УДК 550.4:553+553.41

ПЕРВЫЕ ДАННЫЕ О ЗОЛОТО-СУРЬМЯНОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ АРИАДНЕНСКОЙ ИНТРУЗИИ УЛЬТРАБАЗИТОВ (ПРИМОРЬЕ)

© 2022 г. Академик РАН А. И. Ханчук¹, В. П. Молчанов^{1,*}, Д. В. Андросов¹

Поступило 21.04.2022 г. После доработки 15.08.2022 г. Принято к публикации 25.08.2022 г.

На юге Дальнего Востока России выявлен новый перспективный тип источников полезных ископаемых — титаноносные интрузии ультраосновных пород Сихотэ-Алинского орогенного пояса. Определены основные черты минералогии и геохимии антимонит-кварцевых жил, установленных в экзоконтакте одной из этих интрузий — Ариадненской. Показано, что в формировании золото-титановых и золото-сурьмяных руд участвовали мантийные и коровые процессы. Выявленные типоморфные свойства самородного золота ультрабазитов открывают новые возможности для переоценки перспектив сырьевой базы стратегических металлов Приморья.

Ключевые слова: золото, антимонит, минералогия, изотопия, геохимия, Ариадненская интрузия ультрабазитов, Сихотэ-Алинь, Приморье

DOI: 10.31857/S2686739722600540

Критическая ситуация с титановым сырьем в России вызвала интерес к рудоносным интрузиям ультрабазитов Сихотэ-Алинского орогенного пояса (юг Дальнего Востока) как к новому перспективному источнику критически важных полезных ископаемых [1, 2]. Их основным промышленным минералом является ильменит, а попутным – золото. Примером тому могут послужить Ариадненский массив ультраосновных пород и сопровождающий его довольно широкий круг рудо-россыпепроявлений полезных компонентов [3]. Целью нашего исследования послужило установление особенностей их концентрации и размещения. В качестве инструмента при этом использовались результаты углубленных комплексных исследований самородного золота.

Минералогические исследования осуществлялись с применением электронно-зондового микроанализатора "Jeol: Superprobe JXA 8100 с системой "INCA Energy" 350 Oxford Instruments и электронного сканирующего микроскопа EVO-500XVP с системой "INCA Energy" 350 Oxford Instruments. Образцы для электронно-зондового микроанализа готовили в виде полированных шайб с запрессованными в них эпоксидной смолой минеральными зернами. На поверхности образцов в вакууме на установке CC 7650 ("Quarum Technologies Ltd.", Великобритания) напыляли проводящий слой углерода толщиной до 20 нм.

Анализ микроэлементного состава проб выполнен на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) Agilent 7500с ("Agilent Technologies", Япония), оборудованном распылителем Бабингтона, охлаждаемой распылительной камерой Скотта и заземленной горелкой Фассела. Использовались никелевые конусы самплера и скиммера. Определение петрогенных элементов проводилось на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой iCAP 6500 Duo (ИСП-АЭС) ("ThermoScientific", США).

Изотопный анализ серы сульфидов выполнен после соответствующей пробоподготовки мономинеральных проб [4]. Измерение изотопных соотношений серы проведено на изотопном массспектрометре Finnigan MAT 253 ("ThermoFinnigan", Bremen, Germany) с использованием двойной системы напуска. Определения изотопного состава приведены относительно лабораторного рабочего стандарта, калибровка которого выполнена с использованием международных стандартов IAEA-S-1, IAEA-S-2, IAEA-S-3 и NBS-123. Погрешность определения δ^{34} S составляла ±0.1‰.

В геологическом строении изученной площади, приуроченной к центральной части Приморского края, принимают участие верхнеюрские турбидиты и олистостромы аккреционной призмы с включениями позднепалеозойских и нижне-

¹Дальневосточный геологический институт

Дальневосточного отделения Российской академии наук, Владивосток, Россия

^{*}E-mail: vpmol@mail.ru



Рис. 1. Схема геологического строения Ариадненского рудно-россыпного узла. Составлена авторами с использованием материалов В.М. Лосива (1990 г.) и И.В. Кемкина и соавт. [17]. 1 - четвертичные аллювиальные отложения; 2 верхнеюрские турбидиты и олистостромы аккреционной призмы с включениями позднепалеозойских и нижнемезозойских океанических кремней, сланцев, известняков и базальтов; 3 - дайки основного (а) и кислого (б) состава (K₂); 4 - диориты, кварцевые диориты, гранодиориты (K₂); 5-8 - породы Ариадненского массива (K₁); 5 - диориты, монцедиориты и сиениты; 6 - габбро; 7 - ильменитовые габбро со шлирами перидотитов; 8 - перидотиты; 9 - разрывные нарушения; 10 - границы разновозрастных стратиграфических и интрузивных образований: достоверные (a), фациальные (δ); 11 - месторождения: (a) Ариадненское, (δ) Тодоховское; 12 - ильменитовые россыпи. Врезка на карте – местопложение изученной площади.

мезозойских океанических кремней, сланцев, известняков и базальтов (рис. 1). Вулканогенноосадочные породы прорваны Ариадненской интрузией ультраосновного состава, южная часть которой сложена перидотитами и оливиновыми пироксенитами, переходящими к северу в ильменитовые и роговообманковые габбро. На севере интрузии преобладают диориты, монцодиориты и сиениты. Вышеперечисленные стратифицированные и магматические образования, в свою очередь, прорваны поздними гранитоидами, дайками основного и кислого состава позднемелового возраста [3].

С ильменитовыми габбро связано Ариадненское проявление золото-ильменитовой минерализации (среднее течение р. Падь Тодохова). Рудные тела представляют собой залежи сложной морфологии северо-восточного простирания протяженностью до 2200 м при ширине до 400 м, и прослеженные по падению до 400 м. Среднее содержание TiO₂ в рудах составляет 6.16%, $V_2O_5 -$ 0.086%, $Fe_2O_3 - 13.28\%$, Sc – 0.0045%. С глубиной в руде отмечается увеличение концентрации Сu и Ni, достигающие, соответственно, 0.1 и 0.3%. Содержание золота колеблется в интервале от 0.0n до 0.n г/т и лишь в единичных случаях достигая 1.39 г/т. Отличительными чертами рудоносных пород являются преобладание легких лантаноидов над тяжелыми, а также европиевый минимум (La/Rb до 15.3, а суммарное содержание лантаноидов меняется от 19.8 до 47 г/т) и накопление Th, Nb, Ta и Zr (до 200 г/т).

Вкрапленные руды месторождения практически полностью сложены ильменитом. На долю сульфидов (пирротина, пентландита, халькопирита, пирита) приходится не более 2–3% рудной массы.

В аллювиальной россыпи р. Падь Тодохова, помимо промышленных концентраций ильменита, выявлено присутствие значительного количества самородного золота, представленного медистой, ртутистой и серебристой разновидностями [3]. Первая из них образует мелкие зерна (менее 0.1 мм) изометричных очертаний. примечательных постоянным присутствием примеси (мас. %) Нд от 3.47 до 4.31. Концентрации Аи и Ад колеблются соответственно от 53.72 до 55.37 и от 39.1 до 41.45. Другая разновидность представлена тонкими (до 0.1 мм) пластинчатыми выделениями ярко-желтого цвета с красноватым оттенком. Типоморфной примесью этих золотин средней пробы (850-900‰) можно считать Си (0.1-3.2 ат. %). Серебристое золото заметно отличается от медистых и ртутистых фаз как морфологией и крупностью выделений, так и присутствием многочисленных вростков кварца, арсенопирита, галенита. Характеризуется резким преобладанием комковидных обособлений размерами до 0.3 мм в поперечнике. Величина значений пробности металла варьирует в довольно узком интервале от 880 до 920‰.

Россыпь, как отмечалось ранее [5], является проекцией рудного тела на горизонтальную плоскость, сохраняя при этом все особенности минерального состава, включая типоморфизм и минеральные ассоциации самородного золота. Так, присутствие ртутистых и медистых разновидностей благородного металла указывает на "ультрабазитовый" тип коренного источника. Находки самородного золота с высокими концентрациями Си и Нд неоднократно отмечались в рудо-россыпепроявлениях. тяготеющих к базит-гипербазитам Урала, Приамурья [6, 7]. В пользу этой точки зрения, в нашем случае, свидетельствует сходство макро-микросоставов шлихового золота "ульрамафитового" профиля и его аналогов из ультраосновных пород [3].

В верховьях р. Падь Тодохова широко развита сеть северо-восточных разрывных нарушений, контролирующих положение антимонит-кварцевых жил Тодоховского проявления, характеризующихся, как показали наши исследования, повышенной золотоностностью. Большей частью они приурочены к экзоконтакту базит-ультрабазитов с углеродсодержащими (до 1–1.5 мас. %) осадочными породами. Черносланцевые толщи обогащены легкими редкоземельными элементами относительно тяжелых, им свойственны отрицательная европиевая аномалия (La/Yb достигает 6.2, суммарное содержание редкоземельных элементов составляет 151 г/т), а также высокие концентрации Rb, Sr, Ba (до 300 г/т).

По простиранию жилы мошностью до 1.5-2 м прослежены до 400 м, по падению – до 300 м. В рудных образованиях установлен широкий спектр элементов от петрогенных до редких, рассеянных и редкоземельных. Формирование сурьмяных руд сопровождается ростом, сравнительно с титановыми, содержаний Rb и Ba (до 150 г/т), возможно, связанным с их заимствованием из вмещающих черносланцевых пород. При этом сохраняются отрицательная европиевая аномалия, низкие концентрации тяжелых элементов и обогащенность легкими лантаноидами (La/Yb до 31, суммарное содержание редкоземельных элементов достигает 45.6 г/т). Концентрации основных полезных компонентов варьируются в следующих пределах: Au до 20.0 г/т, Ag - 500-1820 г/т, Sb – 0.18–23.4 мас. %.

Главный рудный минерал — антимонит на отдельных участках занимает до 50% жильной массы. Состав этого сульфида (Sb_{2.11}S_{2.89}) от стехиометрического отличается небольшим избытком сурьмы. Минералы серебра представлены небольшими выделениями самородного серебра (иногда с примесью Au до 2.5 мас. %), аргентитом и миаргиритом. Реже встречаются арсенопирит, пирит, галенит, алтаит. Из самородных металлов следует отметить Fe, Pb. Довольно часто фиксируются карбид железа, а также интерметаллические соединения систем Fe–Cr и Fe–Cr–Ni.

Самородное золото встречается обычно в виде комковидно-угловатых частиц (диапазон изменений гранулометрической шкалы колеблется в интервале 0.1-0.4 мм) в ассоциации с кварцем, галенитом, алтаитом. Состав изученных золотин (42 зерна) довольно постоянен и меняется в узких пределах (мас. %): Аu – от 85.2 до 92.7, Аg – от 7.3 до 14.6 (табл. 1, ан. 1–8). Особый интерес вызывают находки частиц металла (рис. 2) довольно необычного состава (мас. %), где помимо Au (84.49) и Ag (5.98), присутствуют С (5.54) и N (3.99). Привлекает внимание наличие в отдельных золотинах (рис. 3) примеси Rb до 2.1 мас. % (табл. 1, ан. 9). Поверхности многих частиц золота покрыты наноразмерной пленкой толщиной до 200-300 нм и состоящей (мас. %) из С (47.1), О (37.1), Si (4.8), Fe (2.8).

Для выяснения особенностей происхождения рудного вещества предлагается рассмотреть две модели: магматическую и гидротермальную. Первая из них основана на предположении о первично-магматическом генезисе благороднометальной минерализации, ее связи с ультрабазитами. О возможности существования самородных металлов в мантии свидетельствуют металличе-

-			
№ п/п	Ag	Au	Rb
1	14.46	85.54	_
2	11.77	88.13	—
3	14.77	85.23	—
4	6.84	93.16	—
5	12.19	87.81	—
6	12.09	87.91	—
7	7.28	92.72	—
8	9.27	90.73	—
9	9.33	88.61	2.06

Таблица 1. Состав самородного золота антимониткварцевых жил, мас. %

Примечание. Прочерк — содержание элемента ниже порога чувствительности электронного сканирующего микроскопа.

ские пленки, в том числе и золотые на алмазах. Помимо пленок на алмазах установлено присутствие первичных включений ильменитов. Все это дало возможность А.Б. Макееву и соавт. [8] выдвинуть гипотезу о формировании алмазов из углеродсодержащего расплава самородных металлов. Ранее отмечалось [9], что транспорт благородных металлов может осуществляться в виде углеродсодержащих комплексов, таких как карбонилы, алогенкарбонилы, металлофуллерены, устойчивых при температурах выше 400-500°С. Мантийный флюид, судя по исследованиям газовых включений в первичных породообразующих минералах из ультрабазитов Полярного Урала [10], считающихся мантийными протрузиями [11], весьма насыщен разнообразными летучими углеродистыми соединениями (СО, СО₂, СН₄, C_2H_4 , C_2H_5 и др), а также свободным водородом и азотом. Водородно-метановый газовый режим способствовал восстановлению самородных металлов с растворенными в них азотом и углеродом. Это практически тот же спектр основных примесей, что и в самородном золоте антимониткварцевых жил. Более того, появление углеродистого пленочного покрытия на золотинах, возможно, связано с каталитическими реакциями разложения металлоорганических соединений с образованием твердых фаз на поверхности катализатора, в данном случае, золота [12]. Факт присутствия примесей N и C в самородном золоте имеет принципиальное значение, поскольку может использоваться как при металлогенических построениях, так и оценке перспектив ресурсного потенциала интрузий ультрабазитов не только Дальнего Востока, но и других регионов.

Ключом к расшифровке условий формирования рудного вещества может послужить изотопный состав серы его сульфидов, а точнее изотопный состав пирротина золото-титановых руд и антимонита золото-сурьмяной минерализации. Было установлено, что изотопный состав серы этих сульфидов обладает довольно высокой степенью гомогенности и несколько облегчен относительно серы ультраосновных пород [13]. При этом значения δ^{34} S пирротина укладываются в узкий интервал значения от -3.0 до -3.1%. Для антимонитов величины δ³⁴S сдвигаются в более тяжелую сторону от -1.8 до -1.5%₀. Изотопное фракционирование обусловлено, скорее всего, изменениями физико-химических характеристик рудообразующих флюидов (Eh-pH, температуры) в направлении от центра интрузии (ильменитовые габбро, золото-титановые руды) к ее периферии, обусловивших развитие в экзоконтакте золото-сурьмяной минерализации. В сущности, изотопно-легкий состав сульфилной серы разнотипных руд свидетельствует, скорее всего, об участии в их формирования коровых процессов. Представляется, что наиболее вероятным источником серы явились коровые породы, обогащенные органическим веществом, контаминированные в процессе становления интрузии ультрабазитов. Сульфат-редукция осадочных сульфатов привела к появлению значительных количеств сероводорода. Этот сероводород участвовал как в формировании сульфидов титановых руд, так и сурьмяной минерализации. Появление сурьмы в остаточных рудоносных флюидах также может быть связано с ее мобилизацией из корового вещества. К настоящему времени накоплен значительный материал [14], указывающий на возможность корового происхождения многих металлов, в том числе и сурьмы.

В основе другой модели лежат представления о генетической связи золото-сурьмяной минерализации с поздним гранитоидным магматизмом. Самородное золото подобных образований наиболее серебристое в ряду плутоногенных гидротермальных месторождений [15]. В то же время нельзя исключать гипотетической возможности обогащения руд N, C-содержащим золотом за счет мафит-ультрамафитов, послуживших боковыми породами для флюидов, формировавших золото-сурьмяную минерализацию в эндоконтакте интрузии. Появление изотопно-легкой сульфидной серы могло быть связано с выносом органического вещества из черносланцевых пород гидротермальными растворами с последующим восстановлением его до сероводорода. При этом метасоматические преобразования могли сопровождаться выносом рудогенных элементов из осадочных пород, отличавшихся их повышенной концентрацией по сравнению с эдуктом, с последующим их поступлением в гидротермальную систему. Свидетельством чему может послужить Rb-содержащее золото в антимонит-кварцевых рудах, где их присутствие увязывается с гидротермальной переработкой черносланцевых толщ.



Рис. 2. Изображение N, С-содержащей частицы золота с соответствующим энергодисперсионным спектром.

Наличие углеродистых черносланцевых пород в околоинтрузивной зоне могло оказаться благоприятным фактором для локализации сурьмяного оруденения. Эти осадочные толщи могли играть роль физико-химических барьеров для разгрузки золотоносных флюидов. Ариадненская интрузия в этом контексте обнаруживает черты сходства с Кедровским и Ирокиндинским массивами базит-ультрабазитов (Забайкалье), где наряду с ильменит-титаномагнетиновыми рудами отмечены золотоносные кварцевые жилы [16]. В непосредственной близости от массивов разрабатываются Кедровское и Ирокиндинское золоторудные месторождения, представленные убогосульфидными и сульфидно-кварцевыми жильными образованиями. Имеющиеся материалы дают основания полагать, что и в нашем случае внешний контур ультрабазитов перспективен на

выявление промышленной золотой минерализации.

кэВ

Таким образом, в результате выполненных исследований выявлена повышенная золотоносность антимонит-кварцевых жил Тодоховского проявления, приуроченного к экзоконтакту Ариадненской интрузии ультрабазитов. Находки золота с повышенной концентрацией углерода и азота свидетельствуют в пользу мантийного происхождения рудного вещества. В то же время изотопно-легкая сера антимонитов, а также присутствие примеси рубидия в отдельных золотинах указывает на возможность участия в рудообразовании углеродсодержащих черносланцевых пород околоинтрузивной зоны. Выявленные индикаторные свойства самородного золота ультрабазитов позволят не только уточнить особенности



Рис. 3. Rb-содержащая золотина с соответствующим энергодисперсионным спектром.

его генезиса, но и наметить локальные участки, перспективные на тот или иной тип руд.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность К.Н. Доброшевскому за предоставленный материал для исследования.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследования выполнены за счет средств гранта РФФИ № 20-05-00525.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Khanchuk A.I., Kemkin I.V., Kruk N.N.* The Sikhote-Alin orogenic belt, Russian South East: terranes and the formation of continental lithosphere based on geological and isotopic data // Journal of Asian Earth Sciences. 2016. V. 120. P. 117–138. https://doi.org/10.1016/j.jseaes.2015.10.023

- U.S. Geological Survey. Mineral commodity summaries 2018. 200 p. https://doi.org/10.3133/70194932
- 3. Ханчук А.И., Молчанов В.П., Андросов Д.В. Первые находки самородных золота и платины в ильменитовых россыпях Ариадненской интрузии базитультрабазитов (Приморье) // ДАН. 2020. Т. 492. № 2. С. 39–43. https://doi.org/10.31857/S2686739720060079

4. *Гриненко В.А.* Приготовление двуокиси серы для изотопного состава // Журнал неорганической химии. 1962. № 7. С. 2578–2582.

5. *Савва Н.Е., Прейс В.К.* Атлас самородного золота Северо-Востока СССР. Москва: Наука. 1990. 292 с.

ДОКЛАДЫ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК. НАУКИ О ЗЕМЛЕ том 507 № 2 2022

- 6. *Мурзин В.В., Малюгин А.А.* Типоморфизм золота зоны гипергенеза (на примере Урала). Свердловск: УНЦ, 1987. 96 с.
- Молчанов В.П., Зимин С.С., Гвоздев В.И. Роль апогипербазитов в формировании платиноидно-золотых россыпей Гарьского узла (Среднее Приамурье) / Рудные месторождения континентальных окраин. Владивосток: Дальнаука. 2001. Вып. 2. Т. 2. С. 219–232.
- 8. *Макеев А.Б., Филиппов В.Н.* Металлические пленки на природных алмазах (месторождение Ичетью, Средний Тиман) // ДАН. 1999. Т. 368. № 6. С. 808– 812.
- 9. Жмодик С.Н., Миронов А.Г., Агафонов Л.В. и др. Углеродизация гипербазитов Восточного Саяна и золото-палладий — платиновая минерализация // Геология геофизика. 2004. Т. 45. № 2. С. 228–243.
- Брянчанинова Н.И. Газовые включения в породообразующих силикатах ультрабазитов Полярного Урала, как характеристика флюидного режима мантии. Алмазы и алмазоносность Тимано-Ураль-

ского региона. Материалы Всероссийского совещания. Сыктывкар: Геопринт, 2001. С. 88–90.

- 11. *Макеев А.Б.* Минералогия альпинотипных ультрабазитгов Урала. СПб.: Наука, 1992. 197 с.
- 12. Паддефет Р. Химия золота. М.: Мир, 1982. 264 с.
- 13. *Rollinson H.R.* Using geochemical data: evalution, presentation, interpretation. Longman Group UK Ltd, 1993. 352 p.
- 14. *Озерова Н.А.* Ртуть и эндогенное рудообразование. М: Наука, 1986. 232 с.
- 15. Спиридонов Э.М., Плетнев П.А. Месторождение медистого золота Золотая гора (о "золото-родингитовой" формации). М: Науч. Мир, 2002. 220 с.
- Кислов Е.В., Гусев Ю.П., Орсоев Д.А., Бадмацыренова Р.А. Титаноносность Западного Забайкалья // Руды и металлы. 2009. № 4. С. 5–14.
- Kemkin I.V., Khanchuk A.I., Kemkina R.A. Accretionary prisms of the Sikhote-Alin Orogenic Belt: Composition, structure and significance for reconstruction of the geodynamic evolution of the eastern Asian margin // Journal of Geodynamics. 2016. V. 102. P. 202–230. https://doi.org/10.1016/j.jog.2016.10

THE FIRST DATA ON GOLD-ANTIMONY MINERALIZATION OF THE ARIADNE INTRUSION OF ULTRABASITES (PRIMORYE)

Academician of the RAS A. I. Khanchuk^a, V. P. Molchanov^{a,#}, and D. V. Androsov^a

^aFar Eastern geological Institute, Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russian Federation [#]E-mail: vpmol@mail.ru

In the south of the Russian Far East, a new promising type of mineral sources has been identified – titaniumbearing intrusions of ultrabasic rocks of the Sikhote-Alin orogenic belt. The main features of mineralogy and geochemistry of antimonite-quartz veins established in the exocontact of one of these intrusions – Ariadne. It is shown that mantle and crustal processes participated in the formation of gold-titanium and gold-antimony ores. The revealed typomorphic properties of native gold of ultrabasites open up new opportunities for revaluation of the prospects of the raw material base of strategic metals of Primorye.

Keywords: antimonite, gold, silver minerals, quartz veins, basite-ultrabasites, Ariadne massif, Primorye