sb_{0.12})_{2.06}S_{1.93}$ |
| 3 | 3.44 | 0.93 | 18.54 | 1.34 | — | 5.75 | 29.03 | 1.46 | 42.51 | — | — | 103.00 | Герсдорфит | $(Ni_{0.85}Co_{0.17})_{1.02}As_{0.97}Sb_{0.02})_{0.99}S_{0.99}$ |
| 4 | 14.44 | 6.44 | 6.33 | 13.11 | — | — | 17.23 | — | — | — | 41.77 | 100.92 | Паркерит | $Ni_{2.93}(Bi_{2.00}Te_{0.10})_{2.10}S_{1.97}$ |
| 5 | 3.16 | 0.45 | 27.56 | 3.2 | 0.59 | 1.18 | 50.71 | — | 15.16 | — | — | 102.01 | As-гаухекорнит | $(Ni_{4.00}Co_{0.09})_{4.09}As_{0.94}S_{3.98}$ |
| 6 | 25.61 | 8.47 | 9.91 | 20.54 | 0.69 | 1.37 | 19.28 | 1.87 | 1.5 | — | 10.56 | 101.20 | Гаухекорнит | $(Ni_{3.96}Co_{0.29})_{4.25}(Bi_{0.61}As_{0.24}Sb_{0.19})_{1.04}S_{3.72}$ |
| 7 | 2.5 | 1.69 | 18.29 | 3.13 | — | 16.1 | 16.04 | — | 44.44 | — | — | 102.19 | Кобальтин-герсдорфит | $(Ni_{0.48}Co_{0.48})_{0.96}As_{1.04}S_{1.00}$ |
| 8 | 4.09 | 1.36 | 22.25 | 5.59 | 0.53 | 6.31 | 34.97 | 8.24 | 10.5 | — | 8.83 | 102.67 | As-гаухекорнит | $(Ni_{3.25}Co_{0.58})_{3.83}(As_{0.77}Sb_{0.37}Bi_{0.23})_{1.37}S_{3.79}$ |
| 9 | 9.24 | 1.69 | 10 | 5.75 | — | — | 24.57 | 3.29 | — | — | 47.08 | 102.48 | Паркерит | $Ni_{2.98}(Bi_{1.61}Sb_{0.19})_{1.80}S_{2.22}$ |
| 10 | 5.07 | 2.47 | 21.81 | 6.74 | 0.7 | 3.74 | 38.11 | 13.43 | 1.57 | 1.34 | 6.6 | 101.58 | Тучекит | $(Ni_{3.74}Co_{0.37}Pb_{0.04})_{4.15}(Sb_{0.64}Bi_{0.18}As_{0.12})_{0.94}S_{3.92}$ |

Примечание. 1, 2 — обр. Эв-01-24; 3—4 — Эв-93-210; 5—9 — Эв-93-206; 10 — Эв-93-213. В ан. 2 — 0.56 Mg и 1.19 Ca; 4 — 0.29 Ca и 1.31 Te; 6 — 0.83 Mg и 0.57 Ca; 9 — 0.42 Mg и 0.44 Al.

Таблица 6. Результаты анализов сульфидов, арсенидов, антимонидов и других минералов из марганцево-силикатных пород Горной площади (мас. %)

| № п/п | O | Si | S | Mn | Fe | Zn | Cu | Co | Ni | Sb | As | W | Сумма | Минерал | Формула |
|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|--------|-------------------|--|
| 1 | 17 | 16.87 | 9.84 | 0.61 | — | — | — | — | 40.4 | — | 15.29 | — | 100.01 | $Ni_4(S,As)_3$ | $Ni_{4.02}(S_{1.79}As_{1.19})_{2.98}$ |
| 2 | 19.37 | 20.51 | 19.34 | 0.88 | 0.6 | — | 26.41 | — | 11.17 | — | — | — | 98.28 | $(Cu,Ni)S$ | $(Cu_{0.69}Ni_{0.31})_{1.00}S_{1.00}$ |
| 3 | 19.74 | 16.58 | 16.53 | 2.94 | — | — | — | 2.64 | 31.27 | 8.58 | 1.72 | — | 100 | Миллерит | $(Ni_{0.90}Co_{0.08})_{0.98}(S_{0.87}Sb_{0.12}As_{0.04})_{1.03}$ |
| 4 | 8.99 | 6.86 | 20.71 | 10.16 | 0.39 | — | — | — | 51.04 | 2.37 | 2.84 | — | 103.36 | Ni_4S_3 | $Ni_{3.87}(S_{2.87}As_{0.17}Sb_{0.08})_{3.12}$ |
| 5 | 7.99 | 3.43 | 2.04 | 8.23 | 0.44 | — | — | — | 28.28 | 47.33 | 3.34 | — | 101.08 | Брейтгауптит | $Ni_{0.98}(Sb_{0.79}As_{0.09}S_{0.13})_{1.01}$ |
| 6 | — | 0.61 | — | — | — | — | — | — | 49.09 | 0.95 | 48.03 | — | 98.68 | Ni_4As_3 | $Ni_{3.94}(As_{3.02}Sb_{0.04})_{3.06}$ |
| 7 | 6.08 | 2.95 | — | 6.14 | 0.39 | — | — | — | 54.61 | 0.88 | 28.96 | — | 100.01 | Орселит | $Ni_{4.92}(As_{2.04}Sb_{0.04})_{2.08}$ |
| 8 | 2.42 | 3.28 | 16.1 | — | — | — | — | — | 54.22 | 10.82 | 9.87 | — | 96.71 | $Ni_4(S,As,Sb)_3$ | $Ni_{3.93}(S_{2.14}As_{0.56}Sb_{0.38})_{3.08}$ |
| 9 | 1.72 | 0.34 | 35.08 | 1.73 | 2.34 | — | — | 8.76 | 50.14 | — | — | — | 100.11 | Миллерит | $(Ni_{0.80}Co_{0.14}Fe_{0.04})_{0.98}S_{1.02}$ |
| 10 | 2.85 | 1.1 | 0.67 | 4.94 | — | — | — | — | 40.15 | 5.09 | 47.86 | — | 102.66 | Никелин | $Ni_{0.99}(As_{0.92}Sb_{0.06}S_{0.03})_{1.01}$ |
| 11 | 6.46 | 3.55 | — | 6.78 | — | — | — | — | 75.4 | — | — | — | 99.23 | $Ni_{11}P_2$ | $Ni_{11.00}P_{2.00}$ |
| 12 | 13.13 | 10.44 | 0.47 | 0.82 | — | — | — | 1.09 | 39.41 | 0.64 | 32.93 | — | 98.93 | Маухерит | $(Ni_{2.92}Co_{0.08})_{3.00}(As_{1.91}Sb_{0.02}S_{0.07})_{2.00}$ |
| 13 | 17.13 | 14.93 | 0.36 | 1.71 | — | 26.45 | 40.01 | — | 0.62 | — | — | — | 101.21 | $(Cu,Ni)_3Zn_2$ | $(Cu_{3.01}Ni_{0.05})_{3.06}Zn_{1.94}$ |
| 14 | 2.67 | 1.96 | — | 5.19 | — | — | — | — | 2.65 | — | — | — | 101.21 | Висмут | $Bi_{0.90}Ni_{0.10}$ |
| 15 | 33.66 | 16.75 | — | 1.94 | — | — | — | 1.29 | — | — | — | 21.89 | 96.92 | Вольфрам | $W_{0.84}Co_{0.16}$ |
| 16 | 12.47 | 4.63 | — | 8.98 | — | — | — | — | 72.16 | — | — | — | 100.73 | Никель | $Ni_{1.00}$ |

Примечание. 1 — обр. Эв-01-24; 2 — Эв-93-210; 3—8 — Эв-93-206; 9 — Эв-93-213; 10 — Эв-93-203; 11-13 — Эв-93-210; 14,15 — Эв-93-206; 16 — Эв-93-203. В ан. 11 — 7.04 P; 14 — 88.74 Bi; 15 — 0.29 Na, 5.42 Al, 8.24 K, 1.37 Ti, 6.07 Cr; 16 — 0.43 Mg, 0.57 Ca и 1.49 Al.

Таблица 7.

**Результаты анализов минералов Ni и Co
из марганцево-силикатных пород Садовой площади (мас. %)**

| № п/п | O | Si | S | Ca | Mn | Fe | Co | Ni | As | Сумма | Минерал | Формула |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|--------------------------|--|
| 1 | 23.9 | 17.82 | 8.76 | 10.76 | 2.34 | 8.52 | 9.95 | 1.22 | 14.97 | 98.24 | Кобальтин | $(Co_{0.87}Ni_{0.11})_{0.98}As_{1.02}S$ |
| 2 | 10.41 | 5.44 | — | 0.62 | 0.62 | 4.08 | — | 0.55 | — | 100.89 | (Cu, Ni) ₃ Sn | $(Cu_{2.88}Ni_{0.04})_{2.92}Sn_{1.09}$ |
| 3 | 10.62 | 6.19 | — | 0.79 | 7.21 | — | — | 39.40 | 35.81 | 100.02 | Маухерит | $Ni_{2.92}As_{2.08}$ |
| 4 | — | — | 40.11 | — | 2.43 | 5.74 | 28.79 | 22.9 | — | 99.97 | Зигенит | $(Ni_{1.22}Co_{1.53}Fe_{0.32})_{3.07}S_{3.92}$ |
| 5 | 4.07 | 0.81 | 35.01 | — | 33.12 | 0.72 | 5.77 | 17.52 | — | 100.48 | Миллерит | $(Ni_{0.65}Co_{0.21}Zn_{0.11})_{0.97}S_{1.03}$ |
| 6 | — | 0.24 | 32.32 | — | 2.15 | 21.61 | 4.71 | 38.14 | — | 99.17 | Пентландит | $(Ni_{5.20}Co_{0.64}Fe_{3.10})_{8.94}S_{8.06}$ |
| 7 | — | — | 40.71 | — | 2.68 | 3.81 | 25.73 | 28.36 | — | 101.29 | Полидимит | $(Ni_{1.50}Co_{1.55}Fe_{0.21})_{3.06}S_{3.94}$ |
| 8 | 2.52 | 1.33 | 18.45 | — | 3.8 | 0.62 | 0.57 | 33.32 | 40.69 | 102.78 | Герсдорфит | $(Ni_{1.00}Co_{0.02})_{1.02}(As_{0.95}Sb_{0.02})_{0.97}S_{1.01}$ |
| 9 | 20.06 | 10.08 | — | — | 27.27 | 1.36 | — | 19.52 | 23.55 | 102.76 | Никелин | $Ni_{1.02}(As_{0.96}Sb_{0.02})_{0.97}$ |
| 10 | — | 0.46 | 31.19 | — | 3.06 | 23.32 | — | 38.74 | 0.85 | 97.62 | Пентландит | $(Ni_{5.44}Fe_{3.44})_{8.88}(S_{8.02}As_{0.09})_{8.11}$ |

Примечание. 1, 2 — обр. Сд-06-1(2); 3—10 — Сд-06-1(1). В ан. 2 — 0.32 Al, 46.25 Cu и 32.6 Sn; 5 — 0.25 Al и 3.21 Zn; 8, 9 — 1.48 и 0.92 Sb соответственно.

минералами. Известно, что P и Ni образуют соединения с формулами Ni_3P , Ni_4P , Ni_5P_2 , Ni_2P , NiP_2 , NiP_3 и др. Многие из них метастабильны и отсутствуют на фазовой диаграмме. В природе пока обнаружен, по-видимому, только рабдит (никельфосфид) — существенно никелевая разновидность шрейберзита $(Fe, Ni)_3P$. Фосфид Горной площади по составу занимает промежуточное положение между соединениями Ni_5P и Ni_6P и, возможно, является разновидностью одного из них. В марганцево-силикатных породах Горной, Широкопаднинской и Садовой площадей встречаются интерметаллиды Cu, Zn и Ni. Анализы некоторых из них могут быть пересчитаны на идеальные формулы Cu_5NiZn_3 , Cu_7NiZn_3 , Cu_3NiZn_3 , Cu_4NiZn_3 . Эти минералы представляют собой, возможно, упорядоченные в отношении Cu и Ni аналоги соединений $(Cu, Ni)_4Zn_3$, $(Cu, Ni)_5Zn_3$, $(Cu, Ni)_2Zn$ и $(Cu, Ni)_8Zn_3$. На Широкопаднинской и Садовой площадях распространены, кроме того, интерметаллические соединения Cu и Ni, а также Cu, Sn, Pb и Ni.

Наиболее типичным минералом Ni и Co в марганцево-силикатных породах всех изученных площадей является кобальтин-герсдорфитовый твердый раствор. На Широкопаднинской площади распространены в основном его богатые Co и Sb разновидности (рис. 3, а, б; см. табл. 2) вместе с богатым As ульманитом. Для этих минералов с общей формулой $(Ni, Co)(As, Sb)S$ характерен широкий изоморфизм между мышьяковистым и сурьмянистым миналами. На Горной площади из минералов с общей формулой $(Ni, Co)(As, Sb)S$ присутствуют только члены кобальтин-герсдорфитового ряда (см. рис. 3, в), иногда с небольшой примесью Sb (см. табл. 5). На Садовой площади этот минерал (см. табл. 7) отличается почти полным отсутствием Sb, причем богатые Co разновидности встречаются редко (см. рис. 3, г). На Мокрушинской площади распространены наиболее богатые Co, не содержащие Sb разновидности (см. рис. 3, г), ассоциирующие с сурьмянистым аналогом кобальтина — костибитом (см. табл. 4).

Из других сложных соединений Ni и Co в марганцево-силикатных породах встречаются паркерит и его мышьяковый аналог, гаухекорнит, тучекит и их мышьяковый аналог. Особенностью этих минералов является наличие Pb и низкая концентрация Co (см. табл. 5). Паркерит содержит немного Sb или (редко) Te. Эта группа минералов выявлена только в марганцево-силикатных породах Горной площади.

Марганцево-силикатные породы изученных площадей отличаются по набору, составу и степени распространения сульфидов, антимонидов и арсенидов Ni и Co. Особенностью пород Горной площади является присутствие миллерита, содержащего Co, реже As или Sb (см. табл. 6), и сульфида Ni_4S_3 , иногда очень богатого As и Sb. В породах Широкопаднинской и Мокрушинской площадей обнаружен никельсодержащий (до 0.48 и 1.62 мас. % Ni соответственно) пирротин (см. табл. 4). На Садовой площади вместо пирротина встречается Ni-содержащий (до 1.85 мас. %) пирит. Сульфиды Fe Мокрушинской и Садовой площадей обогащены Co (до 2.02 и 2.85 мас. % соответственно). В породах Широкопаднинской площади распространены никелин и брейтгауптит. На Горной площади эти минералы встречаются редко и, как правило, обогащены S. Никелин содержит Sb, брейтгауптит — As (см. табл. 6). Такие же особенности характерны для этих минералов из метаморфогенно-гидротермальных жил Норильского рудного поля, где они представлены составами, отвечающими непрерывному никелин-брейтгауптитовому изоморфному ряду [Гриценко, Спиридонов, 2005]. Сульфиды, антимониды и арсениды Горной площади обогащены Co. Встречаются богатые Ni арсениды — орселит и Ni_4As_3 . На Мокрушинской и Садовой площадях эта группа минералов (см. табл. 4, 7) представлена богатыми или обогащенными Co сульфидами — миллеритом, в котором Co иногда преобладает над Ni, а также зигенитом, полидимитом

Таблица 8. Минералогия Co и Ni в марганцево-силикатных породах Сихотэ-Алиня

| Минерал | Площадь | | | |
|--|------------------|--------------|--------|---------|
| | Широкопаднинская | Мокрушинская | Горная | Садовая |
| Никель | + | — | + | — |
| Ni-содержащая медь | + | — | — | — |
| Ni-содержащий висмут | — | — | + | — |
| Со-содержащий вольфрам | + | + | + | — |
| Маухерит | — | — | + | + |
| (Cu, Ni) ₂ Zn | + | — | + | — |
| (Cu, Ni) ₃ Zn | + | — | — | — |
| (Cu, Ni) ₃ Zn ₂ | — | — | + | — |
| (Cu, Ni) ₄ Zn ₃ | — | — | + | — |
| (Cu, Ni) ₃ Zn ₃ | — | — | — | + |
| Cu ₄ Ni | + | — | — | — |
| Cu ₁₁ Ni ₃ | + | — | — | — |
| NiCuSn | + | — | — | — |
| (Cu, Ni) ₃ Sn | — | — | — | + |
| (Cu, Ni) ₂ (Sn,Pb) | — | — | — | + |
| Co ₃ Cr | + | — | — | — |
| (Fe, Ni) ₇ Cr | + | — | — | — |
| Ni ₁₁ P ₂ | — | — | + | — |
| Ni-содержащий пирит | — | — | — | + |
| Ni-содержащий пирротин | + | + | — | — |
| Миллерит | + | — | + | + |
| Зигенит | — | — | — | + |
| Пентландит | — | — | — | + |
| Полидимит | — | — | — | + |
| (Co, Ni)S | — | + | — | — |
| (Cu, Ni)S | — | — | + | — |
| Ni ₄ S ₃ | — | — | + | — |
| Ni ₄ (S, As) ₃ | — | — | + | — |
| Ni ₄ (S, As, Sb) ₃ | — | — | + | — |
| Ni ₄ As ₃ | — | — | + | — |
| Орселит | — | — | + | — |
| Герсдорфит | + | — | + | + |
| Кобальтин | + | + | + | + |
| Ni(As, Sb)S | + | — | — | — |
| (Co, Ni)(As, Sb)S | + | — | — | — |
| Ульманит | + | — | — | — |
| Костибит | — | + | — | — |
| As-гаухекорнит | — | — | + | — |
| Тучекит | — | — | + | — |
| Гаухекорнит | — | — | + | — |
| Ni ₁₂ As ₄ S ₁₃ | — | — | + | — |
| As-паркерит | — | — | + | — |
| Паркерит | — | — | + | — |
| Брейтгауптит | + | — | + | — |
| Никелин | + | — | + | + |
| «Имгрэит» NiTe | + | — | — | — |
| Ni ₂ (Te, Sb, As) ₃ | + | — | — | — |
| Ni ₃ (Te, Sb) ₄ | + | — | — | — |
| Ni ₃ (Te, Sb, As) ₄ | + | — | — | — |
| Ni-содержащий куммингтонит | — | — | + | — |
| Ni-содержащий флогопит | — | — | + | — |

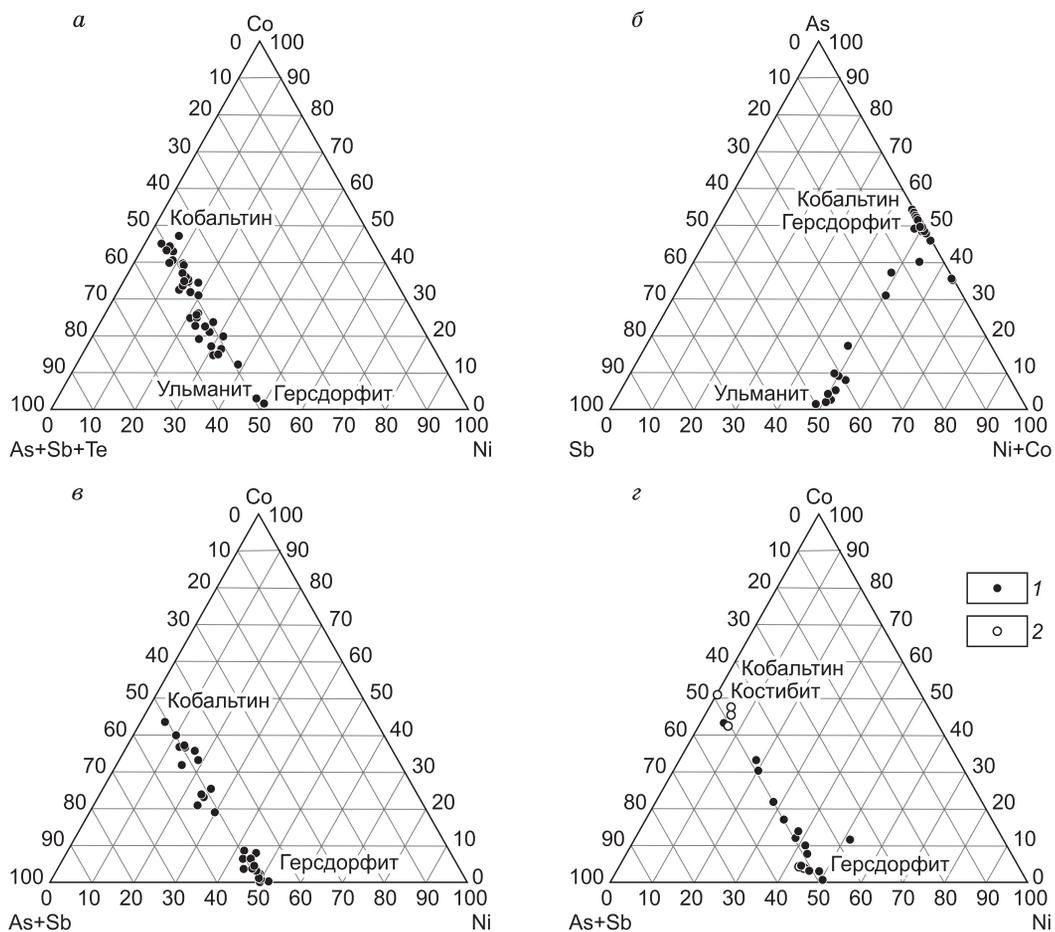


Рис. 3. Особенности состава минералов с общей формулой $(Ni, Co)(As, Sb, Te)S$ из марганцево-силикатных пород Сихотэ-Алиня.

a–z — площади: *a, б* — Широкопаднинская, *в* — Горная, *з* — Садовая (1), Мокрушинская (2).

и пентландитом, соответственно. Преобладание сульфидов над арсенидами и обогащение их Co является особенностью пород Мокрушинской, Садовой и Горной площадей. Породы Широкопаднинской площади, напротив, отличаются преобладанием арсенидов и антимонидов Ni над его сульфидами и отсутствием или низким содержанием Co в этих минералах (см. табл. 2). На этой площади широко распространены никелин, брейтгауптит и промежуточные члены никелин-брейтгауптитового твердого раствора. Они, в отличие от аналогичных фаз Горной площади, не содержат S (за редким исключением). Особенностью пород Широкопаднинской площади является также присутствие обогащенных As и особенно Sb теллуридов, анализы которых пересчитываются на идеальные формулы $NiTe$, Ni_3Te_4 и Ni_2Te_3 (см. табл. 2).

Содержащие Ni породообразующие силикаты — флогопит и амфиболы куммингтонит-грюнеритового ряда (до 0.87 и 0.22 мас % NiO соответственно), встречаются только в породах Горной площади.

Охарактеризованные выше минеральные формы Ni и Co в марганцево-силикатных породах Сихотэ-Алиня относятся к числу породообразующих (флогопит и амфиболы) или аксессуарных (прочие) минералов. Самородные формы и интерметаллические соединения Ni и Co встречаются на участках, содержащих органическое вещество, или в виде включений в породообразующих минералах в непосредственной близости от них (рис. 4). Наряду с ними в тесной ассоциации с органическим веществом в марганцево-силикатных породах Сихотэ-Алиня присутствуют самородные Pb, Zn, Fe, Sn, Se, Au, Pt, «медистое золото», а также неупорядоченные твердые растворы и интерметаллиды, относящиеся к системам Cu—Sn—Pb, Pb—Sb—Sn и Cu—Al—Zn [Перевозникова, 2010]. Сульфоантимониды, сульфоарсениды, сульфиды, антимониды, арсениды и теллуриды Ni и Co, так же как и многие другие рудные минералы (галенит, сфалерит, халькопирит, арсенопирит, вольфрамит, шеелит, молибденит, касситерит, станнин, киноварь, антимонит, буланжерит, джемсонит, бурнонит, леллингит, висмутин, блеклая руда, алтаит, самородные Sb и Bi и др.), образуют сростания с породообразующими минералами или

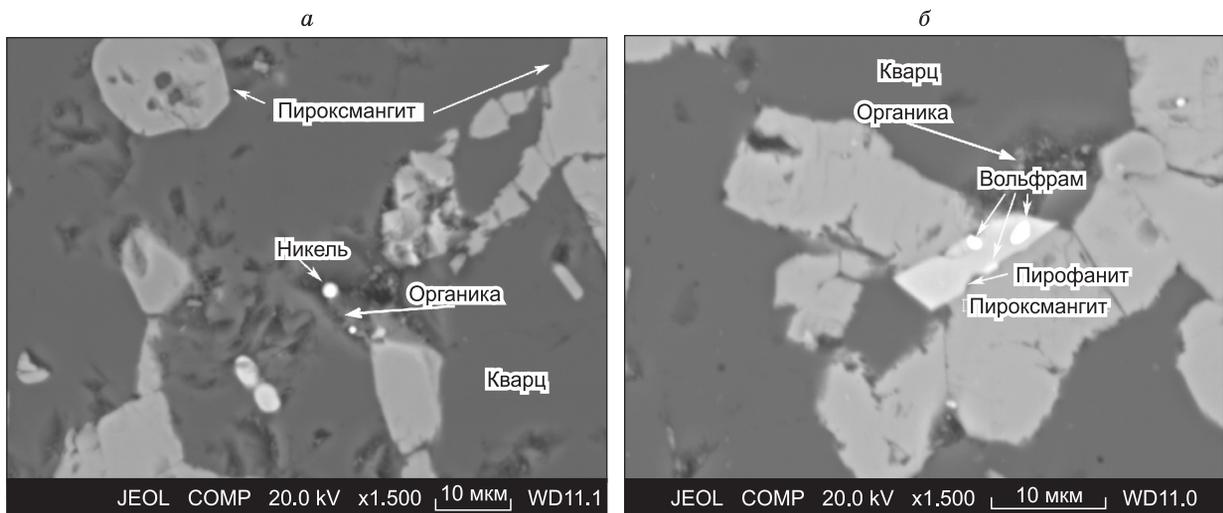


Рис. 4. Самородный никель (обр. Эв-01-24) (а) и Со-содержащий вольфрам (Эв-93-203) (б) в марганцево-силикатных породах Горной площади.

включения в них без признаков реакционных взаимоотношений (рис. 5). Минерал кобальтин-герсдорфитового ряда образует включения в пирите, родоните и паркерите и сам содержит включения галенита и пирротина. На Садовой площади он встречается в сростаниях с пентландитом, галенитом, сфалеритом или образует включения в полидимите. Минерал кобальтин-герсдорфитового ряда Горной площади иногда слагает кристаллы, центральные части которых выполнены зернистым аннабергитом. Миллерит слагает отдельные кристаллы (или их скопления) в породообразующих минералах, иногда содержащие включения минералов группы гаухекорнита. Кроме того, он встречается вместе с молибденитом или в сростаниях с паркеритом и халькопиритом. Минералы группы гаухекорнита наблюдались в виде отдельных зерен, их скоплений или включений в миллерите. Брейтгауптит образует самостоятельные зерна или включения в никельарсениде Ni_4As_3 . Он, кроме того, образует сростания с фторапатитом в кристаллах родонита. Паркерит иногда встречается в сростании с миллеритом. Никельарсенид Ni_4As_3 нередко содержит включения брейтгауптита. Ульманит наблюдался в виде самостоятельных зерен (см. рис. 5, а) и вместе с минералом кобальтин-герсдорфитового ряда и костибитом. Иногда он образует сростания с халькопиритом или включения в последнем в виде игольчатых кристаллов или их сростаний с галенитом. Теллурид $NiTe$ наблюдался в сростании с минералом кобальтин-герсдорфитового ряда. Костибит встречается вместе с минералом кобальтин-герсдорфитового состава. Зигенит образует «решетку» распада твердого раствора в пентландите.

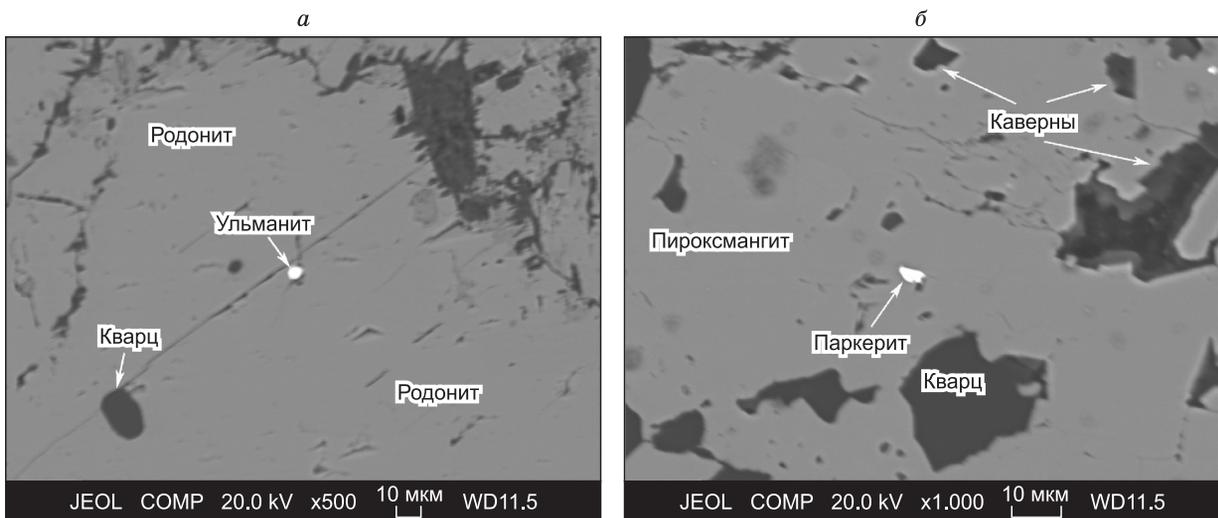


Рис. 5. Включения ульманита (обр. Ф-79-32) (а) и паркерита (обр. Эв-93-203) (б) в марганцево-силикатных породах Широкопаднинской (а) и Горной (б) площадей.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ

Предшествующие исследования геохимии и минералогии REE и некоторых других второстепенных элементов в марганцево-силикатных породах способствовали выяснению основных событий раннего периода (с середины девона до конца триаса) геологической истории Сихотэ-Алиня, оказавших определяющее влияние на металлогению этой структуры [Казаченко и др., 2015]. Изложенные в данной работе результаты исследований способствуют лучшему пониманию предпосылок и механизмов формирования месторождений благородных и других металлов в черносланцевых формациях. Кобальт-никелевая минерализация является, вероятно, характерной особенностью многих проявлений метаморфизованных марганцевых руд карбонатно-кремнистого и оксидно-карбонатно-кремнистого типа. Минералы Ni и Co — никелин, герсдорфит, кобальтин, пентландит, виоларит — известны, в частности, в контактово-метаморфизованных оксидно-карбонатных марганцевых рудах многих месторождений Японии (Нода-Тамагава, Касо, Тагути и др.) [Lee, 1955; Ватанабэ и др., 1973; и др.] по минералогии, минеральным ассоциациям, геологическим условиям залегания и возрасту протолитов, близких к марганцево-силикатным породам Сихотэ-Алиня. Пентландит обнаружен в родонитовых месторождениях Южного Урала [Брусницын, 2000].

По характеру взаимоотношений с породообразующими минералами соединения Ni и Co, так же как и другие рудные минералы марганцево-силикатных пород, относятся к двум группам. Первая группа включает соединения валентных форм Ni, Co и других элементов. Среди минералов Ni и Co, относящихся к этой группе — сульфоантимонидов, сульфоарсенидов, сульфидов, антимонидов, арсенидов, теллуридов и силикатов, наиболее распространен кобальтин-герсдорфитовый твердый раствор. Паркерит, никелин, миллерит, гаухекорнит и некоторые другие Ni-Co минералы марганцево-силикатных пород являются типичными и для многих месторождений с минералами Pt. Паркерит известен в Норильском рудном поле совместно с висмутогаухекорнитом и другими минералами Ni [Пономаренко и др., 1987; Спиридонов и др., 2007] и в других местах. Соединение Ni_4As_3 является, очевидно, природным аналогом известного искусственного соединения такого же состава. Орселит относительно недавно обнаружен в серпентинитах офиолитового комплекса Шлежа вместе с самородным Au и другими арсенидами Ni [Delura, 2004]. Теллурид NiTe по составу аналогичен дискредитированному ранее имгрэиту. Теллуриды Ni_3Te_4 и Ni_2Te_3 по составу занимают промежуточное положение между имгрэитом и мелонитом $NiTe_2$ (иногда указывается формула $NiTe_{2-x}$). Не исключено, что все теллуриды марганцево-силикатных пород относятся к одному минеральному виду переменного состава (мелониту). Минералы группы гаухекорнита [Gait, Harris, 1972; Just, 1980; и др.] относятся к одной изоморфной серии, образуемой висмутистым (гаухекорнит), сурьмянистым (тучекит), мышьяковистым и теллуристым минералами. В марганцево-силикатных породах встречаются существенно висмутистая (гаухекорнит), мышьяковистая и (чаще всего) сурьмянистая (тучекит) разновидности этой серии. Соединения Ni и Co, так же как и другие рудные минералы (галенит, сфалерит, халькопирит, арсенопирит, вольфрамит, шеелит, молибденит, касситерит, станнин, киноварь, антимонит, буланжерит, джемсонит, бурнонит, леллингит, висмутин, блеклая руда, алтаит, самородные Sb и Bi и др.), образуют включения в породообразующих минералах без признаков реакционных взаимоотношений и кристаллизовались при метаморфизме в тех же условиях, что и минералы-хозяева.

Вторая группа включает самородные формы и интерметаллические соединения Ni, Co и многих других элементов. Минералы Ni и Co, относящиеся к этой группе, представлены маухеритом, самородным Ni, фосфидом Ni, хромиды Ni и Co, а также неупорядоченными твердыми растворами и интерметаллическими соединениями Ni с Cu, Zn, Sn и Pb. Так же как и другие самородные элементы (Pb, Zn, Fe, Sn, Se, Au, Pt), «медистое золото» и интерметаллиды Cu, Sn, Pb, Sb, Al и Zn, они тесно ассоциируют с органическим веществом и формировались при метаморфизме в особых, высоко- и ультравосстановительных условиях.

Обзор литературных сведений свидетельствует, что ассоциации минералов, образующихся в высоко- и ультравосстановительных условиях, распространены в черносланцевых формациях и ассоциированных с ними месторождениях [Дистлер и др., 1996], в метеоритах, ультраосновных породах и продуктах их гидротермального изменения [Delura, 2005], в продуктах горения углей, в кимберлитах, алмазах [Горшков и др., 2003; Титков и др., 2006], карбонадо [Петровский и др., 2004], лунном реголите, углях и некоторых других породах. В марганцево-силикатных породах они обнаружены впервые и представляют особый интерес в минералогическом и генетическом отношении.

Протолиты марганцево-силикатных пород изначально были обогащены рудными элементами, за счет которых при метаморфизме образовались минералы валентных форм Ni, Co и других металлов, относимых к первой группе. Особенностью благороднометалльной минерализации этой группы является полное отсутствие в ее составе «медистого золота», относительно крупные (диаметром до 0.5 мм) выделения самородного Au, представленного Au-Ag твердым раствором. Ассоциации самородных элементов и интерметаллидов, относимых ко второй группе, нередко приурочены к сохранившимся при метаморфизме минерализованным микротрещинам и порам с органическим веществом, что свидетель-

ствуется об активном участии С и, вероятно, Н, обеспечивавших высоко- и ультравосстановительный характер процессов минералообразования. Особенностью благороднометалльной минерализации второй группы является широкое представительство «медистого золота» и очень мелкие (диаметром — доли мкм—первые мкм) частицы минералов. Согласно приведенным данным, окислительно-восстановительные условия метаморфизма вблизи микротрещин и в остальном объеме пород резко различались. Можно полагать, что присутствие минеральных форм различных предельно восстановленных металлов в марганцево-силикатных породах, так же как и в метаморфизованных триасовых металлоносных осадках других типов (силикатно-магнетитовых рудах и яшмах) [Казаченко и др., 2008; Мирошниченко, Перевозникова, 2010], обусловлено влиянием органического вещества подстилающей глинисто-кремнистой толщи. Оно связано с удалением из углеродистых пород при нагревании наиболее летучих компонентов, в первую очередь, слабосвязанной воды и углеводов, и возникновению, таким образом, некоторого объема флюида с высоко- и ультравосстановительными способностями, мигрировавшего по трещинам в другие породы. Этот процесс фиксируется по присутствию систем многочисленных мало-мощных (доли мм—первые мм) прожилков, пересекающих породы глинисто-кремнистой и кремневой толщ и содержащих органику, благороднометалльную минерализацию и предельно восстановленные формы разнообразных металлов. В прожилках встречаются пирит, галенит, Ni-содержащий пирротин, сфалерит, халькопирит и арсенопирит. Обнаружены хлоантит-смальтин, (Ni,Co)As₃, киноварь, аргентит, V- и Co-содержащий магнетит, антимонит, молибденит, шеелит, богатая Ag блеклая руда, буланжерит, тенорит, бравоит, колорадоит, галеновисмутит, бурнонит и пентландит. В самородном состоянии присутствуют Zn, Sb, Bi, Ni, Cu и Pb. Кроме того, встречаются Cd, Cr, Sn, Fe, Al, W, Pt, Au и Ag. Распространены «медистое золото» и неупорядоченные твердые растворы и интерметаллиды, относящиеся к системам Ni—Cr—Fe, Cu—Ni—Zn и W—Co—Ti—Mo. Источником металлов в прожилках являлось, очевидно, органическое вещество глинисто-кремнистой толщи. Этот вывод подтверждается повышенными содержаниями рудных элементов в углеродистых силицитах [Волохин, Иванов, 2007] и присутствием в метаморфизованных аналогах углеродистых пород благороднометалльной и никель-кобальтовой минерализации, а также и предельно восстановленных форм разнообразных металлов [Мирошниченко, Перевозникова, 2010], впоследствии обнаруженных и в углеродистых силицитах без явных признаков метаморфизма [Волохин, Карабцов, 2016].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, присутствие разнообразных минеральных форм Ni и Co связано с высокими содержаниями этих и других рудных элементов в исходных осадках, изменением во времени и пространстве температурных условий метаморфизма, региональными вариациями химического состава исходных осадков в отношении рудных элементов и локально проявившимися высоко- и ультравосстановительными условиями минералообразования.

Соединения Ni и Co, так же как и другие рудные минералы в марганцево-силикатных породах Сихотэ-Алиня, относятся к двум генетическим группам, включающим минералы валентных и предельно восстановленных форм Ni, Co и других металлов.

Минералы валентных форм Ni, Co и других металлов образовались при метаморфизме за счет вещества протолитов в тех же условиях, что и породообразующие минералы.

Присутствие минеральных форм предельно восстановленных Ni, Co и других металлов в марганцево-силикатных породах обусловлено влиянием органического вещества подстилающей глинисто-кремнистой толщи. Оно связано с удалением при метаморфизме из углеродистых пород вследствие нагревания наиболее летучих компонентов, в первую очередь, слабосвязанной воды и углеводов, и возникновению, таким образом, некоторого объема обогащенного металлами флюида с высоко- и ультравосстановительными способностями, мигрировавшего по трещинам в другие породы.

Присутствие типоморфной для базитов и ультрабазитов Au-Pd-Pt-Ni-Co элементной ассоциации в триасовых протолитах марганцево-силикатных пород и углеродистых силицитов обусловлено, вероятно, сорбированием этих элементов гидроксидами Mn и Fe, а также органическим веществом в процессе экзогенного выветривания древних габброидов Сихотэ-Алиня.

ЛИТЕРАТУРА

- Брусницын А.И.** Родонитовые месторождения Среднего Урала (минералогия и генезис). СПб., Изд-во СПбГУ, 2000, 200 с.
- Ватанабэ Т., Юи С., Като А.** Обзор пластовых марганцевых месторождений Японии // Вулканизм и рудообразование. М., Мир, 1973, с. 104—121.
- Волохин Ю.Г., Иванов В.В.** Геохимия и металлоносность углеродистых силицитов триаса Сихотэ-Алиня // Литология и полезные ископаемые, 2007, № 4, с. 406—425.

- Волохин Ю.Г., Карабцов А.А.** Минералы в углеродистых силицитах триаса Сихотэ-Алиня // Литология и полезные ископаемые, 2016, № 5, с. 465—484.
- Волохин Ю.Г., Михайлик Е.В., Бурый Г.И.** Триасовая кремневая формация Сихотэ-Алиня. Владивосток, Дальнаука, 2003, 252 с.
- Горшков А.И., Бершов Л.В., Титков С.В., Винокуров С.Ф., Рябчиков И.Д., Магазина Л.О., Сивцов А.В., Тейлор В.Р.** Особенности минеральных включений и примесей в алмазах из лампроитов трубки Аргайл (Западная Австралия) // Геохимия, 2003, № 12, с. 1251—1261.
- Гриценко Ю.Д., Спиридонов Э.М.** Минералы ряда никелин—брейтгауптит метаморфогенно-гидротермальных жил Норильского рудного поля // Новые данные о минералах, 2005, № 40, с. 51—64.
- Дистлер В.В., Митрофанов Г.Л., Семейкина Л.К., Немеров В.К., Коваленкер В.А., Мохов А.В., Юдовская М.А.** Формы нахождения металлов платиновой группы и их генезис в золоторудном месторождении Сухой Лог (Россия) // Геология рудных месторождений, 1996, т. 38, № 6, с. 467—484.
- Казаченко В.Т.** Петрология и минералогия гидротермальных марганцевых пород востока России. Владивосток, Дальнаука, 2002, 250 с.
- Казаченко В.Т., Сапин В.И.** Минералогия и генезис железо-марганцевого оруденения Прибрежной зоны Приморья. Владивосток, ДВО АН СССР, 1990, 248 с.
- Казаченко В.Т., Мирошниченко Н.В., Перевозникова Е.В., Карабцов А.А.** Минеральные формы благородных металлов в металлоносных отложениях триасово-юрской углеродистой толщи Сихотэ-Алиня // ДАН, 2008, т. 421, № 3, с. 383—386.
- Казаченко В.Т., Лаврик С.Н., Перевозникова Е.В.** Габброиды сергеевского и калиновского комплексов Сихотэ-Алиня: геохимия и изотопные отношения самария, неодима, стронция и свинца // Вест. Кольского НЦ РАН, 2015, №3 (22), с. 21—39.
- Казаченко В.Т., Перевозникова Е.В., Лаврик С.Н.** Геохимические и изотопные «метки» древних габброидов в триасовых метаморфизованных металлоносных осадках, скарнах и рудах скарновых месторождений Сихотэ-Алиня // Вестн. Кольского НЦ РАН, 2016, № 4 (27), с. 16—36.
- Мирошниченко Н.В., Перевозникова Е.В.** Интерметаллическое соединение Ni₃Au и твердые растворы золота и никеля в металлоносных отложениях триасовой кремневой формации Сихотэ-Алиня // Тихоокеанская геология, 2010, т. 4, № 1, с. 60—66.
- Перевозникова Е.В.** Марганцево-силикатные породы рудных районов южного Сихотэ-Алиня: минералогия и генезис: Автореф. дис... к.г.-м.н. Владивосток, 2010, 29 с.
- Петровский В.А., Карфункель И., Мартинс М., Лютоев В.П., Глухов Ю.В., Сухарев А.Е., Филиппов В.Н., Магазина Л.О.** Морфологическое и субструктурное строение природных карбонадо // Поверхность. Рентгеновские синхротронные и нейтронные исследования, 2004, № 9, с. 73—85.
- Пономаренко А.И., Коваленкер В.А., Тронева Н.В.** Паркерит // Труды Минералогического музея АН СССР, 1987, вып. 34, с. 108—114.
- Спиридонов Э.М., Гриценко Ю.Д., Пономаренко А.И.** Метаморфогенно-гидротермальные паркерит и ассоциирующие с ним минералы Норильского рудного поля // Зап. РМО, 2007, ч. СXXXVI, № 6, с. 39—49.
- Титков С.В., Горшков А.И., Солодова Ю.П., Рябчиков И.Д., Магазина Л.О., Сивцов А.В., Гасанов М.Д., Седова Е.А., Самосоров Г.Г.** Минеральные микровключения в алмазах кубического габитуса из месторождений Якутии по данным аналитической электронной микроскопии // ДАН, 2006, т. 410, № 2, с. 255—258.
- Delura K.** Native gold—Ni-arsenides assemblage in serpentinites from Czarna Gora, Slezka ophiolite complex // 11 Meeting of the Petrology Group of the Mineralogical Society of Poland «Hypabyssal magmatism and petrology of the Flysch in the Western Carpathians», Ustron, October 14—17, 2004. Katowice, Univ. SI, 2004, с. 127—130.
- Delura K.** Magnetite-nickel sulphides-awaruite associations in serpentinites from Braszowice-Brzeznicza massif (Sudetic ophiolite, SW Poland) // 12 Meeting of the Petrology Group of the Mineralogical Society of Poland «Crystalline Rocks of the East-European Craton», Stary Folwark, October 13-16, 2005. Scientific Communications. Krakow, Univ. SI, 2005, p. 147—150.
- Gait R.I., Harris D.C.** Hauchecornite; antimonian, arsenian and tellurian varieties // Can. Miner., 1972, v. 11, p. 819—825.
- Just J.** Bismutohauchecornite — new name: hauchecornite redefined // Miner. Mag., 1980, v. 43, p. 873—876.
- Lee D.E.** Mineralogy of some Japanese manganese ores. Stanford Univ. Publ., Unit. Ser. Geol. Sci., 1955, v. 5, 64 p.