

Минералы висмута и сурьмы в месторождениях и рудопрооявлениях золота в Кольском регионе

Калинин А.А., Савченко Е.Э.

Геологический институт КНЦ РАН, Апатиты, kalinin@geoksc.apatity.ru

Аннотация. Минералы сурьмы и висмута являются типоморфными минералами рудопрооявлений и месторождений золота. Минералы сурьмы представлены антимонидами Ni, Ag и Au, сульфоантимонидами Fe, Ni и Co и сульфосолями Pb, Ag, Cu. Большое разнообразие минеральных видов сурьмы установлено на месторождении Оленинском, а на других рудных объектах это единичные находки 1–2 минеральных видов. Минералы сурьмы чаще всего встречаются в сростаниях с галенитом и замещают его. Минералы висмута встречаются значительно чаще, чем соединения сурьмы, это самородный висмут и висмутотеллуриды, реже отмечаются сульфиды, сульфосоли и селениды висмута. Самородный висмут и висмутотеллуриды образуют включения в галените, их появление обусловлено перераспределением висмута в собственные фазы из изоморфной примеси в галените при снижении температуры минералообразования. В метаморфизованных рудах месторождения Оленинского, рудопрооявления Панареченского и в кварцевых жилах Сергозерского рудопрооявления отмечены структуры кристаллизации сульфидного расплава, представляющие собой симплектитовые сростки сульфидных минералов с участием соединений легкоплавких элементов, в том числе висмута и сурьмы. Участки со структурами кристаллизации сульфидного расплава располагаются на границе зерен сульфидов с жильными минералами, либо выполняют микрожилки в крупных зернах сульфидов. Известно, что расплав висмута активно сорбирует золото как из твердых фаз, так и из гидротермальных растворов/флюидов. На примере Сергозерского рудопрооявления показана роль висмута в формировании золото-серебряной минерализации в кварцевых жилах.

Ключевые слова: Кольский регион, висмут, сурьма, золото, сульфосоли, теллуриды.

Sb and Bi minerals in gold deposits and occurrences in the Kola region

Kalinin A.A., Savchenko Ye.E.

Geological Institute KSC RAS, Apatity, kalinin@geoksc.apatity.ru

Abstract. Sb and Bi minerals are typomorphic mineral species in gold deposits and occurrences. Antimonides of Ni, Ag and Au, sulfoantimonides of Fe, Ni, and Co and sulfosalts of Pb, Ag and Cu are the main Sb minerals in the Kola region. A wide range of Sb mineral species was found at the Oleninskoe gold deposit, at other ore sites only 1–2 mineral species of Sb were found. Antimony minerals mostly form aggregates with galena and replace it. Bismuth minerals are more widespread than antimonial. The main bismuth minerals are native bismuth and bismuth tellurides; sulfides, sulfosalts and selenides were noted occasionally. Native bismuth and bismuth tellurides form minor inclusions in galena due to re-distribution of bismuth from isomorphic impurity in galena to proper mineral forms when the temperature decreases. Structures of crystallization of sulfide melt were defined in metamorphosed ores in the Oleninskoe deposit, Panarechenskoe occurrence and in quartz veins of the Sergozerskoe occurrence. The aggregates with structures of sulfide melt crystallization include minerals of elements with low melting point, first of all Bi and Sb. These aggregates are located at the boundaries of bigger grains of the main sulfides (galena, pyrrhotite, arsenopyrite, pyrite) with gangue minerals, or form inclusions and fill veinlets in the main sulfides. Bismuth melt is known as a gold scavenger, because it intensely sorbs gold from sulfide grains and from hydrothermal melts/fluids. The role of bismuth in formation of gold-silver mineralization is illustrated on the example of quartz veins in the Sergozerskoe occurrence.

Keywords: Kola region, bismuth, antimony, gold, sulfosalts, tellurides.

Введение

Сурьма и висмут – химические элементы, повышенное содержание которых сопровождает месторождения золота различных генетических типов, и собственные минералы названных элементов нередко присутствуют в составе руд золота. Не является исключением Кольский регион, где соединения сурьмы и висмута установлены на большинстве известных рудопрооявлений золота. Вопросам минералогии Bi и Sb в регионе и их возможной роли в формировании минерализации золота и серебра посвящена настоящая статья.

Распределение минералов висмута и сурьмы в рудопрооявлениях золота

Характерной особенностью висмута и, в меньшей степени, сурьмы является способность формировать собственные минеральные фазы даже при весьма низком содержании их в породах и рудах. Крупный размер ионов висмута и сурьмы и их халькофильные свойства существенно ограничивают круг элементов, которые висмут и сурьма могут замещать изоморфно. Так, висмут в незначительных количествах может входить в галенит, замещая свинец, а сурьма – замещать мышьяк, но чаще эти элементы образуют микровыделения собственных минералов.

Таблица 1. Минералы сурьмы в месторождениях и рудопрооявлениях золота в Кольском регионе.

Table 1. Sb minerals in gold deposits and occurrences in the Kola region.

| Химические соединения | Минеральные виды и их формулы | | Оленинское | Пеллапах | Сергозеро | Панареченское | Майское |
|-----------------------|-------------------------------|--|------------|----------|-----------|---------------|---------|
| | | | | | | | |
| Антимониды | Ауростибит | AuSb ₂ | + | | | | |
| | Дискразит | Ag ₃ Sb | ++ | | | | |
| | Нисбит | NiSb ₂ | + | | | | |
| | Брейтгауптит | NiSb | + | | | | |
| Сульфоантимониды | Гудмундит | FeSbS | ++ | + | | | |
| | Ульманит | NiSbS | + | | + | | |
| | Костибит | CoSbS | | | | | + |
| Сульфотеллуриды | Бенлеонардит | Ag ₁₅ Cu(Sb,As) ₂ S ₇ Te ₄ | | | | + | |
| Сульфосоли | Тетраэдрит | Cu ₆ (Cu ₄ Fe ₂)Sb ₄ S ₁₃ | + | ++ | | + | |
| | Аргентотетраэдрит | Ag ₆ (Cu ₄ Fe ₂)Sb ₄ S ₁₃ | +++ | | | | |
| | Пираргирит | Ag ₃ SbS ₃ | ++ | | | | |
| | Физелиит | Ag ₃ Pb ₁₄ Sb ₂₁ S ₄₈ | ++ | | | | |
| | Диафорит | Ag ₃ Pb ₂ Sb ₃ S ₈ | ++ | | | | |
| | Овихиит | Ag ₃ Pb ₁₀ Sb ₁₁ S ₂₈ | ++ | | | | |
| | Рамдорит | Pb _{5,9} Fe _{0,1} Mn _{0,1} In _{0,1} Cd _{0,2} Ag _{2,8} Sb _{10,8} S ₂₄ | ++ | | | | |
| | Учукчакуаит | AgMnPb ₃ Sb ₅ S ₁₂ | ++ | | | | |
| | Канфилдит-Te | Ag ₈ Sn(Te,S) ₆ | + | | | | |
| | Стефанит | Ag ₅ SbS ₄ | + | | | | |
| | Миаргирит | AgSbS ₂ | + | | | | |
| | Полибазит | [Ag ₉ CuS ₄][(Ag,Cu) ₆ (Sb,As) ₂ S ₇] | + | | | | |
| | Буланжерит | Pb ₅ Sb ₄ S ₁₁ | +++ | | | + | |
| | Фалькманит | Pb ₃ Sb ₂ S ₆ | ++ | | | | |
| | Семсеит | Pb ₉ Sb ₈ S ₂₁ | ++ | | | | |
| | Менегинит | Pb ₁₃ CuSb ₇ S ₂₄ | + | | | | |
| | Бурнонит | CuPbSbS ₃ | ++ | | | | |
| | Фаматинит | Cu ₃ SbS ₄ | | | | + | |
| Фрейслебенит | AgPbSbS ₃ | | | | + | | |

Примечание: в таблицах 1 и 2 учтены данные публикаций (Волошин и др., 2012; Чернявский и др., 2013; Иващенко, Голубев, 2011).

Минералы сурьмы распространены в регионе менее широко, чем соединения висмута, они отмечены только на 5 рудопрооявлениях, и на 4 из них это лишь единичные находки.

Представлены минералы сурьмы антимонидами Ni, Ag и Au, сульфоантимонидами Fe, Ni и Co и сульфосолями Pb, Ag, Cu (табл. 1).

Наиболее разнообразна минералогия сурьмы на Оленинском месторождении, детально описанная в (Калинин и др., 2021). Здесь широко развиты сульфосоли Pb, Ag, Cu аргентотетраэдрит (3 генерации), буланжерит, фалькманит, семсейит, диафорит, овихиит, учукчакуайт, рамдорит, физелиит, менегинит, пираргирит и другие более редкие, а из сульфоантимонидов и антимонидов часто встречаются гудмундит, дискразит, редко ульманит, брейтгауптит, нисбит, аурустибит (табл. 1).

Установлено, что наиболее ранними из минералов сурьмы являются аргентотетраэдрит-1 и гудмундит, которые отлагались близкоодновременно с галенитом, позднее развивались сульфосоли свинца, затем свинца и серебра (и параллельно с ними аргентотетраэдрит-2 и дискразит), а затем сульфосоли серебра – пираргирит, стефанит, миаргирит (Калинин и др., 2021). Антимониды никеля ульманит, брейтгауптит и нисбит отмечены преимущественно в структурах кристаллизации сульфидных расплавов (Калинин, Савченко, 2020).

Тетраэдрит и сульфосоли свинца буланжерит и фрейеслебенит в сростаниях с галенитом установлены в мультиминеральных включениях в пирите на колчеданном рудопроявлении Панареченском.

Минералы висмута установлены на 9 изученных рудных объектах. Висмут встречается в самородном виде, отмечены его сульфиды и сульфосоли, теллуриды и селениды (табл. 2). Чаще всего на рассматриваемых месторождениях/рудопроявлениях отмечаются самородный висмут и теллуриды висмута.

Таблица 2. Минералы висмута в месторождениях и рудопроявлениях золота в Кольском регионе.

Table 2. Bi minerals in gold deposits and occurrences in the Kola region.

| Химические соединения | Минеральные виды и их формулы | | Оленинское | Пеллапахк | Оленегорск | Сергозеро | Кичаны | Панареченское | Майское | Кайралы | Озерное |
|-----------------------|-------------------------------|---|--|-----------|------------|-----------|--------|---------------|---------|---------|---------|
| | | | | | | | | | | | |
| Самородные | Висмут | Bi | + | + | + | + | | + | | | |
| Сульфиды и сульфосоли | Висмутинит | Bi ₂ S ₃ | | + | | + | | | + | | |
| | Икунолит | Bi ₄ (S,Se) ₃ | | | | + | | | | | |
| | Матильдит | AgBiS ₂ | | | | + | | | | | |
| | Лиллианит | Pb _{3-2x} Ag _x Bi _{2+x} S ₆ | | + | | | | | | | |
| | Виттихенит | Cu ₃ BiS ₃ | | | + | | | | | | |
| Селениды | Богдановичит | AgBiSe ₂ | | | | | | | | + | |
| Теллуриды | Пильзенит | Bi ₄ Te ₃ | | | + | | + | + | | | |
| | Теллуровисмутит | Bi ₂ Te ₃ | | | + | | | ++ | + | | + |
| | Цумоит | BiTe | | | + | | | ++ | + | | + |
| | Хедлейит | Bi ₄ Te ₇ | | + | + | + | | + | | | |
| | Раклиджит | PbBi ₂ Te ₄ | | | + | | | + | | | + |
| | Вольнскит | AgBiTe ₂ | | | | | | | + | | |
| | Кочкарит | PbBi ₄ Te ₇ | | | | | | + | | | |
| Сульфо-теллуриды | Тетрадимит | Bi ₂ Te ₂ S | | | | | | + | + | | |
| | Ингодит | Bi ₂ TeS | | | | | | + | | | |
| | Жозеит-А | Bi ₄ TeS ₂ | | | | | | + | | | |
| | Баксанит | Bi ₆ Te ₂ S ₃ | | | | | | + | | | |
| | Алексит | PbBi ₂ Te ₂ S ₂ | | | | | | ++ | | | |
| | Селено-теллуриды | Поубаит | PbBi ₂ (Se,Te,S) ₄ | | | | | | + | | + |
| | Кавацулит | Bi ₂ Te ₂ Se | | | | | | + | | ++ | |
| | Скиппенит | Bi ₂ TeSe ₂ | | | | | | | | + | |

Минерализация висмута на Сергозерском рудопоявлении отмечена в кварцевых жилах и в гидротермальной брекчии в дайках диоритовых порфиров. Висмут самородный образует преимущественно эмульсионную вкрапленность в галените, более крупные (до 70 мкм) выделения тяготеют к краевым частям зерен галенита. Формирование вкрапленности висмута обусловлено его перераспределением в собственные фазы из изоморфной примеси в галените при снижении температуры в условиях низкой активности серы и серебра (в противном случае вместо самородного металла присутствовали бы сульфосоли Pb, Bi, Ag, S, например, лиллианит или матильдит). Нередко кроме самородного висмута в составе вкрапленности в галените присутствуют висмутотеллуриды.

На более поздней стадии при повышении активности S в виде каймы по самородному висмуту развивались сульфосоли (матильдит) и сульфиды висмута и серебра бисмутинит, икунолит, экерит, ялпаит, акантит (Калинин, Савченко, 2017).

На Оленинском месторождении самородный висмут был отмечен в ассоциациях с гудмундитом и измененным дискразитом. Есть основание предполагать, что в данном случае формирование минерализации висмута связано с его перераспределением в самородную форму из изоморфной примеси в минералах сурьмы.

Теллуриды и сульфотеллуриды висмута наиболее широко представлены в колчеданных рудах Панареченского рудопоявления, где во включениях в пирите отмечены все минералы системы Bi(\pm Pb)-Te (хедлейит, пильзенит, цумоит, теллуrowисмутит, раклиджит) и несколько минеральных видов системы Bi(\pm Pb)-Te-S (тетрадимит, ингодит, жозеит-А, алексит и др.). Относительно часто встречаются цумоит, теллуrowисмутит и, алексит, находки других минералов редки (Волошин и др., 2012; Чернявский и др., 2013).

Также все известные минералы системы Bi-Te обнаружены в скарноидах Оленегорской группы месторождений (Базай, Иванюк, 2006, 2008), но здесь это очень редкие акцессорные минералы. Цумоит, теллуrowисмутит и раклиджит установлены на месторождении Майском и рудопоявлении Озерном в поясе Салла-Куоляярви.

Минералы сурьмы и висмута в структурах кристаллизации сульфидных расплавов

Известно, что если сульфидные руды содержат соединения халькофильных элементов с низкой температурой плавления (Ag, Cd, Tl, Pb, Zn, As, Sb, Bi, Se, Te), то при метаморфизме таких руд может произойти частичное плавление сульфидных минералов, содержащих перечисленные элементы, и это приводит к образованию малых порций (капель) сульфидного расплава (Frost et al., 2002; Tomkins et al., 2006; Tomkins, 2007). В сформировавшийся расплав переходят путем диффузии элементы-примеси из основных сульфидов, что обуславливает сложный многокомпонентный состав расплавных капель. При их кристаллизации формируются микросрастания минералов Ag, Sb, Bi, Pb, Ni, Cu, Fe, S, Te и некоторых других элементов, а вследствие различного состава расплава во включениях новообразованные комбинации минералов исключительно многообразны.

Такие полиминеральные образования установлены в Кольском регионе на месторождении Оленинском, в колчеданных рудах Панареченского рудопоявления, а также в кварцевых жилах с золото-серебряно-висмутовой минерализацией, развивающихся в дайках диоритовых порфиров на рудопоявлении Сергозерском (рис. 1).

Расплавные включения располагаются преимущественно на границе сульфидных минералов (пирротина, пирита, галенита, сфалерита, аргентотетраэдрита) с кварцем, реже во включениях и в микропрожилках в указанных сульфидах, а также в арсенопирите. На месторождении Оленинском в составе структур кристаллизации сульфидных расплавов преобладают соединения сурьмы и серебра, которые детально описаны в (Калинин, Савченко, 2020). На Панареченском проявлении такие образования включают минералы Bi, Te, Pb и Ag и они обычно встречаются во включениях в пирите: см. фотографии в статьях (Волошин и др., 2012; Чернявский и др., 2013). На Сергозерском рудопоявлении выявлены структуры кристаллизации расплавов, включающие минералы висмута и серебра (рис. 1, 2).

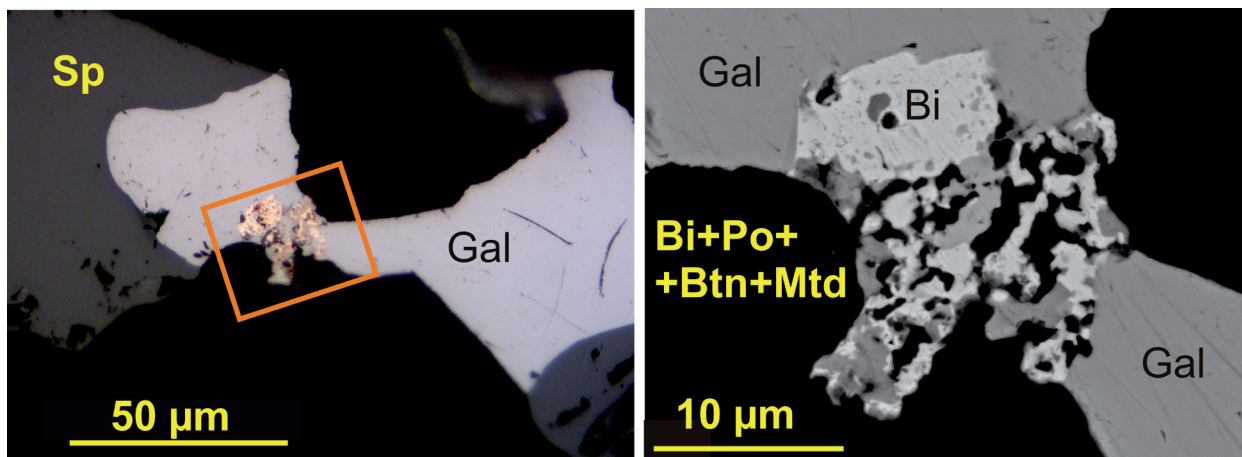


Рис. 1. Участок срастания самородного висмута (Bi) с висмутинитом (Btn), матильдитом (Mtd) и пирротинитом (Po) в зерне галенита (Gal). Слева – фото шлифа, без анализатора, справа – фотография детального участка, выделенного рамкой, в обратно-рассеянных электронах, Сергозерское рудопроявление.

Fig. 1. Aggregate of native bismuth (Bi), bismuthinite, matildite and pyrrhotite in galena (Gal). Polished section photo under the plane polarized light (left) and image of the framed detailed section of the aggregate in back-scattered electrons (right), Sergozerskoe deposit.

Известно, что расплав висмута способен вместить до 37 ат. % Au, до 18 ат. % Te, но только 5 ат. % серы (Ciobanu et al., 2006 и ссылки там). Капли расплава висмута активно сорбируют золото как из твердых фаз путем диффузии, так и из гидротермальных растворов/флюидов, причем даже недосыщенных золотом (Ciobanu et al., 2006; Jian et al., 2022 и ссылки там). Поэтому висмут получил в научной литературе прозвище «scavenger of gold» – «поглотитель золота», и ему отводится важная роль в формировании и преобразовании месторождений и рудопроявлений золота.

Участие минеральных фаз висмута в формировании минерализации золота и серебра наблюдается в кварцевых жилах Сергозерского рудопроявления. Встречается электрум в срастаниях симплектитового типа вместе с самородным висмутом и матильдитом (рис. 2).

Микропрожилки висмута самородного, матильдита, галенита и электрума (или самородного золотосодержащего серебра) отмечаются в зернах арсенопирита (рис. 3).

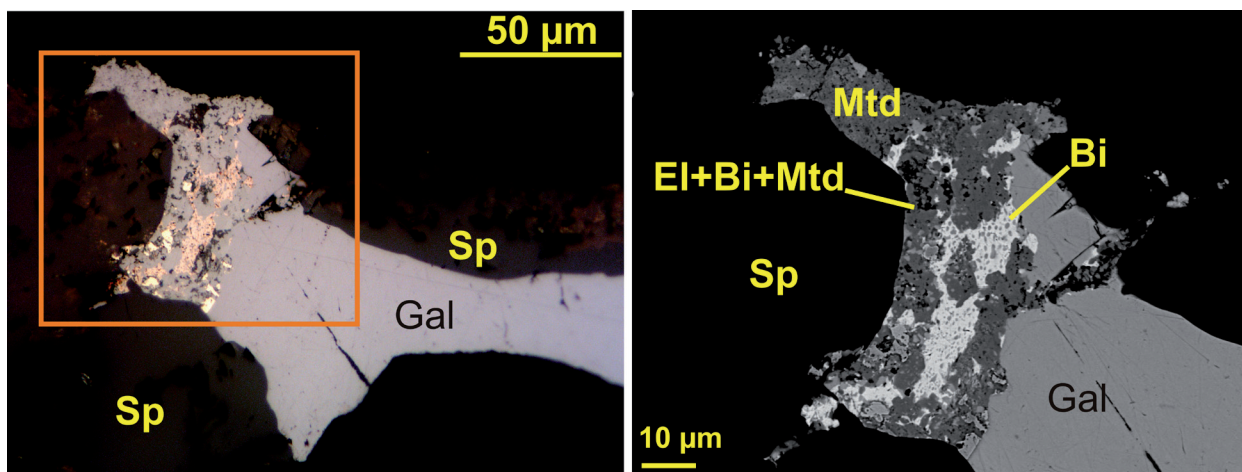


Рис. 2. Участок срастания самородного висмута (Bi) с электрумом (El) и матильдитом (Mtd) на границе сфалерита и галенита. Слева – фото шлифа, без анализатора, справа – фотография детального участка, выделенного рамкой, в обратно-рассеянных электронах, Сергозерское рудопроявление.

Fig. 2. Aggregate of native bismuth (Bi), electrum (El) and matildite (Mtd) at the boundary of sphalerite and galena. Polished section photo under plane polarized light (left) and image of the framed detailed section of the aggregate in back-scattered electrons (right), Sergozerskoe deposit.

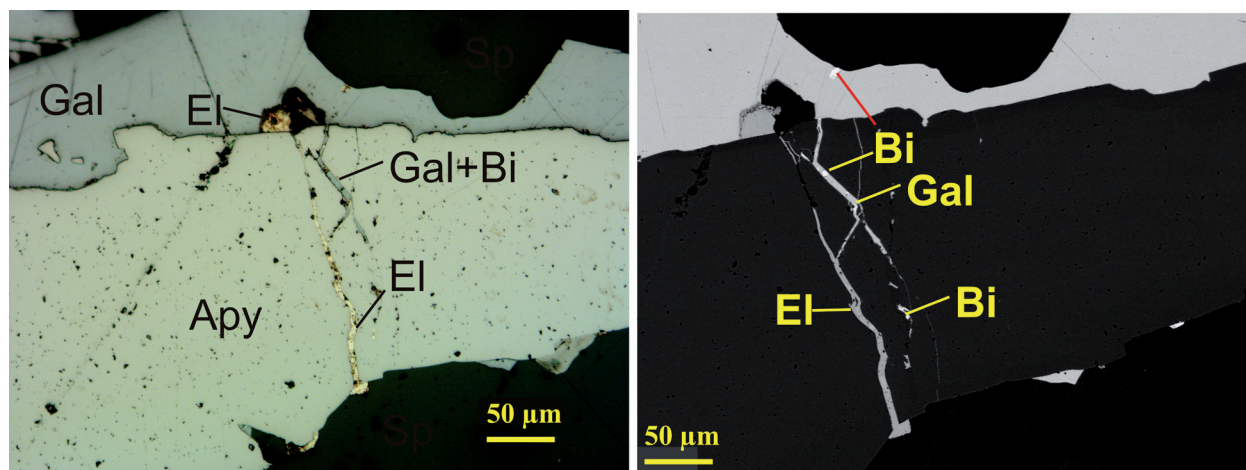


Рис. 3. Микропрожилки самородного висмута (Bi) с электрумом (El) и галенитом (Gal) в арсенопирите. Слева – фото аншлифа, без анализатора, справа – фотография в обратно-рассеянных электронах, Сергозерское рудопроявление.

Fig. 3. Veinlets of native bismuth (Bi), electrum (El) and galena (Gal) in arsenopyrite. Polished section photo under plane polarized light (left) and image in back-scattered electrons (right), Sergozerskoe deposit.

При этом на выходе из трещины в арсенопирите на границе с кварцем иногда образуются своеобразные «конусы выноса» электрума, отжатого из микропрожилка (рис. 3).

Вполне вероятно, что аналогичную висмуту роль в формировании золото-серебряной минерализации могла играть и сурьма. На это указывает тесная ассоциация электрума второй и третьей генерации на Оленинском месторождении с гудмундитом и с дискразитом соответственно (Калинин и др., 2021).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 22-27-00589.

Литература

1. Базай А.В., Иванюк Г.Ю. Золотосеребряная минерализация околорудных скарноидов Оленегорского месторождения // Труды III Ферсмановской научной сессии. Апатиты, 27-28 апреля 2006 г. Апатиты. Изд-во К&М. 2006. С. 102–106.
2. Базай А.В., Иванюк Г.Ю. Самородные элементы в породах полосчатой железорудной формации Кольского полуострова // Записки РМО. 2008. № 5. С. 34–47.
3. Волошин А.В., Чернявский А.В., Войтеховский Ю.Л. Теллуридная минерализация в золоторудных проявлениях Панареченской вулcano-тектонической структуры, Кольский п-ов // Вестник КНЦ РАН. 2012. № 1. С. 66–79.
4. Ивашенко В.И., Голубев А.И. Золото и платина Карелии: формационно-генетические типы оруденения и перспективы. Петрозаводск. Изд-во: КарНЦ РАН. 2011. 369 С.
5. Калинин А.А., Савченко Е.Э. Серебряно-висмутовая минерализация на Сергозерском рудопроявлении золота // Вестник МГТУ. 2017. Т. 20. № 1/1. С. 60–71.
6. Калинин А.А., Савченко Е.Э. Структуры кристаллизации сульфидных расплавов как признак метаморфизма руд Оленинского месторождения золота // Вестник МГТУ. 2020. Т. 23. № 1. С. 29–37. DOI: 10.21443/1560-9278-2020-23-1-29-37.
7. Калинин А.А., Савченко Е.Э., Прокофьев В.Ю. Минералогия и особенности генезиса месторождения золота Оленинского (Кольский полуостров). Апатиты: Издательство ФИЦ КНЦ РАН, 2021. 162 с. ISBN 978-5-91137-446-4 DOI: 10.37614/978.5.91137.446.4.
8. Чернявский А.В., Волошин А.В., Войтеховский Ю.Л. Золоторудные проявления Панареченской вулcano-тектонической структуры, Кольский регион: типы рудной минерализации // Записки Российского минералогического общества. 2013. № 6. С. 32–45.
9. Ciobanu C.L., Cook N.J., Damian F., Damian G. Gold scavenged by bismuth melts: An example from Alpine shear-remobilizates in the Highis Massif, Romania // Mineralogy and Petrology. 2006. V. 87. P. 351–384. DOI 10.1007/s00710-006-0125-9.

10. Frost B.R., Mavrogenes J.A., Tomkins A.G. Partial melting of sulfide ore deposits during medium- and high-grade metamorphism // *Can. Miner.* 2002. V. 40. P. 1–18.
11. Jian W., Mao J., Cook N.J., Chen L., Xie G, Xu J., Song S., Hao J., Li R., Liu J. Intracrystalline migration of polymetallic Au-rich melts in multistage hydrothermal systems: example from the Xiaoqinling lode gold district, central China // *Mineralium Deposita.* 2022. V. 57. P. 147–154. <https://doi.org/10.1007/s00126-021-01090-z>.
12. Tomkins A.G. Three mechanisms of ore re-mobilisation during amphibolite facies metamorphism at the Montauban Zn–Pb–Au–Ag deposit // *Mineralium Deposita.* 2007. V. 42. P. 627–637.
13. Tomkins A.G., Frost B.R., Pattison D.R.M. Arsenopyrite melting during metamorphism of sulfide ore deposits // *Can. Miner.* 2006. V. 44. P. 1025–1042.