

УДК 549.452.3+549.452.4(571.52)

ИОДСОДЕРЖАЩИЕ МИНЕРАЛЫ РЯДА ХЛОРАРГИРИТ–БРОМАРГИРИТ В ОКИСЛЕННЫХ РУДАХ ЗОЛОТО–КВАРЦЕВЫХ РУДОПРОЯВЛЕНИЙ ХААК–САИР И ТАРДАН-2 (ТУВА, РОССИЯ)

Кужугет Ренат Васильевич¹,
rkuzhuget@mail.ru

Монгуш Андрей Александрович¹,
amongush@inbox.ru

Ооржак Шолбан Николаевич¹,
sholban1988@mail.ru

Бутанаев Юрий Владимирович¹,
jyra3@mail.ru

¹ Тувинский институт комплексного освоения природных ресурсов СО РАН,
Россия, 667007, г. Кызыл, ул. Интернациональная, 117 а.

Редкая распространённость природных иодсодержащих минералов ряда хлораргирит–бромаргирит, их растворимость в воде, сравнительно небольшие размеры, минеральные формы (единичные микрозёрна, корки, налёты, кристаллы микронного размера), небольшая твёрдость – 1,5–2,5, неустойчивость при воздействии электронного пучка в процессе микрозондового анализа обусловили сравнительно слабую изученность их минералого-геохимических особенностей.

Цель работы: выяснение генезиса и минералого-геохимических особенностей иодсодержащих минералов ряда хлораргирит–бромаргирит в окисленных рудах на примере золото-кварцевых рудопроявлений Хаак-Саир и Тардан-2.

Методы исследования: полевые исследования, детальные минералогические исследования с изучением рудной минерализации в полированных шлифах (аншлифах) с помощью растровых сканирующих электронных микроскопов MIRA 3 LMU (Tescan Orsay Holding) с системами микроанализа INCA Energy 450+XMax 80 и INCA Wave 500 (Oxford Instruments Nanoanalysis Ltd) и Tescan Vega 3 sbu с ЭДС Oxford Instruments X-act.

Результаты исследования. В окисленных рудах золото-кварцевых рудопроявлений Хаак-Саир и Тардан-2 выявлены и описаны гипергенные иодсодержащие минералы ряда хлораргирит–бромаргирит. Установлено, что на Хаак-Саире в ряду AgCl–AgBr иодсодержащие разности представлены I-содержащим бромистым хлораргиритом (I до 8,16 мас. %), I-содержащим хлористым бромаргиритом (I до 11,11 мас. %), Cl-содержащим иодистым бромаргиритом (I до 13,94 мас. %) и иодистым бромаргиритом (I до 15,45 мас. %), на Тардан-2 – I-содержащим бромистым хлораргиритом (I до 4,29 мас. %), I-содержащим хлористым бромаргиритом (I до 10,16 мас. %). Галогениды в рассматриваемых рудопроявлениях распространены по мере уменьшения их растворимости: AgCl→AgBr→AgI. На Хаак-Саире и Тардан-2 в ряду AgCl–AgBr содержание иода увеличивается от хлористых фаз к более бромистым фазам, т. е. параметры гранецентрированной кубической решётки постепенно увеличиваются от AgCl к AgBr. При этом пределы твёрдых растворов AgI в ряду AgCl–AgBr весьма ограничены, что связано с тем, что иодиды Ag отличаются по структуре от его хлоридов и бромидов.

Ключевые слова:

Природные галогениды Ag, минералы ряда хлораргирит–бромаргирит, бромистый хлораргирит, I-содержащий бромистый хлораргирит, I-содержащий хлористый бромаргирит, Cl-содержащий иодистый бромаргирит, иодистый бромаргирит, Тува.

Введение

Галогениды Ag (хлораргирит AgCl (куб.), бромаргирит AgBr (куб.), иодаргирит AgI (гекс.) и майерсит AgI (куб.)) в природе встречаются редко и исключительно в зонах гипергенеза серебряных и Ag-содержащих месторождений, преимущественно расположенных в регионах с аридным климатом. Слабая изученность минералого-геохимических особенностей природных галогенидов Ag обусловлена их сравнительно редкой распространённостью.

Уникальным по масштабам проявления гипергенных галогенидов Ag является крупнейшее в мире по запасам и уникальное по содержанию металлов месторождение Ag, Pb и Zn Брокен-Хилл в Австралии. Данный объект является практически единственным месторождением на Земле, где широко отмечаются практически все галогениды Ag

(иодиды, хлориды и бромиды), в том числе иодсодержащие минералы ряда хлораргирит–бромаргирит [1, 2]. В России бромиды и хлориды отмечаются во многих рудных объектах разного генезиса, а вот иодиды и иодсодержащие минералы ряда хлораргирит–бромаргирит описаны только в некоторых рудных и нерудных месторождениях Урала и Рудного Алтая [3–7]. Иодидная минерализация, по масштабам развития не уступающая месторождению Брокен-Хилл, выявлена в зоне окисления Рубцовского колчеданно-полиметаллического месторождения (Рудный Алтай, Алтайский край) [8].

В данной статье описаны природные твёрдые растворы AgI в ряду минералов AgCl–AgBr, т. е. в непрерывном изоморфном ряду хлораргирит–бромаргирит, из окисленных руд золото-кварцевых рудопроявлений Хаак-Саир и Тардан-2.

Краткая характеристика Хаак-Саирского рудопроявления

Хаак-Саирское рудопроявление является составной частью Алдан-Маадырского золоторудного узла. Последний приурочен к зоне сочленения: а) E_1-O метатерригенных комплексов Западного Саяна; б) $V-E_1$ океанических комплексов хаотического типа и E_2-S молассы, слагающих, соответственно, фундамент и осадочный чехол Хемчикско-Сыстыгхемского преддугового коллизионного прогиба; и в) D магматических и осадочных комплексов одного из рукавов Тувинского рифтоген-

ного прогиба (рис. 1) [9, 10]. Нижнедевонские и среднедевонские отложения представлены в основном красноцветными терригенными и вулканогенно-осадочными породами, в которых практически повсеместно отмечаются многочисленные глиптоморфозы каменной соли, гипса и ангидрита [11].

Геолого-минералогическая характеристика Хаак-Саирского рудопроявления приведена в [12]. Здесь подчеркнем, что золотое оруденение контролируется разломами, опережающими Хемчикско-Куртушибинский (Саяно-Тувинский) глубинный разлом, и генетически связано с малыми интруз-

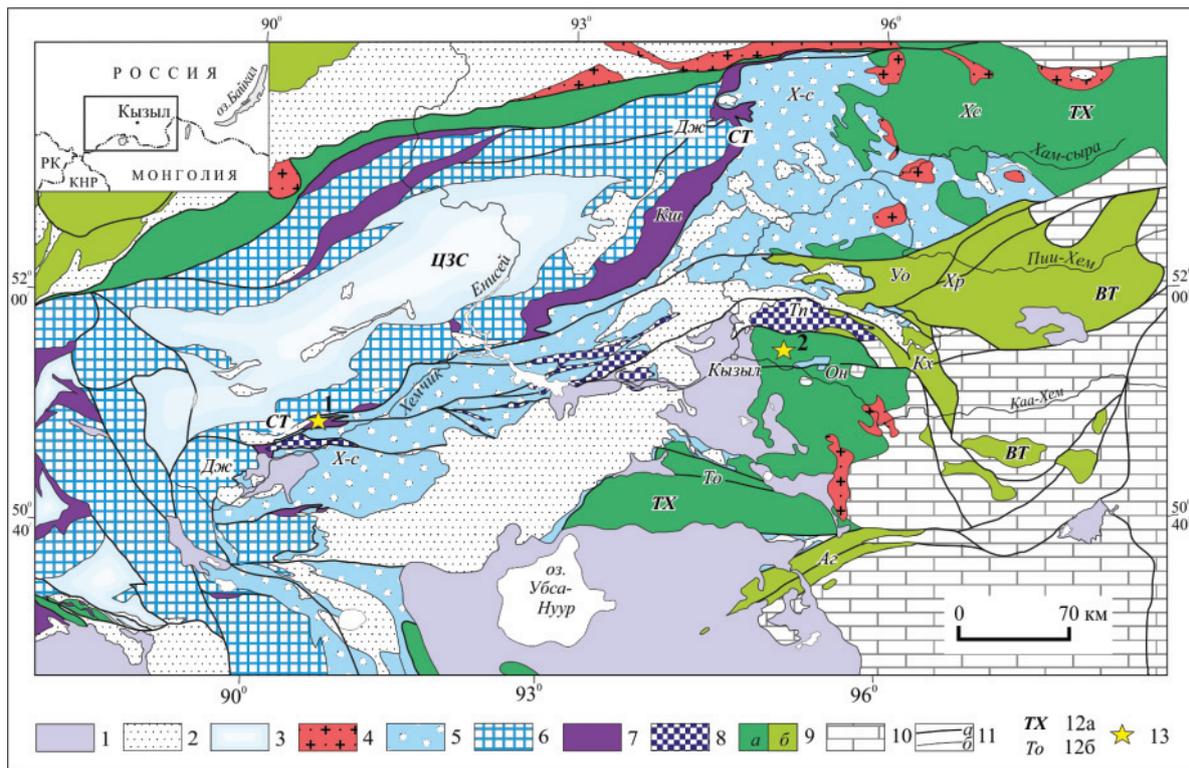


Рис. 1. Геолого-тектоническая схема Тувы по данным [10]: 1 – MZ и KZ осадки; 2 – рифтогенные вулканиты и осадки (PZ_2); 3 – вулканиты (J); 4 – турбидиты пассивной окраины (E_2-S); 5 – осадки чехла (E_2-S) преддугового прогиба (X-c); 6 – субдукционно метаморфизованные комплексы аккреционной призмы: океанические базальты (V) и турбидиты (E_1) активной окраины (Дж); 7 – комплексы преддугового автохтона: вендские офиолиты фундамента и венд-нижнекембрийские базальты, карбонатно-кремнисто-терригенные осадки, нижнекембрийские комплексы активной окраины (Kш); 8 – венд-нижнекембрийские выступы фундамента преддугового прогиба (X-c); 9 – венд-нижнекембрийские островодужные (а) и задуговые (б) комплексы; 10 – докембрийские террейны; 11 – границы террейнов и главные разломы (а), границы наложенных ассоциаций (б); 12 – названия зон и подзон: СТ – Саяно-Тувинская преддуговая зона, подзоны: Дж – Джебашская, Кш – Куртушибинская, Тп – Тапсинская, X-c – Хемчикско-Сыстыгхемская, ТХ – Таннуольско-Хамсаринская островодужная зона, подзоны: То – Таннуольская, Он – Ондумская, Хм – Хамсаринская, ВТ – Восточно-Тувинская задуговая зона, подзоны: Аг – Агардагская, Кх – Каахемская, Хр – Харальская, Уо – Улугуйская, ЦЗС – Центрально-Западносаянская зона; 13 – объекты исследований: 1 – Хаак-Саир; 2 – Тардан-2

Fig. 1. Geological-tectonic map of Tuva (compiled using data [10]): 1 are the MZ-KZ overlap assemblages; 2 are the riftogenic volcanics and sediments (PZ_2); 3 are the volcanics (J); 4 are the E_1-S turbidites continental margin; 5 are the E_2-S sedimentary cover of the Khemchik-Systyghem collisional trough; 6 are the subduction metamorphosed complexes of the accretionary prism: oceanics (V) and turbidite (E_1) of active margin (Дж); 7 are the complexes of forearc autochthon: Vendian ophiolite of the basement and Vendian-Lower Cambrian basalt, carbonate-siliceous-terrigenous sediments, Lower Cambrian complexes of the active margin (Kш); 8 is the Vendian-Lower Cambrian basement high of the forearc trough (X-c); 9 are the V-E₁ island-arc (a) and back-arc (б) complexes; 10 are the precambrian terranes; 11 are the boundaries of terranes and major faults (a), boundaries of superimposed assemblages (b); 12 are the names of zones and subzones: СТ – Sayano-Tuvan forearc zone, subzones: Дж – Dzhebashskaya, Кш – Kurtushibinskaya, Тп – Tapsinskaya, X-c – Khemchiksko-Systyghemskaya, ТХ – Tannuolsko-Khamsarinskaya arc zone, subzones: Tannuolskaya, Он – Ondumskaya, Хм – Khamsarinskaya, ВТ – East Tuvan backarc zone, subzones: Аг – Agardagskaya, Кх – Kaakhemskaya, Хр – Kharalskaya, Уо – Ulugoyskaya, ЦЗС – Central Western Sayan zone; 13 – objects of research: 1 – Khaak-Sair; 2 – Tardan-2

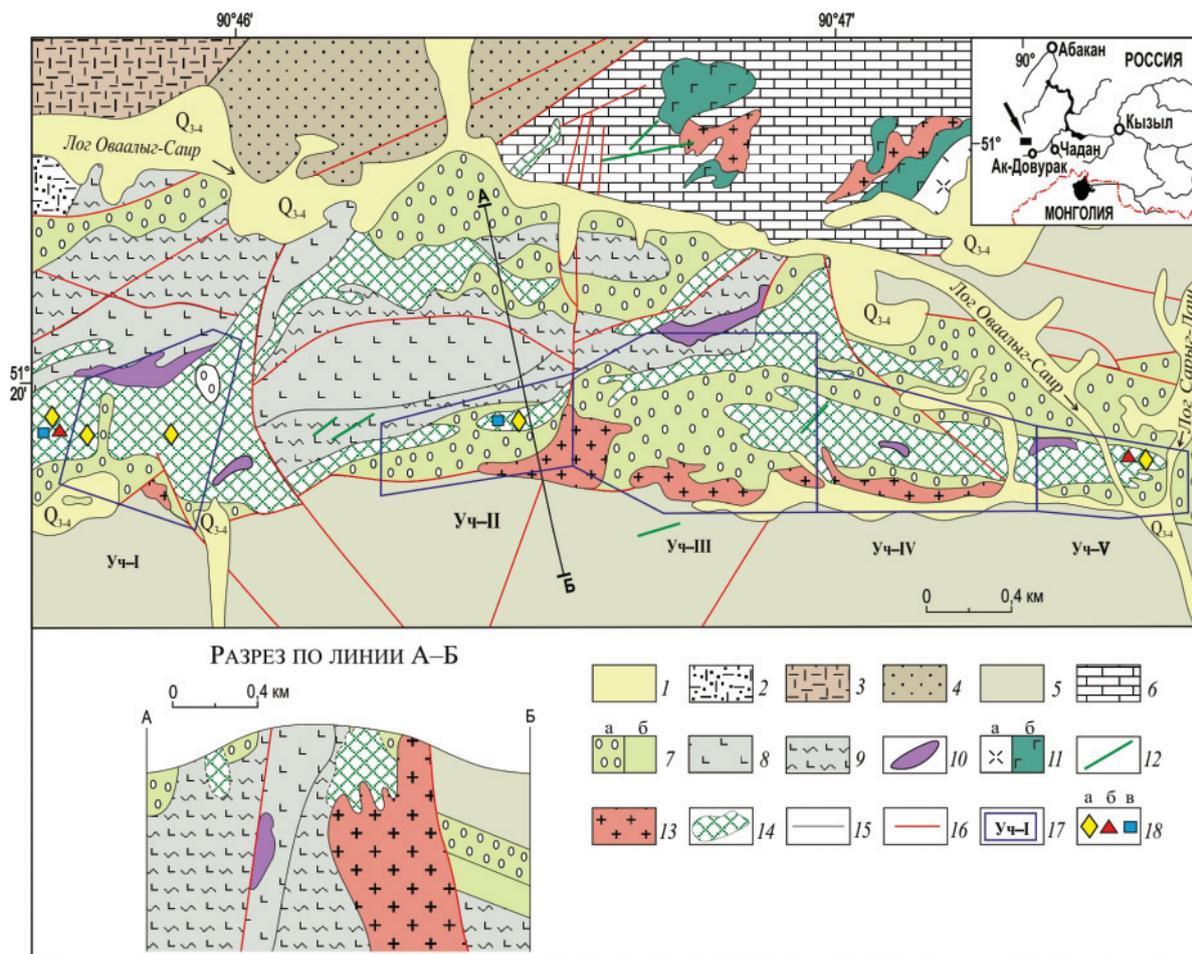


Рис. 2. Геологическая карта и разрез Хаак-Саирского рудопоявления: 1 – четвертичные отложения (Q_{3-4}); 2–7 – осадочные, вулканогенно-осадочные и вулканогенные породы: 2 – алевролиты, песчаники, гравелиты, эффузивы кислого и среднего состава саглинской свиты (D_2sg); 3 – эффузивы, риолитовые порфиры верхней подсвиты кендейской свиты (D_3kn_2); 4 – красноцветные песчаники и алевролиты верхней подсвиты хондергейской свиты ($S_2-D_1hn_2$); 5 – алевролиты чергакской свиты ($S_{1-2}xr$); 6 – известняки и линзы алевритов чергакской свиты ($S_{1-2}xr$); 7 – адырташская свита (O_3ad): рассланцованные конгломераты верхней подсвиты; алевролиты, гравелиты и песчаники нижней подсвиты; 8–10 – офиолиты Саяно-Тувинской преддуговой зоны: 8 – эффузивы, спилиты чингинской свиты ($V-E_3cn$); 9 – рассланцованные эффузивы, спилиты чингинской свиты ($V-E_3cn$); 10 – серпентиниты, перидотиты, пироксениты и связанные с ними габброиды и диориты офиолитового акдоврацкого комплекса ($\sigma V-E_3ak$); 11–13 – интрузивные образования баянкольского комплекса ($D_{2-3}bn$): 11 – кварцевые и андезитовые порфиры (а), габброиды III фазы (б); 12 – дайки микродиоритов, диоритовых порфиритов III фазы; 13 – гранодиорит-, тоналит-порфиры, гранит-порфиры, риолиты I фазы; 14 – листвениты и лиственитизированные породы; 15 – границы геологические; 16 – разрывные нарушения; 17 – участки Хаак-Саирского месторождения и их контуры; 18 – точки выделения иодидной (а), хлоридной (б) и бромидной (в) минерализации

Fig. 2. Geological map and section of the Khaak-Sair ore occurrence: 1 are the quaternary deposits (Q_{3-4}); 2–7 are the sedimentary, volcanosedimentary, and volcanic rocks: 2 are the siltstones, sandstones, gravelstones, and felsic and intermediate effusive rocks of the Sagli Formation (D_2sg); 3 are the effusive rocks and rhyolite porphyry of the Upper Kendei Subformation (D_3kn_2); 4 are the red-colored sandstones and siltstones of the Upper Khodergei Subformation ($S_2-D_1hn_2$); 5 are the siltstones of the Chergak Formation ($S_{1-2}xr$); 6 are the limestones and silt lenses of the Chergak Formation ($S_{1-2}xr$); 7 is the Adyrtash formation: foliated conglomerates of the Upper Subformation (a); siltstones, gravelstones, and sandstones of the Lower Subformation (b); 8–10 are the ophiolites of the basement of the Sayan-Tuva pre-arc zone: 8 are the effusive rocks and spilites of the Chingga Formation ($V-E_3cn$); 9 are the foliated effusive rocks and spilites of the Chingga Formation ($V-E_3cn$); 10 are the serpentinites, peridotites, pyroxenites, and associated and diorites of the Akdovrak ophiolite complex ($\sigma V-E_3ak$); 11–13 are the intrusive rocks of the Bayan-Kol complex ($D_{2-3}bn$): 11 are the quartz and andesite porphyry (a) and gabbroids of phase III (b); 12 are the dikes of microdiorites and diorite porphyrites of phase III; 13 are the granodiorite- and tonalite-porphyry, granite-porphyry, and rhyolites of phase I; 14 are the listwanites and listwanitized rocks; 15 are the geologic boundaries; 16 are the faults; 17 are the sites of the Khaak-Sair deposit and their outlines, 18 are the isolation points of iodide (a), chloride (b) and bromide (v) mineralizations

зиями и дайками гранодиорит- и тоналит-порфи- ров баянкольского комплекса (D_3-C_1). На рудопроявлении выделяются пять участков развития золото-кварцевых жил среди лиственитов, V– C_1 эффузивов и O конгломератов, алевролитов и песчаников. Основную площадь рудопроявления занимают мусковит-парагонит-кварц-карбонатные (зелёные) и типичные кварц-карбонатные (серые) листвениты, образованные по V– C_1 осадочным и магматическим породам (рис. 2).

Малосульфидные золото-кварцевые жилы и жильные зоны рудопроявления преимущественно развиты среди лиственитов, т. е. сопряжены с метасоматитами березит-лиственитовой формации. Длина жил варьируется от 20 до 250 м, мощность – от 0,1 до 8 м. Жильные зоны представляют собой системы шириной 1–10 м и длиной 10–100 м, состоящие из жил и прожилков мощностью до 0,4 м. Жилы и жильные зоны сложены молочно-белым, светло-зеленоватым или бледно-коричневатым халцедоновидным или тонкозернистым кварцем. Рудная минерализация в жилах вкрапленная, гнездово-вкрапленная и прожилково-вкрапленная с неравномерным распределением (рис. 3). Руды характеризуются высоким Ag/Au отношением 0,12–67.

На основании минералогических исследований выделены три продуктивные стадии образования минералов Au и Ag, в том числе: золото-сульфо-сульфо-сульфидно-кварцевая (кварц, Fe-тетраэдрит, Fe-теннантит-тетраэдрит, галенит, халькопирит, Ag-тетраэдрит, Zn-тетраэдрит, аргентотетраэдрит, аргентотеннантит-тетраэдрит, Fe-теннантит, борнит, золото, электрум, арсенопирит, герсдорфит, Fe-Co-герсдорфит, бурнонит, сфалерит, гессит, акантит, ялпаит), золото-ртутисто-сульфосолюно-кварцевая (кварц, золото, Hg-содержащее золото, ртутистое золото, ртутистый электрум, ртутистый кюстелит, Au-содержащее ртутистое серебро и Fe-тетраэдрит) и золото-селенидно-теллуридно-сульфидно-кварцевая (кварц, борнит, герсдорфит, Zn-тетраэдрит, Bi-содержащий тетраэдрит, Se-имитерит, Se-киноварь, неограниченные твёрдые растворы минералов ряда галенит – клаусталит, тиманнит, науманнит, S-науманнит, фишессерит, золото, ртутистое золото, ртутистый электрум, колорадоит, гессит и барит). По составу продуктивных минеральных ассоциаций Хаак-Саирское рудопроявление отвечает золото-галенит-сульфосолюному типу с серебристыми блёклыми рудами, минералами ряда Au–Ag–Hg (золотом, электрумом, ртутистым электрумом, ртутистым

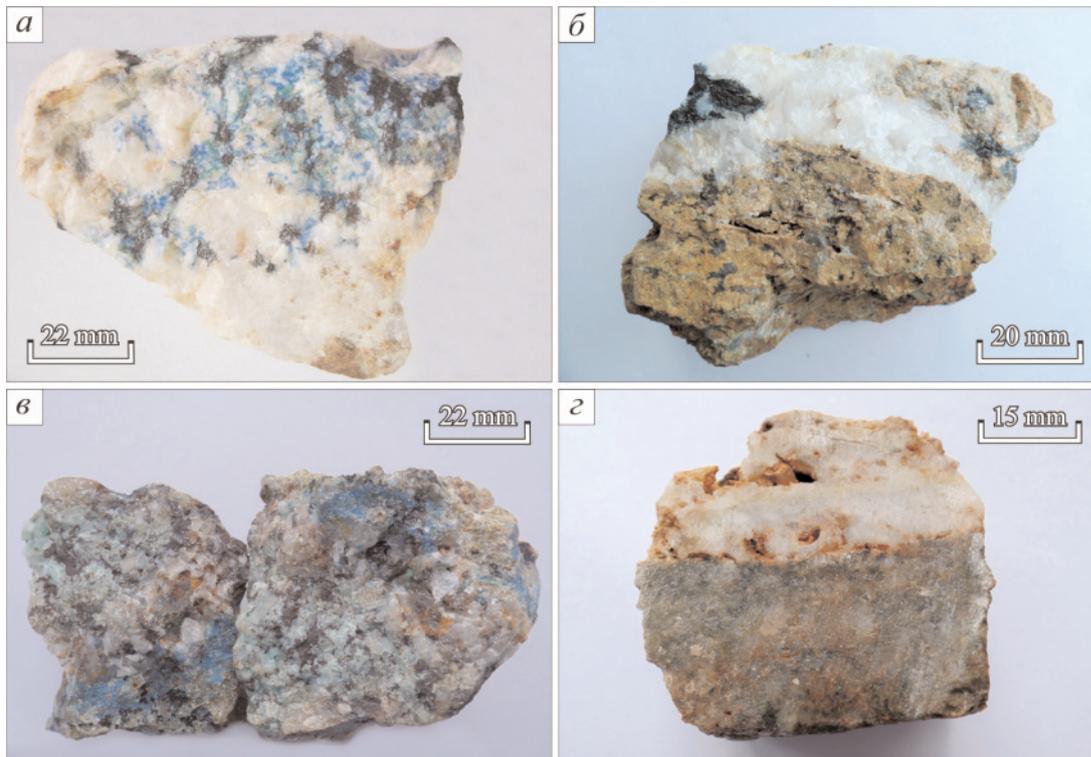


Рис. 3. Руды рудопроявлений Хаак-Саир (а–б) и Тардан-2 (в–г): а) окисленная золото-сульфидно-кварцевая руда; б) золото-сульфидно-кварцевый прожилок в листвените; в) окисленная золото-сульфидно-кварцевая руда; г) окисленный золото-сульфидно-кварцевый прожилок в березите

Fig. 3. Ores of the Khaak-Sair (a–б) and the Tardan-2 (в–г) ore occurrences: а) the oxidized gold-sulfide-quartz ore; б) the gold-sulfide-quartz stringer in listwanite; в) the oxidized gold-sulfide-quartz ore; г) the oxidized gold-sulfide-quartz stringer in beresite

кюстелитом, Au-содержащим ртутистым серебром), селенидами (HgSe , PbSe , Ag_3Se и Ag_3AuSe_2) и теллуридами (HgTe , Ag_2Te).

Рудные минералы кварцевых жил и жильных зон частично или полностью окислены. Мощность зоны гипергенеза составляет не менее 50 м. В коре выветривания развиты ковеллин, халькозин, малахит, азурит, гематит, гётит, гидрогётит, штромейрит, англезит, церуссит, линарит, трипугит, трипскеит, конихальцит, ромеит, гидроромеит, брошантит, скородит, золото, акантит, серебро, атакамит, иодиды, бромиды, хлориды и т. д.

Краткая характеристика рудопроявления Тардан-2

Золото-кварцевое рудопроявление Тардан-2 является составной частью Тарданского золоторудного узла, который приурочен к зоне проявления: а) $V\text{-}E_1$ островодужных комплексов Ондумской подзоны Таннуольско-Хамсаринской островодужной зоны; б) $E_2\text{-}O$ коллизионных интрузивных, преимущественно гранитоидных комплексов; и в) S осадочных отложений остаточного прогиба (рис. 1).

Тарданский рудный узел расположен в краевой части Каахемского полихронного батолита. Золотое оруденение рудного узла контролируется оперяющими разрывными нарушениями Каахемского глубинного разлома [13, 14]. Золоторудные объекты рудного узла приурочены к зоне контакта Копто-Байсютского интрузивного массива габбро-диорит-плагиогранитной ассоциации с вулканогенной V_2 ондумской и вулканогенно-карбонатной E_1 ильчирской свиты. Возраст плагиогранитов Копто-Байсютского массива, определённый по биотиту Ar/Ar методом, составляет $485,7 \pm 4,4$ млн лет [14], по цирконам $U\text{-}Pb$ методом – 479 ± 2 млн лет [15]. Возраст золото-висмут-теллуридной минерализации месторождения Тардан, определённый Ar/Ar методом по серициту из кварцевых прожилков минерализованных зон дробления, составляет $48 \pm 6,1$ млн лет [14].

Рудопроявление Тардан-2 расположено в междуречье Копто-Бай-Сют (Бай-Соот), в 2–4 км к востоку от Тарданского месторождения, в пределах мощной тектонически ослабленной зоны северо-западного простирания, приуроченной к эндоконтактной зоне Копто-Байсютского массива, вблизи контакта с известняками ильчирской свиты (E_1) [16]. Площадь рудопроявления сложена среднезернистыми беловато-серыми плагиогранитами, которые вмещают многочисленные кварцевые и сульфидно-кварцевые жилы с протяжённостью от 10 до 80 м, мощностью от 0,1 до 0,8 м и прожилковые кварцево-жильные зоны шириной от 1 до 10–18 м и протяжённостью до 180 м (рис. 4).

Простирание жил и кварцево-жильных зон северо-западное, реже север-северо-восточное. Жилы и жильные зоны сложены беловато-серым крупнозернистым, местами гребенчатым и друзовидным кварцем с вкрапленниками и гнездами

сульфидов и крупнокристаллического кальцита, реже анкерита.

На данном рудопроявлении выделялись две группы точек минерализации: первая – Западный участок, состоит из семи точек минерализации, находится ближе к р. Бай-Сют; вторая – Восточный или Южно-Тарданский участок, состоит из 9 точек минерализации, в том числе жилы «Чудская» и «Студенческая», расположенные ближе к р. Копто. Друг от друга данные участки находятся на расстоянии 2 км [17]. По минералого-геохимическим особенностям руд и по составу самородного золота данные участки рудопроявления близки и отличаются лишь степенью проявления продуктивной минерализации. Малосульфидные золото-кварцевые жилы и жильные зоны рудопроявления развиты среди березитов, образовавшихся по плагиогранитам. Руды данного объекта, так же как и на Хаак-Саире, характеризуются вкрапленным, гнездово-вкрапленным и прожилково-вкрапленным характером и высоким Ag/Au отношением 0,25–60 (рис. 3 в-г).

Минералого-геохимическими исследованиями установлено, что отложение золоторудной минерализации происходило в течение одной золото-сульфидно-кварцевой стадии (кварц, халькопирит, пирит, барит, галенит (Ag до 1,18 мас. %), Bi -содержащий Zn -теннантит-тетраэдрит (Ag до 1,62 мас. %), матильдит $AgBiS_2$, акантит, золото, электрум, ртутистый электрум, кюстелит, ртутистый кюстелит, айкинит $CuPbBiS_3$, берриит $Cu_3Ag_2Pb_3Bi_7S_{16}$, пирротин, висмутин и самородный висмут). Для продуктивной минерализации характерна прожилково-вкрапленная и вкрапленная минерализация. По составу продуктивной минеральной ассоциации рудопроявление Тардан-2 отвечает золото-висмут-сульфосольному типу с минералами ряда $Au\text{-}Ag\text{-}Hg$ (золотом, электрумом, кюстелитом, ртутистым электрумом и кюстелитом), сульфидами Ag и Bi ($AgBiS_2$, Bi_2S_3) и самородным висмутом.

Сульфидно-кварцевые жилы рудопроявления интенсивно окислены и сложены гипергенными минералами, в т. ч.: азуритом, малахитом, халькозином, ковеллином, скородитом, гетитом, гидрогетитом, бисмитом, бисмутитом, акантитом, купритом, иодаргиритом, I -содержащими минералами ряда хлораргирит-бромаргирит, миметитом, байдонитом и т. д.

Материалы и методы исследования

Исследованы образцы руд из окисленных золото-сульфидно-кварцевых жил рудопроявлений Хаак-Саир и Тардан-2, которые были отобраны из естественных горных обнажений и геологоразведочных канав глубиной до 1,5 м. На Хаак-Саирском рудопроявлении отобрано более 300 образцов, в том числе 25 образцов для изучения галогенидной минерализации, из которых было изготовлено 23 полированных шлифов (шашек). На рудопроявлении Тардан-2 отобрано 20 образцов, из которых было изготовлено 12 полированных шашек.

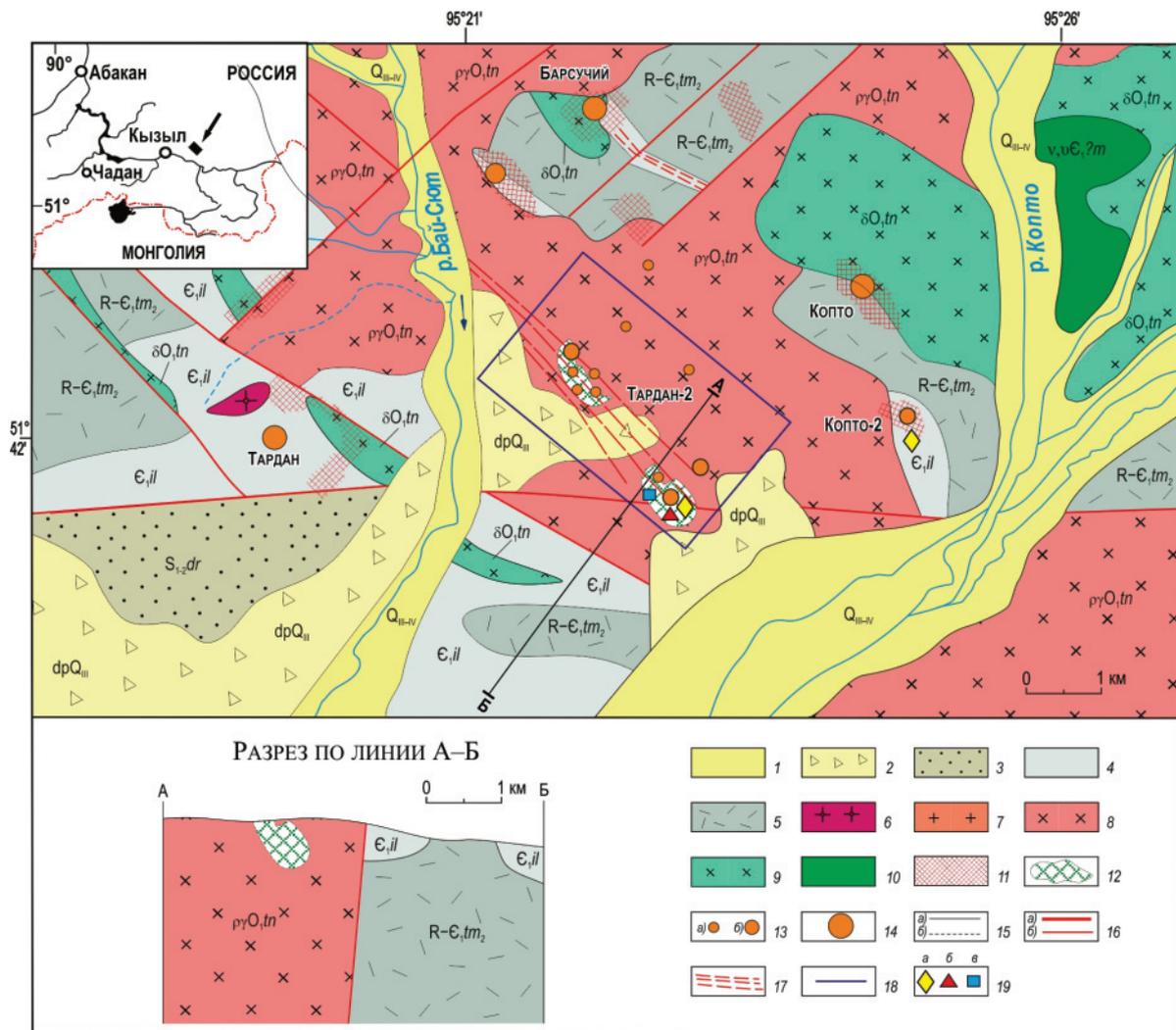


Рис. 4. Геологическое строение центральной части Тарданского золоторудного узла (по данным [17]): 1 – аллювиальные отложения пойм (Q_{IV}); 2 – делювиально-пролювиальные отложения (Q_{III}); 3 – красноцветные песчаники, гравелиты, конгломераты с прослоями известняков дерзигской свиты (S_{2-dr}); 4 – песчаники, туфопесчаники, туфогравелиты, алевролиты, конгломераты, кристаллические сланцы, амфибол-хлоритовые сланцы и известняки ильчирской свиты (ϵ_{il}); 5 – базальтовые, андезитовые порфириды с прослоями известняков верхней подсвиты туматтайгинской свиты ($V-\epsilon_{tm_2}$); 6–9 – диорит-тоналит-плаггиогранитный комплекс (O_{tn}): 6 – гранит-порфиры и кварцевые порфиры ($\gamma\tau$); 7 – плаггиограниты ($\rho\gamma$); 8 – нерасчлененные плаггиограниты ($\rho\gamma$) и тоналиты ($\gamma\delta$); 9 – диориты (δ), кварцевые диориты ($q\delta$); 10 – габброиды мажалькского перидотит-пироксенит-габброноритового комплекса (v, vO_{tm}); 11 – скарны; 12 – березиты; 13 – точки минерализации (а) и рудопроявления золота (б); 14 – месторождения золота; 15 – границы геологические: установленные (а), предполагаемые (б); 16 – региональные (а) и локальные (б) разломы; 17 – зоны дробления; 18 – контур рудопроявления Тардан-2; 19 – точки выделения иодидной минерализации; 20 – точки выделения хлоридной (а) и бромидной (б) минерализации

Fig. 4. Geological structure of the center of the Tardan gold-ore cluster (after [17]), with supplements: 1 are the overbank alluvium (Q_{IV}); 2 talus and proluvium (Q_{III}); 3 are the red sandstones, gravelstones, and conglomerates interbedded with limestones of the Derzig Formation (S_{2-dr}); 4 are the sandstones, tuff sandstones, tuffaceous gravel, siltstones, conglomerates, crystalline schists, amphibole-chlorite schists and limestones of the Ilchir Formation (ϵ_{il}); 5 are the basaltic and andesitic porphyrites interbedded with limestones of the Upper Tumat-Taiga Subformation ($V-\epsilon_{tm_2}$); 6–9 are the Rannetannuolsky diorite-tonalite-plagiogranite complex (O_{tn}): 6 are the granite-porphyrus and quartz porphyry ($\gamma\tau$); 7 are the plagiogranites ($\rho\gamma$); 8 are the undivided plagiogranites ($\rho\gamma$) and tonalites ($\gamma\delta$); 9 are the diorites (δ), quartz diorites ($q\delta$); 10 are the gabbro of the Mazhalyksky peridotite-pyroxenite-gabbro-norite complex (v, vO_{tm}); 11 are the skarns; 12 are the beresites; 13 are the points of mineralization (a) and gold ore occurrences (b); 14 are the gold deposits; 15 are the geological boundaries: established (a), assumed (b); 16 regionals (a) and locals (b) faults; 17 are the zones of crushing; 18 is the ore occurrence contour of Tardan-2; 19 are the isolation points of iodide mineralization; 20 are the isolation points of chloride (a) and bromide (b) mineralizations

Состав минералов определялся на растровых сканирующих электронных микроскопах: MIRA 3 LMU (Tescan Orsay Holding) с системами микроанализа INCA Energy 450 + XMax 80 и INCA Wave 500 (Oxford Instruments Nanoanalysis Ltd) (аналитик Н.С. Карманов, ИГМ СО РАН, г. Новосибирск)

и Tescan Vega 3 sbu с ЭДС Oxford Instruments X-act (аналитик И.А. Блинов, ИМин УрО РАН). Методами сканирующей электронной микроскопии были изучены 17 полированных шашек Хаак-Саирского рудопроявления с галогенидной минерализацией и 8 шашек рудопроявления Тардан-2.

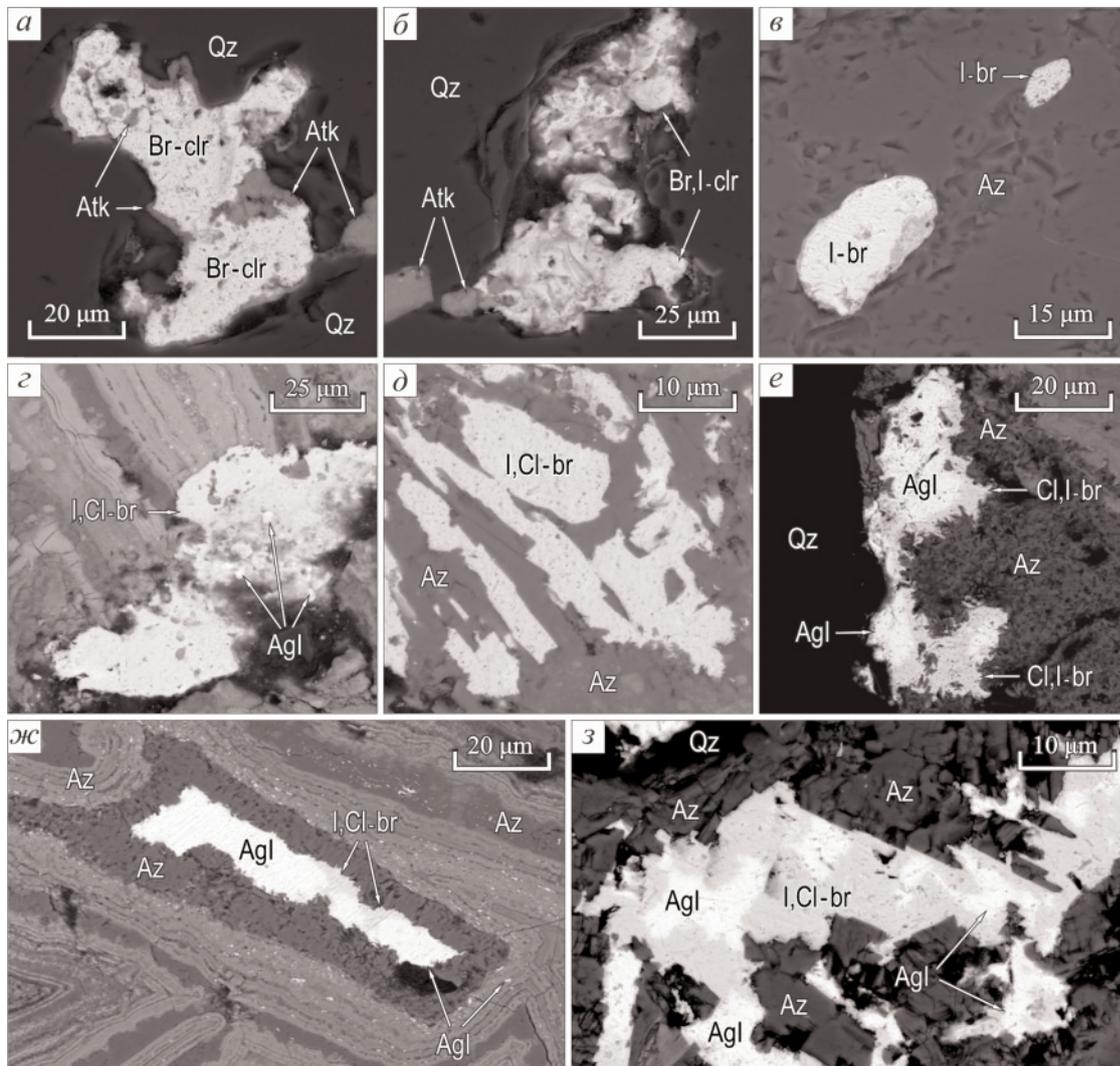


Рис. 5. Формы выделения минералов ряда AgCl–AgBr Хаак-Саирского рудопроявления: а) срастание бромистого хлораргирита (Br-clr) с атакамитом (Atk) в кварце (Qz); б) срастание I-содержащего бромистого хлораргирита (Br, Cl-clr) с атакамитом (Atk) в кварце (Qz); в) выделения иодистого бромаргирита (I-br) в азурите (Az); г) выделения Cl-содержащего иодистого бромаргирита (I, Cl-br) и иодаргирита (Agl) в трещинах секущих минеральные агрегаты гипергенных минералов Cu, Sb, As и Fe (серые, тёмно-серое); д) выделения Cl-содержащего иодистого бромаргирита (I, Cl-br) в азурите (Az); е) выделения I-содержащего хлористого бромаргирита (Cl, I-br), иодаргирита (Agl) и азурита (Az) в трещинах кварца (Qz); ж) срастание иодаргирита (Agl) с Cl-содержащим иодистым бромаргиритом (I, Cl-br) в азурите (Az) и гипергенных минералах Cu, Sb, As и Fe (серые, тёмно-серое); ж) выделения I-содержащего хлористого бромаргирита (Cl, I-br), иодаргирита (Agl) и азурита (Az) в трещинах кварца (Qz); з) срастание Cl-содержащего иодистого бромаргирита (I, Cl-br) с иодаргиритом (Agl) в азурите (Az). Здесь и на рис. 6 – фотографии в отражённых электронах

Fig. 5. Segmentation forms of AgCl–AgBr mineral series of the Khaak-Sair ore occurrence: а) bromine chlorargyrite (Br-clr) intergrowth with atacamite (Atk) in quartz (Qz); б) bromian iodine chlorargyrite (Br, Cl-clr) intergrowth with atacamite (Atk) in quartz (Qz); в) iodine bromargyrite (I-br) in azurite (Az); г) iodine chlorian bromargyrite (I, Cl-br) and iodargyrite (Agl) in the fractures of secant mineral aggregates of hypergenic minerals Cu, Sb, As and Fe (gray, dark gray); д) iodine chlorian bromargyrite (I, Cl-br) in azurite (Az); е) chlorian iodine bromargyrite (Cl, I-br), iodargyrite (Agl), and azurite (Az) occurrences in quartz (Qz) fractures; ж) iodargyrite (Agl) intergrowth with iodine chlorian bromargyrite (I, Cl-br) in azurite (Az) and hypergenic minerals Cu, Sb, As and Fe (gray, dark gray); ж) chlorian iodine bromargyrite (Cl, I-br), iodargyrite (Agl), and azurite (Az) occurrences in quartz (Qz) fractures; з) iodine chlorian bromargyrite (I, Cl-br) intergrowth with iodargyrite (Agl) in azurite (Az). Back-scattered electron images are mentioned higher and in Fig. 6

Химический состав галогенидов Ag Хаак-Саирского рудопоявления

Галогениды формировались, прежде всего, при деструкции блёклых руд с богатым содержанием Ag (Fe-тетраэдрита Ag до 5 мас. %, Ag-тетраэдрита – 22,76 мас. %, аргентотетраэдрита – 40,86 мас. %, аргентотеннантит-тетраэдрита – 50 мас. %) и акантита Ag₂S.

Минералы ряда AgCl–AgBr, в т. ч. их I-содержащие разновидности, являются одними из самых поздних минералов. Их выделения встречаются в наиболее поздних трещинках, секущих замещающие блёклые руды гипергенные минералы, либо развиваются по гипергенному серебру. Рассматриваемые галогениды ассоциируются с безпримесным иодаргиритом и вторичными минералами Cu, Fe, As и Sb, образованными при деструкции первичных рудных минералов. В некоторых окисленных рудах отмечаются только выделения иодидов, т. е. безпримесного иодаргирита с мошелитом Hg₂I₂ или майерситом AgI. Мошелит содержит (мас. %): Hg – 59,52–60,84; I – 39,09–40,24; состав отвечает формуле (на 4 атома) – Hg_{1,96–1,98}I_{2,02–2,06}. Содержание Cu в майерсите достигает 15,8 мас. %. Фактически это твёрдые растворы кубических иодидов прерывистого ряда маршит (Mar) – майерсит (Mie). На рудопоявлении встречаются близкие к крайним члены этого ряда с составами Mar_{0,00}Mie₁₀₀ и Mar_{0,10}Mie₉₀, а также средние члены – Mar_{0,38}Mie₆₁ и Mar_{0,53}Mie₄₅. Маршит CuI (куб.) в чистом виде не обнаружен [18].

Формы выделения минералов ряда AgCl–AgBr и иодидов весьма разнообразны, хотя в виде кристаллов не обнаружены. Размеры их не превышают 1,5 мм (рис. 1). Хлориды менее распространены, чем бромиды и иодиды, последние преобладают над бромидами.

Хлоридная минерализация на рудопоявлении представлена бромистым хлораргиритом и I-содержащим бромистым хлораргиритом различной морфологии, размеры их выделений не превышают 70 мкм. Данные минералы отмечаются в окисленных кварцевых жилах и ассоциируются с безпримесным иодаргиритом, азурином, скородитом и атакамитом (гидроксихлоридом Cu состава Cu₂Cl(OH)₃), с последним довольно часто образуют сростания (рис. 5 а, б). Состав бромистого хлораргирита отвечает формуле (здесь и далее минералы в ряду AgCl–AgBr в расчёте на 2 атома) Ag_{1,07}(Cl_{0,71}Br_{0,22})_{0,93}, I-содержащего бромистого хлораргирита – Ag_{1,00–1,05}(Cl_{0,46–0,69}Br_{0,25–0,41}I_{0,01–0,11})_{0,95–1,04} (рис. 5 а, б, табл. 1, ан. 1–7).

Бромидная минерализация представлена иодистым бромаргиритом, Cl-содержащим иодистым бромаргиритом, I-содержащим хлористым бромаргиритом. Последний на Хаак-Саирском рудопоявлении преобладает в ряду AgCl–AgBr. Состав I-содержащего хлористого бромаргирита отвечает формуле Ag_{0,97–1,05}(Br_{0,45–0,78}Cl_{0,12–0,44}I_{0,07–0,16})_{0,95–1,04}, Cl-содержащего иодистого бромаргирита – Ag_{0,96–1,05}(Br_{0,67–0,78}I_{0,12–0,21}Cl_{0,05–0,12})_{0,95–1,04}, иодистого бро-

маргирита – Ag_{0,99–1,04}(Br_{0,71–0,79}I_{0,20–0,25}Cl_{0,00–0,02})_{0,96–1,01} (табл. 1, ан. 8–33).

Таблица 1. Химический состав минералов ряда AgCl–AgBr Хаак-Саирского рудопоявления (мас. %)

Table 1. Chemical composition of AgCl–AgBr mineral series of the Khaak-Sair ore occurrence (wt. %)

Анализ Analysis	Ag	Br	Cl	I	Сумма Total	Формула Formula
<i>Бромистый хлораргирит/Bromian chlorargyrite</i>						
1	72,54	11,08	15,90	–	99,52	Ag _{1,07} (Cl _{0,71} Br _{0,22}) _{0,93}
<i>I-содержащий бромистый хлораргирит Bromian iodian chlorargyrite</i>						
2	70,76	12,35	15,28	1,14	99,53	Ag _{1,05} (Cl _{0,69} Br _{0,25} I _{0,01}) _{0,95}
3	69,70	14,71	14,20	1,14	99,75	Ag _{1,04} (Cl _{0,64} Br _{0,30} I _{0,02}) _{0,96}
4	66,63	16,50	14,07	2,17	99,37	Ag _{1,00} (Cl _{0,64} Br _{0,33} I _{0,03}) _{1,00}
5	66,89	17,39	12,54	2,74	99,53	Ag _{1,02} (Cl _{0,58} Br _{0,36} I _{0,04}) _{0,98}
6	65,29	19,62	11,59	2,81	99,3	Ag _{1,01} (Cl _{0,54} Br _{0,41} I _{0,04}) _{0,99}
7	65,02	17,43	9,36	8,16	99,97	Ag _{1,05} (Cl _{0,46} Br _{0,38} I _{0,11}) _{0,95}
<i>I-содержащий хлористый бромаргирит Chlorian iodian bromargyrite</i>						
8	61,43	20,56	9,06	8,77	99,82	Ag _{0,99} (Br _{0,45} Cl _{0,44} I _{0,12}) _{1,01}
9	62,16	21,31	8,06	8,45	99,98	Ag _{1,01} (Br _{0,47} Cl _{0,40} I _{0,12}) _{0,99}
10	59,73	22,84	7,05	10,07	99,69	Ag _{0,99} (Br _{0,51} Cl _{0,36} I _{0,14}) _{1,01}
11	60,42	23,55	6,94	9,08	99,99	Ag _{1,00} (Br _{0,53} Cl _{0,35} I _{0,12}) _{1,00}
12	61,54	24,73	5,73	7,10	99,10	Ag _{1,04} (Br _{0,56} Cl _{0,30} I _{0,10}) _{0,96}
13	59,24	24,56	5,73	9,73	99,26	Ag _{1,00} (Br _{0,56} Cl _{0,30} I _{0,14}) _{1,00}
14	58,40	25,60	6,67	9,08	99,75	Ag _{0,97} (Br _{0,57} Cl _{0,33} I _{0,13}) _{1,03}
15	59,51	26,41	5,24	8,35	99,51	Ag _{1,01} (Br _{0,60} Cl _{0,27} I _{0,12}) _{0,99}
16	58,49	25,88	4,51	11,11	99,99	Ag _{1,00} (Br _{0,60} Cl _{0,24} I _{0,16}) _{1,00}
17	60,64	25,99	4,53	8,38	99,54	Ag _{1,04} (Br _{0,60} Cl _{0,24} I _{0,12}) _{0,96}
18	58,72	27,27	5,00	9,10	100,09	Ag _{0,99} (Br _{0,62} Cl _{0,26} I _{0,13}) _{1,01}
19	57,41	26,84	4,68	9,74	98,67	Ag _{0,99} (Br _{0,62} Cl _{0,25} I _{0,14}) _{1,01}
20	61,57	27,07	4,48	6,77	99,89	Ag _{1,05} (Br _{0,62} Cl _{0,23} I _{0,10}) _{0,95}
21	58,49	27,13	3,93	10,32	99,87	Ag _{1,01} (Br _{0,63} Cl _{0,21} I _{0,15}) _{0,99}
22	59,01	27,62	2,75	10,30	99,68	Ag _{1,04} (Br _{0,66} Cl _{0,15} I _{0,15}) _{0,96}
23	59,24	29,85	4,96	5,05	99,10	Ag _{1,00} (Br _{0,68} Cl _{0,25} I _{0,07}) _{1,00}
24	58,26	29,27	2,94	8,56	99,05	Ag _{1,02} (Br _{0,69} Cl _{0,16} I _{0,13}) _{0,98}
25	60,57	30,82	3,21	6,20	100,8	Ag _{1,03} (Br _{0,71} Cl _{0,16} I _{0,09}) _{1,04}
26	57,64	32,90	2,26	6,21	99,01	Ag _{1,01} (Br _{0,78} Cl _{0,12} I _{0,09}) _{0,99}
<i>Cl-содержащий иодистый бромаргирит Iodian chlorian bromargyrite</i>						
27	57,95	27,89	2,13	12,04	100,01	Ag _{1,03} (Br _{0,67} I _{0,18} Cl _{0,12}) _{0,97}
28	56,82	27,92	1,51	13,68	99,93	Ag _{1,03} (Br _{0,68} I _{0,21} Cl _{0,08}) _{0,97}
29	53,72	29,51	2,19	13,94	99,36	Ag _{0,96} (Br _{0,71} I _{0,21} Cl _{0,12}) _{1,04}
30	55,34	29,51	1,53	13,60	99,98	Ag _{0,99} (Br _{0,72} I _{0,21} Cl _{0,08}) _{1,01}
31	58,51	32,14	0,93	7,92	99,50	Ag _{1,05} (Br _{0,78} I _{0,12} Cl _{0,05}) _{0,95}
<i>Иодистый бромаргирит/Iodian bromargyrite</i>						
32	54,05	31,91	0,30	12,70	99,00	Ag _{0,99} (Br _{0,79} I _{0,20} Cl _{0,02}) _{1,01}
33	56,05	28,15	0,05	15,45	99,70	Ag _{1,04} (Br _{0,71} I _{0,25}) _{0,96}

Примечание. Состав минералов определен на растровом электронном микроскопе MIRA 3 LMU (г. Новосибирск). Прочерк – ниже предела обнаружения. Формулы минералов рассчитаны на 2 формульных коэффициента.

Note. Composition of halides was determined using MIRA 3 LMU scanning electron microscope (in Novosibirsk). Dash – below detection limit. Formulas of halides are for 2 formula coefficients.

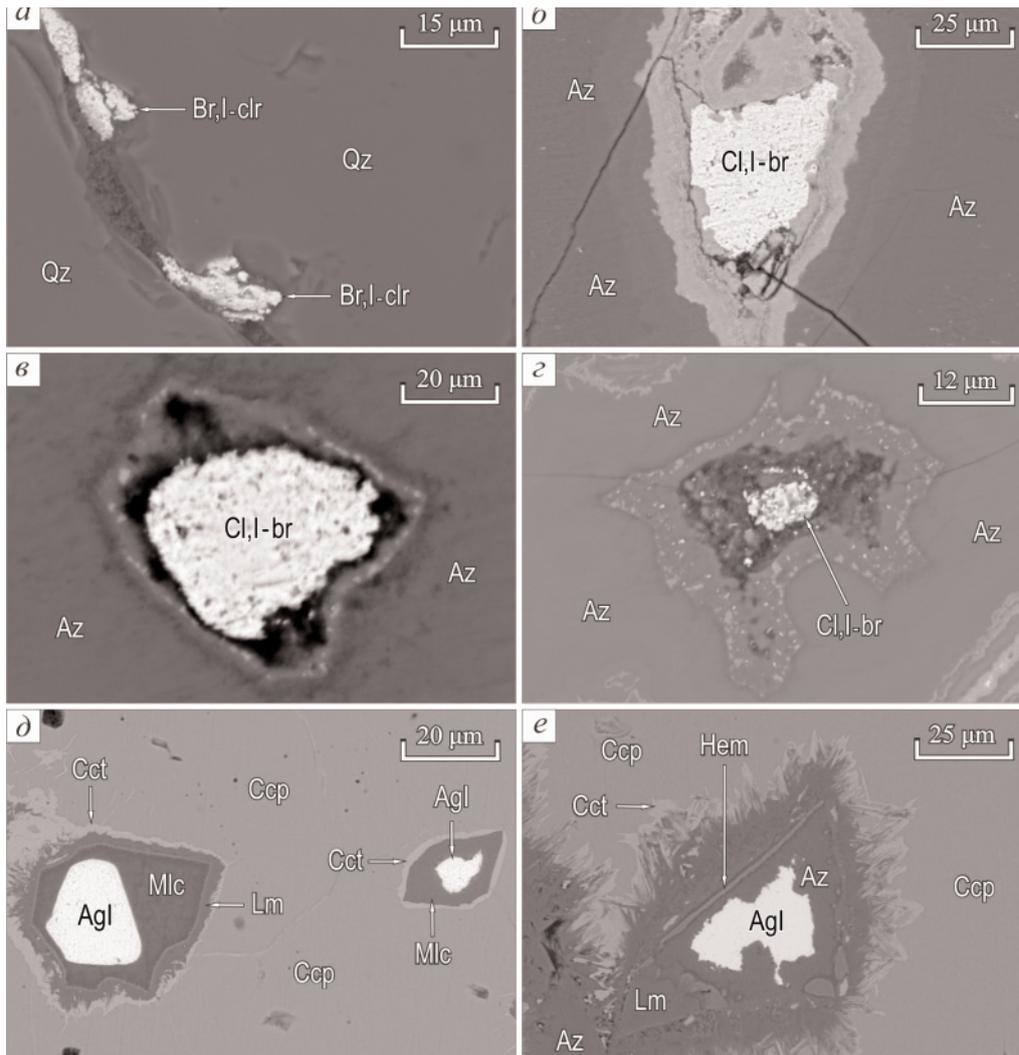


Рис. 6. Формы выделения иодаргирита (Agl) и минералов ряда AgCl–AgBr рудопроявления Тардан-2: а) выделения I-содержащего бромистого хлораргирита (Br, I-clr) в трещинах кварца (Qz); б–г) выделения I-содержащего хлористого бромаргирита (Cl, I-br) в азурите (Az) и гипергенных минералах Cu, Sb, As и Fe (серые, темно-серое); д, е) выделения иодаргирита (Agl) с малахитом (Mlc), азуритом (Az), лимонитом (Lm), халькозином (Cct), гематитом (Hem) в халькопирите (Ccp)

Fig. 6. Forms of iodargyrite (Agl) and AgCl–AgBr mineral series of the Tardan-2 ore occurrence: a) bromian iodian chlorargyrite (Br, I-clr) in the quartz (Qz) fractures; б–г) chlorian iodian bromargyrite (Cl, I-br) in azurite (Az) and hypergenic minerals Cu, Sb, As and Fe (gray, dark gray); д, е) iodargyrite (Agl) with malachite (Mlc), azurite (Az), limonite (Lm), chalcocite (Cct), hematite (Hem) in chalcopyrite (Ccp)

Бромидная минерализация ассоциируется с иодаргиритом, Br-содержащим иодаргиритом, Br-, Cl-содержащим иодаргиритом, азуритом, конихальцитом, финнеманитом $Pb_5(As^{3+}O_3)_3Cl$, Br-содержащим финнеманитом (Br до 0,84 мас. %) и различными гипергенными минералами Cu, Sb, As и Fe (рис. 5 б–з).

Химический состав безпримесного иодаргирита (среднее из 8 анализов, мас. %): Ag – 45,30; I – 54,34, формула (здесь и далее в расчете на 2 атома) – $Ag_{0,99}I_{1,01}$. Химический состав Br-содержащего иодаргирита (мас. %): Ag – 44,46–45,59; I – 52,02–53,73, Br – 0,46–1,59, состав отвечает формуле $Ag_{0,97-1,01}(I_{0,95-1,00}Br_{0,01-0,05})_{0,99-1,03}$. Br-, Cl-содержащего иодаргирита – Ag – 46,12; I – 50,56; Br –

2,53; Cl – 0,54, формула – $Ag_{0,98}(I_{0,91}Br_{0,07}Cl_{0,04})_{0,99}$. Последние редки и иногда образуют сростания с Cl-, I-содержащими разновидностями бромаргирита (рис. 1, е–з). Содержание Br и Cl в иодаргирите в сростании с I, Cl-содержащим и Cl, I-содержащим бромаргиритом ниже пределов обнаружения или не превышают 3-х мас. %.

I-содержащие разновидности в минералах ряда AgCl–AgBr обнаруживают тенденцию увеличения содержания иода в ряду: безиодистый бромистый хлораргирит; I-содержащем бромистом хлораргирите – до 8,16 мас. %; I-содержащем хлористом бромаргирите – 11,11 мас. %; Cl-содержащем иодистом бромаргирите – 14 мас. %; иодистом бромаргирите – 15,45 мас. % (табл. 1).

Химический состав галогенидов Ag рудопроявления Тардан-2

Галогенидная минерализация на рудопроявлении Тардан-2 выявлена только в жиле «Чудская» среди березитов, при этом 100 м к югу от жилы развиты известняки ильчирской свиты (Є₁). В окисленной жиле «Чудская» галогениды образовались при деструкции матильдита AgBiS₂, беррита Cu₃Ag₂Pb₃Bi₇S₁₆, акантита Ag₂S, Zn-теннантит-тетраэдрита (Ag до 1,62 мас. %), их выделения встречаются в наиболее поздних трещинках, секущих замещающие сульфиды, блёклые руды гипергенные минералы (рис. 6).

Формы выделения минералов ряда AgCl–AgBr весьма разнообразны, размеры их не превышают 0,05 мм. Как и на Хаак-Саирском рудопроявлении, хлориды менее распространены, чем бромиды и иодиды, последние преобладают над бромидами. Видимо, в окисленных рудах рудопроявлений Тардан-2 и Хаак-Саир галогениды распространены по мере уменьшения их растворимости; растворимость галогенидов Ag уменьшается в ряду AgCl (1,78·10⁻¹⁰) – AgBr (5,3·10⁻¹³) – AgI (8,3·10⁻¹⁷) [19].

Хлоридная минерализация на рудопроявлении Тардан-2 представлена I-содержащий бромистым хлораргиритом различной формы (до 40 мкм) (рис. 6, а, табл. 2).

Таблица 2. Химический состав минералов ряда AgCl–AgBr рудопроявления Тардан-2 (мас. %)

Table 2. Chemical composition of minerals of AgCl–AgBr series of Tardan-2 ore occurrence (wt. %)

Анализ Analysis	Ag	Br	Cl	I	Сумма Total	Формула Formula
<i>I-содержащий бромистый хлораргирит Bromian iodian chlorargyrite</i>						
1	64,06	19,40	11,6	4,29	99,35	Ag _{0,99} (Cl _{0,55} Br _{0,40} I _{0,06}) _{0,97}
<i>I-содержащий хлористый бромаргирит Chlorian iodian bromargyrite</i>						
2	64,97	23,8	8,8	2,42	99,99	Ag _{1,03} (Br _{0,51} Cl _{0,43} I _{0,03}) _{0,97}
3	59,63	22,59	7,09	10,16	99,47	Ag _{0,99} (Br _{0,51} Cl _{0,36} I _{0,14}) _{0,97}
4	60,29	25,59	8,01	5,21	99,10	Ag _{0,98} (Br _{0,56} Cl _{0,39} I _{0,07}) _{1,02}
5	63,51	26,36	8,02	2,11	100	Ag _{1,01} (Br _{0,57} Cl _{0,39} I _{0,03}) _{0,99}
6	61,15	26,49	7,17	5,02	99,83	Ag _{0,99} (Br _{0,58} Cl _{0,36} I _{0,07}) _{1,01}
7	61,10	27,44	8,21	2,31	99,06	Ag _{0,98} (Br _{0,59} Cl _{0,40} I _{0,03}) _{1,02}
8	58,80	28,91	3,41	8,05	99,17	Ag _{1,02} (Br _{0,68} Cl _{0,18} I _{0,12}) _{0,98}

Примечание. Состав минералов определен на сканирующем электронном микроскопе Vega 3 Tescan (Миасс). Прочерк – ниже предела обнаружения. Формулы минералов рассчитаны на 2 формульных коэффициента.

Note. Composition of the halides was determined using Vega 3 Tescan scanning electron microscope (Miass). Dash – below detection limit. Formulas of halides are for 2 formula coefficients.

Бромидная минерализация представлена I-содержащим хлористым бромаргиритом, состав которого отвечает формуле Ag_{0,98-1,03}(Br_{0,51-0,68}Cl_{0,18-0,43}I_{0,03-0,14})_{0,97-1,02} (рис. 6 б–г, табл. 2, ан. 2–8). В минералах ряда AgCl–AgBr обнаруживается тенденция увеличения содержания иода от хлористых фаз к более бромистым фазам (табл. 2).

Минералы ряда AgCl–AgBr ассоциируются с иодаргиритом и миметитом Pb₃[AsO₄]₃Cl. Иодаргирит (до 35 мкм) содержит (среднее из 4 анализов, мас. %): Ag – 44,59–47,09; I – 52,41–55,34; состав отвечает формуле Ag_{0,97-1,03}I_{0,97-1,03} (рис. 6 д, е). На контакте ртутистого электрума и гипергенного золота отмечаются единичные выделения AgI (майерсит?) с содержанием Cu 3,45 мас. %. Его состав отвечает формуле (Ag_{0,88}Cu_{0,12})_{1,00}I_{1,00}.

Обсуждение результатов

Минералы ряда AgCl–AgBr в окисленных золото-сульфидно-кварцевых жилах рудопроявлений Хаак-Саир и Тардан-2 являются одними из самых поздних гипергенных минералов, образовавшихся при деструкции Ag-содержащих блёклых руд и сульфидов серебра (акантита Ag₂S и т. д.). В первичных рудах выделения галогенидов отсутствуют, их выделения встречаются только в окисленных рудах в наиболее поздних трещинках, секущих замещающие первичные сульфиды гипергенные минералы. Кристаллизация ряда AgCl–AgBr происходила, видимо, из холодных растворов. Рассматриваемые I-содержащие минералы ряда AgCl–AgBr ассоциируются с иодидной минерализацией и вторичными минералами Cu, Fe, As и Sb, образованными при деструкции первичных минералов.

В минералах ряда AgCl–AgBr рудопроявлений Хаак-Саир, Тардан-2 обнаруживается тенденция увеличения содержания иода от хлористых фаз к более бромистым фазам (рис. 7).

Экспериментально установленные пределы смешимости твёрдых растворов AgI в ряду AgCl–AgBr весьма ограничены [20, 21] (рис. 7). Это связано с тем, что иодиды Ag отличаются по структуре от его хлоридов и бромидов [1]. Бромид и хлорид Ag имеют гранцентрированную кубическую (ГЦК) решётку типа каменной соли NaCl. Ионы Ag расположены в вершинах куба и в центрах граней куба, а ионы галогена – на середине рёбер куба и в центре куба. Координационное число в AgCl и AgBr, т. е. число ближайших ионов противоположного знака, равно 6. Постоянная решётки d=5,7748 Å (AgBr) и d=5,5502 Å (AgCl).

AgI известен в трех модификациях: α-AgI, β-AgI и γ-AgI. α-AgI имеет объёмно-центрированную кубическую (ОЦК) решётку и существует при температурах выше 146 °С. β-AgI имеет гексагональную решётку типа вюрцита и устойчив при температурах ниже 146 °С, в природе встречается в виде минерала иодаргирит. γ-AgI существует при температурах ниже 137 °С и имеет ГЦК решётку типа цинковой обманки [22], в природе встречается в виде минерала майерсит AgI. Экспериментально установлено, что при избытке в растворе иода кристаллизуется гексагональная модификация β-AgI, а при избытке ионов серебра более вероятно образование кубической модификации – γ-AgI [23]. Гексагональная решетка β-AgI имеет следующие параметры: a=4,5923 Å и c=7,5093 Å, γ-AgI – a=6,49 Å и d=2,81 С [22].

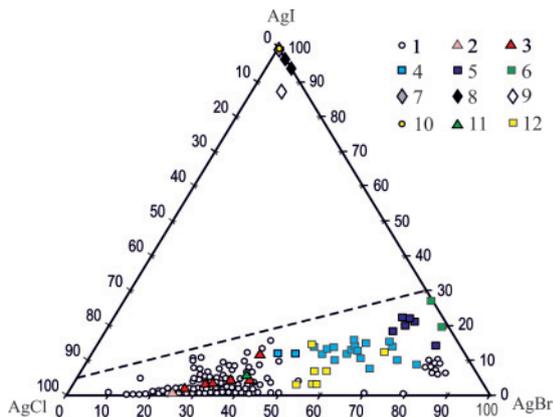


Рис. 7. Вариации состава минералов ряда $AgCl-AgBr$ и иодаргирита: 1 – составы минералов месторождения Брокен-Хилл [1, 2], 2–9 – составы минералов Хаак-Саирского рудопрооявления: 2 – бромистого хлораргирита; 3 – I-содержащего бромистого хлораргирита; 4 – I-содержащего хлористого бромаргирита; 5 – Cl-содержащего иодистого бромаргирита; 6 – иодистого бромаргирита; 7–9 – иодаргирита: 7 – безприимесного, 8 – Br-содержащего, 9 – Br-, Cl-содержащего; 10–12 – составы минералов рудопрооявления Тардан-2: 10 – иодаргирита; 11 – I-содержащего бромистого хлораргирита; 12 – I-содержащего хлористого бромаргирита. Пунктирная линия – экспериментально определённый предел твёрдого раствора AgI в минералах ряда $AgCl-AgBr$ при $25\text{ }^{\circ}C$ [20, 21]

Fig. 7. Variations in the composition of $AgCl-AgBr$ mineral series and iodargyrite: 1 are the compositions of the Broken Hill deposit minerals [1, 2], 2–9 are the compositions of minerals of the Khaak-Sair ore occurrence: 2 – bromian chlorargyrite; 3 – bromian iodian chlorargyrite; 4 – chlorian iodian bromargyrite; 5 – iodian chlorian bromargyrite; 6 – iodian bromargyrite; 7–9 – iodargyrite: 7 – undoped; 8 – Br-bearing; 9 – Br-, Cl-bearing; 10–12 are the minerals compositions of the Tardan-2 ore occurrence: 10 – iodargyrite; 11 – bromian iodian chlorargyrite; 12 – chlorian iodian bromargyrite. The dashed line joins the experimentally determined limits of solid solution of AgI in minerals of the $AgCl-AgBr$ series at $25\text{ }^{\circ}C$ [20, 21]

Твёрдые растворы $AgBr$ и $AgCl$ могут существовать при любых соотношениях компонентов, так как в обоих веществах решётки одинаковы, тогда как AgI из-за различия в типе решётки образует твёрдые растворы с другими галогенидами лишь до некоторой предельной концентрации. В какой-то мере I может заменить Cl и Br в системе $AgCl-AgBr$, но, так как чистая кубическая модификация AgI кристаллизуется с атомами с координационным числом четыре при нормальной температуре и давлении, степень смесимости твёрдого раствора ограничена. Поэтому I-содержащие разновидности ряда $AgCl-AgBr$ отмечаются в очень редких случаях [1].

Согласно экспериментальным данным, максимальная концентрация AgI в ряду $AgCl-AgBr$ варьирует 5–31 мол. % при температурах $25-70\text{ }^{\circ}C$ [20, 21]. По данным [22] в синтетических кубических твёрдых растворах Ag (BrI) содержания I отмечается до 30 мол. % при $25\text{ }^{\circ}C$, Ag (ClI) – до 10,5 мол. % при $25\text{ }^{\circ}C$.

На Хаак-Саирском рудопрооявлении концентрация AgI в ряду $AgCl-AgBr$ варьирует 1–25 мол. %, на рудопрооявлении Тардан-2 – 3–14 мол. %. В обоих случаях пределы смесимости твёрдых растворов галогенидов AgI , $AgCl$ и $AgBr$ не превышают экспериментально установленные пределы 5–31 мол. %.

В природе из галогенидов Ag в большей степени распространён хлораргирит, реже бромаргирит (собственный и единственный минеральный вид брома) [24]. По данным [1] на месторождении Брокен-Хилл (Австралия) из I-содержащих разновидностей в ряду $AgCl-AgBr$ в основном встречается Br, I-содержащие разновидности хлораргирита, редко встречаются Cl, I-содержащие разновидности бромаргирита. В отличие от Брокен-Хилла, на Хаак-Саире и Тардан-2 не так редки богатые иодом Cl, I-содержащие разновидности бромаргирита. Поскольку распространённость галогенидов ряда $AgCl-AgBr$ в рассматриваемых рудопрооявлениях Тувы прямо связана с уменьшением их растворимости от хлораргирита к бромаргириту [19], то очевидно, что более растворимый хлораргирит проявлен на месторождении Брокен-Хилл, которое расположено в более аридных условиях. Соответственно, галогениды рудопрооявлений Хаак-Саир и Тардан-2 образовались в менее аридных условиях.

В целом в I-содержащих разновидностях ряда $AgCl-AgBr$ месторождения Брокен-Хилл и рудопрооявлений Хаак-Саир и Тардан-2 проявлена, во-первых, положительная корреляция между I и Br, т. е. содержание I увеличивается от хлористых фаз к более бромистым фазам (рис. 7), т. к. параметры ГЦК решётки постепенно увеличиваются от $AgCl$ к $AgBr$. Во-вторых, в иодистых фазах серии $AgCl-AgBr$ из Брокен-Хилла, Хаак-Саира и Тардан-2 содержание AgI находится ниже линии пределов замещения AgI в ряду $AgCl-AgBr$, что согласуется с результатами экспериментальных исследований [20–22].

Заключение

В окисленных золото-сульфидно-кварцевых жилах рудопрооявлений Тардан-2 и Хаак-Саир установлены гипергенные твёрдые растворы AgI в ряду $AgCl-AgBr$. Потенциальными источниками Cl, Br и I в соответствующей хлоридной, бромидной и иодидной минерализации на Хаак-Саирском рудопрооявлении являются 1) осадочные породы V– E_1 океанических комплексов Западной Тувы, 2) осадочные породы Тувинского раннедевонского рифтогенного прогиба и 3) рассолы Тувинского раннедевонского эвапоритового бассейна, т. к. в эвапоритах три этих галогена геохимически тесно связаны. Источником Cl, Br и I на рудопрооявлении Тардан-2 могли быть венд-нижнекембрийские (V– E_1) осадочные породы островодужных комплексов Таннуольско-Хамсаринской островной дуги, прежде всего E_1 известняки ильчирской свиты.

Галогениды в рассматриваемых рудопрооявлениях распространены по мере уменьшения их растворимости: $AgCl \rightarrow AgBr \rightarrow AgI$. На распределение галогенидов Тувы, помимо климата, также

влият и первичный состав руд, поскольку они отмечаются в окисленных рудах высоким Ag/Au отношением и образовались при деструкции Ag-содержащих блёклых руд и минералов серебра.

Пределы твёрдых растворов AgI в ряду AgCl–AgBr Хаак-Саира и Тардан-2 весьма ограничены, что связано отличием иодидов Ag по структуре от его хлоридов и бромидов. При этом в ряду AgCl–AgBr в рассматриваемых объектах Тувы содержание иода увеличивается от хлористых фаз к

более бромистым фазам (бромистый хлораргирит → I-содержащий бромистый хлораргирит (I от 1,14 до 10,16 мас. %) → I-содержащий хлористый бромаргирит (I от 5,05 до 11,11 мас. %) → Cl-содержащий иодистый бромаргирит (I от 7,92 до 13,94 мас. %) → иодистый бромаргирит (I от 12,70 до 15,45 мас. %), т. к. параметры гранцентрированной кубической решётки постепенно увеличиваются от AgCl к AgBr.

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ (грант № 17-45-170970 p_a).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Barclay C.J., Jones J.B. The Broken Hill silver halides // Journal of the Geological Society of Australia. – 1971. – V. 18. – P. 149–157.
2. Compositions of silver halides from the Broken Hill district, New South Wales / R.D. Gillard, A.D. Hart, D.A. Humphreys, R.F. Symes, P.A. Williams // Records of the Australian Museum. – 1997. – V. 49. – P. 217–228.
3. Особенности распределения иода в зоне гипергенеза Гайского медноколчеданного месторождения / Н.А. Читаева, А.Д. Миллер, Ю.И. Гроссе, Н.И. Чистякова // Геохимия. – 1971. – № 6. – С. 696–709.
4. Тютев Я.М., Анкушев М.Н., Блинов И.А. Минералогические особенности медного месторождения Таш-Казган (Республика Башкортостан) // Металлогения древних и современных океанов-2015. – Миасс: ИМин УрО РАН, 2015. – С. 215–218.
5. Блинов И.В. Самородные металлы, селениды, галогениды и ассоциирующие минералы из бурых железняков Амурского и Верхне-Аршинского месторождений (Южный Урал) // Литосфера. – 2015. – № 1. – С. 65–74.
6. Иодидная минерализация в родингах древнего рудника Воровская Яма, Южный Урал / В.В. Зайков, В.А. Котляров, Р.В. Кужугет, А.М. Юминов // Металлогения древних и современных океанов-2015. – Миасс: ИМин УрО РАН, 2015. – С. 208–211.
7. Бирюков К.Э. Минералогические особенности рудопроявлений золота в юго-восточной части Барун-Хурайской котловины (юго-западная Монголия) // Металлогения древних и современных океанов-2016. – Миасс: ИМин УрО РАН, 2016. – С. 206–210.
8. Uniquely high-grade iodide mineralization in the oxidation zone of the Rubtsovskoe base-metal deposit, Northwest Altai, Russia / I.V. Pekov, I.S. Lykova, I.A. Bryzgalov, D.A. Ksenofontov, L.A. Zyryanova, N.D. Litvinov // Geology Of Ore Deposits. – 2011. – V. 53. – № 8. – P. 683–698.
9. Berzin N.A., Kungurtsev L.V. Geodynamic interpretation of Altai-Sayan geological complexes // Russian Geology and Geophysics. – 1996. – V. 37 (1). – P. 56–73.
10. Монгуш А.А. Базальтовые комплексы Саяно-Тувинской преддуговой зоны: геологическое положение, геохимия, геодинамика // Состояние и освоение природных ресурсов Тувы и сопредельных регионов Центральной Азии. Эколого-экономические проблемы природопользования: Вып. 14 / Отв. ред. д-р геол.-минерал. наук В.И. Лебедев. – Кызыл: ТуВИКОПР СО РАН, 2016. – С. 74–94.
11. Строение, геохимическая характеристика соленосных отложений в Тувинском бассейне / А.С. Колосов, А.И. Пустыльников, В.В. Зайков, Е.В. Зайкова // Проблемы соленакпления. – Новосибирск: ИГиГ СО АН СССР, 1977. – Т. 2. – С. 183–197.
12. Gold mineralization of the Khaak-Sair gold-quartz ore occurrence in listwanites (western Tuva) / R.V. Kuzhuguet, V.V. Zaikov, V.I. Lebedeva, A.A. Mongush // Russian Geology and Geophysics. – 2015. – V. 56. – P. 1332–1348.
13. Коробейников А.Ф., Зотов И.А. Закономерности формирования месторождений золото-скарновой формации. – Томск: Изд-во ТПУ, 2006. – 234 с.
14. Gaskov I.V. New data on the correlation of skarn and gold mineralization at the Tardan deposit (northeastern Tuva) // Russian Geology and Geophysics. – 2008. – V. 49. – № 12. – P. 923–931.
15. Vendian-Early Paleozoic granitoid magmatism in Eastern Tuva / S.N. Rudnev, V.Y. Kiseleva, G.A. Babin, V.P. Kovach, P.A. Serov // Russian Geology and Geophysics. – 2015. – V. 56. – № 9. – С. 1232–1255.
16. Стратиграфический кодекс России. Издание третье. – СПб.: Изд-во ВСЕГЕИ, 2006. – 96 с.
17. Кильчичаков К.М., Токунов В.Ф., Плеханов А.И. Результаты оценки Тарданского золоторудного месторождения и поисков золота в бассейне р. Бай-Сют. – Кызыл: Изд-во ТГРЭ, 1966. – 150 с.
18. Кужугет Р.В. Иодидная и бромидная минерализация в окисленных рудах Хаак-Саирского золоторудного месторождения, Западная Тува // Записки Российского минералогического общества. – 2014. – № 2. – Т. 143. – С. 64–80.
19. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. 5-е изд. – М.: Изд-во «Химия», 1979. – 480 с.
20. Chateau H. Proprietes thermodynamiques des cristaux mixtes d'halogenures d'argent // Comptes Rendus, Academie des Sciences. – Paris, 1959. – V. 248. – P. 1950–1952.
21. Chateau H. Proprietes thermodynamiques des cristaux mixtes d'halogenures d'argent // Comptes Rendus, Academie des Sciences. – Paris, 1959. – V. 249. – P. 1638–1640, 1887–1889.
22. Рабенко Е.В. Исследование начальных стадий фотолитиза галогенидов серебра: элементарные реакции фотогенерированных носителей тока: автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. – Черноголовка, 2005. – 18 с.
23. Wilman H. The structure and orientation of silver halides // Proceedings of the Physical Society. – 1940. – V. 52. – P. 323–347.
24. Яхонтова Л.К., Зверева В.П. Основы минералогии гипергенеза. – Владивосток: Дальнаука, 2000. – 331 с.

Поступила 11.05.2018 г.

Информация об авторах

Кужугет Р.В., кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник лаборатории геодинамики, магматизма и рудообразования Тувинского института комплексного освоения природных ресурсов СО РАН.

Монгуш А.А., кандидат геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник Тувинского института комплексного освоения природных ресурсов СО РАН.

Ооржак Ш.Н., инженер лаборатории геодинамики, магматизма и рудообразования Тувинского института комплексного освоения природных ресурсов СО РАН.

Бутанаев Ю.В., младший научный сотрудник лаборатории геодинамики, магматизма и рудообразования Тувинского института комплексного освоения природных ресурсов СО РАН.

UDC 549.452.3+549.452.4(571.52)

IODINE-BEARING MINERALS OF CHLORARGYRITE-BROMARGYRITE SERIES IN OXIDIZED ORES OF THE KHAAK-SAIR AND THE TARDAN-2 GOLD-QUARTZ ORE OCCURRENCES (TUVA, RUSSIA)

Renat V. Kuzhuget¹,
rkuzhuget@mail.ru

Andrey A. Mongush¹,
amongush@inbox.ru

Sholban N. Oorzhak¹,
sholban1988@mail.ru

Yuri V. Butanaev¹,
jyra3@mail.ru

¹ Tuvian Institute for Exploration of Natural Resources SB RAS,
117 a, Internatsionalnaya street, Kyzyl, 667007, Russia.

The rare abundance of natural iodine-bearing minerals of the chlorargyrite-bromargyrite series, their water solubility, comparatively small sizes, mineral forms (single micrograins, crusts, incrustations, micron-sized crystals), small hardness 1,5–2,5, instability for an electron beam impact in microprobe analysis caused insufficient knowledge of their mineralogical-geochemical features.

The aim of the research is to determine genesis and mineralogical-geochemical features of iodine-bearing minerals of the chlorargyrite-bromargyrite series in oxidized ores in the Khaak-Sair and Tardan-2 gold-quartz ore occurrences case study.

Methods: field studies, detailed mineralogical studies using ore mineralization in polished sections (polished microsections) using scanning electron microscopes MIRA 3 LMU (Tescan Orsay Holding) combined with Xray microanalysis systems INCA Energy 450+Xmax-80 and INCA Wave 500 (Oxford Instruments Nanoanalysis Ltd) and Vega 3 (Tescan) with EDA (Oxford Instruments X-act).

Results. The authors have identified and described the hypergenic iodine-bearing minerals of the chlorargyrite-bromargyrite series in the oxidized ores of the Khaak-Sair and the Tardan-2 gold-quartz ore occurrences. It is confirmed that the iodine-bearing differences of the Khaak-Sair in the AgCl–AgBr series are represented by bromian iodian chlorargyrite (up to 8,16 wt. % I), chlorian iodian bromargyrite (up to 11,11 wt. % I), iodian chlorian bromargyrite (up to 13,94 wt. % I) and iodian bromargyrite (up to 15,45 wt. % I), on the Tardan-2 – bromian iodian chlorargyrite (up to 4,29 wt. % I), chlorian iodian bromargyrite (up to 10,16 wt. % I). The AgCl–AgBr halides in these ore occurrences are represented as their solubility decreases: AgCl→AgBr→AgI. Iodine content increases from chloride phases to more bromide phases within AgCl–AgBr series of the Khaak-Sair and the Tardan-2, because the parameters of face-centered cubic lattice gradually increase from AgCl to AgBr and the limits of AgI solid solutions in AgCl–AgBr series are very limited due to the fact that Ag iodides differ in structure from its chlorides and bromides.

Key words:

Natural silver halides, chlorargyrite–bromargyrite mineral series, bromian chlorargyrite, bromian iodian chlorargyrite, chlorian iodian bromargyrite, iodian chlorian bromargyrite, iodian bromargyrite, Tuva.

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research grant no. 17–45–170970 p_a.

REFERENCES

- Barclay C.J., Jones J.B. The Broken Hill silver halides. *Journal of the Geological Society of Australia*, 1971, vol. 18, pp. 149–157.
- Gillard R.D., Hart A.D., Humphreys D.A., Symes R.F., Williams P.A. Compositions of silver halides from the Broken Hill district, New South Wales. *Records of the Australian Museum*, 1997, vol. 49, pp. 217–228.
- Chitaeva N.A., Miller A.D., Grosse Yu.I., Chistyakova N.I. Distribution features of iodine in the hypergenesis zone of the Gaisky copper-pyrite deposit. *Geochemistry International*, 1971, no. 6, pp. 696–709. In Rus.
- Tyutev Ya.M., Ankushev M.N., Blinov I.A. Mineralogicheskie osobennosti mednogo mestorozhdeniya Tash-Kazgan (Respublika Bashkortostan) [Mineralogical peculiarities of the Tash Kazgan deposit, Republic of Bashkortostan]. *Metallogeniya drevnikh i sovremennykh okeanov-2015* [Metallogeny of ancient and modern oceans-2015], Miass, IMin UB RAS, 2015. pp. 119–124.
- Blinov I.A. Native metals, selenides, halogenides and brown ore associated minerals from the Amur and Verkhnyaya Arsha deposits (Southern Urals). *Litosfera*, 2015, no. 1, pp. 65–74. In Rus.
- Zaykov V.V., Kotlyarov V.A., Kuzhuget R.V., Yuminov A.M. Iodidnaya mineralizatsiya v rodingitakh drevnego rudnika Vorovskaya Yama, Yuzhny Ural [Iodide mineralization in rodingites of the Vorovskaya Yama ancient mine, South Urals]. *Metallogeniya drevnikh i sovremennykh okeanov-2015* [Metallogeny of ancient and modern oceans-2015]. Miass, IMin UB RAS, 2015. pp. 208–211.
- Biryukov K.E. Mineralogicheskie osobennosti rudoproyavleny zolota v yugo-vostochnoy chasti Barun-Khurayskoy kotloviny (yugo-zapadnaya Mongoliya) [Mineralogical features of gold occurrences of the southeast part of the Barun-Khuray depression, southwest Mongolia]. *Metallogeniya drevnikh i sovremennykh okeanov-2016* [Metallogeny of ancient and modern oceans-2016]. Miass, IMin UB RAS, 2016. pp. 206–210.
- Pekov I.V., Lykova I.S., Bryzgalov I.A., Ksenofontov D.A., Zyrjanova L.A., Litvinov N.D. Uniquely high-grade iodide mineralization in the oxidation zone of the Rubtsovskoe base-metal deposit, Northwest Altai, Russia. *Geology of Ore Deposits*, 2015, vol. 53, no. 8, pp. 683–698.
- Berzin N.A., Kungurtsev L.V. Geodynamic interpretation of Altai-Sayan geological complexes. *Russian Geology and Geophysics*, 1996, vol. 37 (1), pp. 56–73.

10. Mongush A.A. Bazaltovye komplekсы Sayano-Tuvinskoy preddugovoy zony: geologicheskoe polozhenie, geokhimiya, geodinamika [Basaltic complexes of the Sayan-Tuva forearc: geological setting, geochemistry, geodynamics]. *Sostoyanie i osvoenie prirodnnykh resursov Tuvy i sopredelnykh regionov Tsentralnoy Azii. Ekologo-ekonomicheskie problemy prirodopolzovaniya* [State and Exploration of Natural Resources of Tuva and Adjacent regions of Central Asia. Ecological and Economic problems of natural resources use]. Kyzyl, TuvIENR SB RAS Publ., 2016. No. 14, pp. 74–94.
11. Kolosov A.S., Pustynnikov A.I., Zaykov V.V., Zaykova E.V. Stroyeniye, geokhimicheskaya kharakteristika solenosnykh otlozheniy v Tuvinskom bassejne [The structure, geochemical characteristics of saliferous sediments in the Tuva basin]. *Problemy solenakopleniya* [Problems of salt accumulation]. Novosibirsk, IGIG SB AS USSR, 1977. Vol. 2, pp. 183–197.
12. Kuzhuget R.V., Zaikov V.V., Lebedeva V.I., Mongush A.A. Gold mineralization of the Khaak-Sair gold-quartz ore occurrence in listwanites (western Tuva). *Russian Geology and Geophysics*, 2015, vol. 56, pp. 1332–1348.
13. Korobeinikov, A.F., Zotov I.A. *Zakonomernosti formirovaniya mestorozhdeniy zoloto-skarnovoy formatsii* [Laws of deposit formation of gold-skarn formation]. Tomsk, TPU Publ., 2006. 234 p.
14. Gaskov I.V. New data on the correlation of skarn and gold mineralization at the Tardan deposit (northeastern Tuva). *Russian Geology and Geophysics*, 2008, vol. 49, no. 12, pp. 923–931.
15. Rudnev S.N., Kiseleva V.Y., Babin G.A., Kovach V.P., Serov P.A. Vendian-Early Paleozoic granitoid magmatism in Eastern Tuva. *Russian Geology and Geophysics*, 2015, vol. 56, no. 9, pp. 1232–1255.
16. *Stratigraficheskiy kodeks Rossii* [Stratigraphic Code of Russia]. Third edition. St. Petersburg, VSEGEI Publ., 2006. 96 p.
17. Kilchichakov K.M., Tokunov V.F., Plekhanov A.I. *Rezultaty otsenki Tardanskogo zolotorudnogo mestorozhdeniya i poiskov zolota v bassejne r. Bay-Syut* [Evaluation results of the Tardan gold deposit and the search for gold in the Bai-Syut river basin]. Kyzyl, TGRE Publ., 1966. 150 p.
18. Kuzhuget R.V. Iodide and bromide mineralization in oxidized ores of the Khaak-sair gold-ore deposit, western Tuva. *Proceedings of Russian Mineralogical*, 2014, vol. 143, no. 2, pp. 64–80. In Rus.
19. Lurie Yu.Yu. *Spravochnik po analiticheskoy khimii* [Handbook of Analytical Chemistry]. Moscow, Khimiya Publ., 1979. 448 p.
20. Chateau H. Proprietes thermodynamiques des cristaux mixtes d'halogenures d'argent [Thermodynamic properties of mixed crystals of silver halide]. *Proceedings of the Academy of sciences*. Paris, 1959, vol. 248, pp. 1950–1952. In Fr.
21. Chateau H. Proprietes thermodynamiques des cristaux mixtes d'halogenures d'argent [Thermodynamic properties of mixed crystals of silver halide]. *Proceedings of the Academy of sciences*. Paris, 1959, vol. 249, pp. 1638–1640, 1887–1889. In Fr.
22. Rabenok E.V. *Issledovanie nachalnykh stadiy fotoliza galogenidov serebra: elementarnye reaktsii fotogenerirovannykh nositeley toka*. Avtoreferat Kand. nauk [Initial Stages of Silver Halide Photolysis: Elementary Reactions between Photogenerated Carriers. Cand. Diss. Abstract]. Chernogolovka, 2005. 18 p.
23. Wilman H. The structure and orientation of silver halides. *Proceedings of the Physical Society*, 1940, vol. 52, pp. 323–347.
24. Yakhontova L.K., Zvereva V.P. *Osnovy mineralogii gipergeneza* [Basic mineralogy of hypergenesis]. Vladivostok, Dalnauka Publ., 2000. 331 p.

Received: 11 May 2018.

Information about the authors

Renat V. Kuzhuget, Cand. Sc., senior researcher, Tuvinian Institute for Exploration of Natural Resources SB RAS.

Andrey A. Mongush, Cand. Sc., lead researcher, Tuvinian Institute for Exploration of Natural Resources SB RAS.

Sholban N. Oorzhak, engineer, Tuvinian Institute for Exploration of Natural Resources SB RAS.

Yuri V. Butanaev, junior researcher, Tuvinian Institute for Exploration of Natural Resources SB RAS.