

УДК 549.324.35 + 552.18 (571.53/55)

ПАЛЛАДОГЕРМАНИД Pd_2Ge СУЛЬФИДОНОСНЫХ АНОРТОЗИТОВ
ЙОКО-ДОВЫРЕНСКОГО ИНТРУЗИВА — ПЕРВАЯ НАХОДКА В РОССИИЭ. М. Спиридонов^{1,*}, Д. А. Орсов², А. А. Арискин^{1,3}, Е. В. Кислов²,
Н. Н. Коротаева¹, Г. С. Николаев³, В. О. Япаскурт¹

Представлено академиком РАН В.В. Ярмолюком 06.04.2018 г.

Поступило 06.04.2018 г.

Расслоенный Йоко-Довыренский гипербазит-базитовый интрузив в придонной части включает Байкальское месторождение сульфидных Cu–Ni-руд с Pt–Pd-минерализацией, в более высоких частях разреза — “горизонты” и гнездовые проявления малосульфидных руд с Pt–Pd-минерализацией. Максимальная концентрация Pd, Pt, Au, Ag, Hg, Cd и максимальное разнообразие минералов благородных металлов характерны для жильобразных тел анортозитов и пегматоидных анортозитов в верху критического горизонта на границе толщ троктолитов и перекрывающих габбро-норитов. Подавляющая часть минералов благородных металлов — послемагматические пневматолитовые (флюидно-метасоматические) образования. Они включают палладогерманид с 19,8 мас.% Ge, Ge-содержащие паоловит с 8,1% Ge и звягинцевит с 0,55% Ge. Состав палладогерманида $Pd_{2,03}(Ge_{0,80}As_{0,15}Bi_{0,02})_{0,97}Ge$ в нём в заметной степени замещён As, что характерно для эндогенных минералов Ge.

Ключевые слова: Йоко-Довыренский интрузив, сульфидоносные анортозиты, палладогерманид, Ge-паоловит.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-56524856741-744>

В магматогенных месторождениях распространены сульфиды, арсениды, стибниды, висмутиды, теллуриды, станиды, плюмбиды Pt и Pd [1]. Стандартный тренд благородных металлов в высокотемпературных эндогенных процессах: Ru (+S) → Os (+S) → Ir (+S) → Rh (+S, As) → Pt + Au + Ag (±S, As) → Pd + Au + Ag (+S, As, Sb, Bi, Te, Sn, Pb) → Au + Pd + Ag (±S, As, Sb, Bi, Te, Sn, Pb) [2, 3]. Недавно в рудах Канады обнаружены германиды Pd: палладогерманит Pd_2Ge , маратонит $Pd_{25}Ge_9$ [4].

Расслоенный Йоко-Довыренский позднерифейский гипербазит-базитовый интрузив размещён в байкалидах северо-восточного Прибайкалья [5]. Размер интрузива $26 \times 3,5 \times \sim 5$ км. Центральную мощную часть интрузива образуют: нижний горизонт приконтактных оливиновых и пикритовых габбро-долеритов, толща бронзит-эндиопсид-плагиоклаз-содержащих дунитов и лерцолитов (около трети разреза интрузива), толща троктолитов со шлирами и жилами анортозитов (около трети разреза интрузива), верхняя толща оливиновых

и безоливиновых габбро-норитов и пижонитовых габбро [5–8]. Интрузив окружён мощным ореолом контактово-метаморфизованных терригенных, карбонатных, пиритиносных углеродистых пород рифея.

В придонной части интрузива размещено Байкальское месторождение сульфидных Cu–Ni-руд с Pt–Pd-минерализацией, в более высоких частях разреза — линзовидные “горизонты” и гнездовые проявления мало сульфидных руд с Pt–Pd-минерализацией [5, 6, 9–11]. Максимальная концентрация Pd (до 7,8 г/т), Pt (до 4,1 г/т), Au, Ag, Hg, Cd и максимальное разнообразие их минералов, в том числе содержащих Ge, характерны для жильобразных тел сульфидоносных анортозитов и пегматоидных анортозитов вверху выделенного Д.А. Орсовым критического горизонта на границе толщ троктолитов и перекрывающих габброидов [6, 10]. Критический горизонт сложен переслаивающимися лейко-, мезо-, меланотроктолитами, анортозитами, плагиоклазовыми лерцолитами, вебстеритами, оливиновыми габбро, такситовыми габбро-норитами. Критическому горизонту отвечают особые флюидный и термальный режимы, способствовавшие максимальному накоплению благородных металлов [12].

Сульфидоносные анортозиты, нередко пегматоидные, слагают шлиры и жилы мощностью от первых см до 1 м и более. Зачастую они секут расслоенную серию поперёк. Участки, насыщенные рудо-

¹ Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова

² Геологический институт Сибирского отделения
Российской Академии наук, Улан-Удэ

³ Институт геохимии и аналитической химии
им. В.И. Вернадского Российской Академии наук, Москва
*E-mail: ernstspiridon@gmail.com

носными анортозитами, имеют уплощённую овальную форму, их поперечник до 15–20 м, мощность до 3–4 м. Тонкая сульфидная вкрапленность в анортозитах тяготеет к участкам с заметным количеством темноцветных минералов. Максимальная концентрация сульфидов не более 7, рядовая — <1%.

Поиск и химический анализ минералов благородных металлов выполнены в лаборатории локальных методов исследований МГУ им. М.В. Ломоносова с помощью аналитического комплекса с комбинированной системой микроанализа на базе СЭМ Jeol JSM-6480 LV, аналитики-исследователи В.О. Япаксурт, Н.Н. Коротаяева. Химические анализы проведены с использованием в качестве эталонов чистых металлов Ru, Os, Ir, Rh, Pt, Pd, Au, Ag, Bi, Sb, Ge, Ni, Co, Cu, Zn, пирита FeS₂ (S), алтаита PbTe (Pb), синтетических фаз InAs (As), CdSe (Cd, Se).

Основной объём рудоносных анортозитов слагают призматические кристаллы бедного калием Са-битовнита, состав типичного образца Ca_{84,4}Na_{15,1}K_{0,5}. Ведущие темноцветные — малотитанистый и не содержащий Сг железистый бронзит, низкотитанистый и не содержащий Сг умеренно глинозёмистый эндиопсид, хризолит Fe_{85–83} до Fe₇₉. В пегматоидных анортозитах размер кристаллов битовнита до 1 см, пойкилокристаллов эндиопсида до 12 × 4 см. С кумулятивным оливином ассоциирует малотитанистый ферриалюмохромит, с пироксенами — титаномagnetит и ильменит с 3–4% MnO, редкий бадделейт с 1,5 мас.% HfO₂, 2,1 мас.% Nb₂O₅. Сидеронитовые сульфиды представлены продуктами субсолидусных превращений продуктов кристаллизации Fe–Cu–Ni–S-расплава. Более распространён Iss1, превращённый в сростания троилита и кубанита с включениями пентландита. Менее распространён Iss2, превращённый в решётчатые сростания халькопирит–кубанит с включениями пентландита и пирротина и продукты их перекристаллизации. Состав типичного троилита, мас.%: Fe 63,38; Co 0,37; Ni, Cu нпо (ниже предела обнаружения); S 36,57; сумма 100,32; формула Fe_{0,995}Co_{0,006}S_{0,999}. Состав типичного кубанита, мас.%: Cu 23,03; Fe 41,13; Co 0,22; Ni 0,09; Ag нпо; S 35,48; сумма 99,95; формула Cu_{0,984}Fe_{1,999}Co_{0,010}Ni_{0,004}S_{3,003}. Среди продуктов распада немало мелких зёрен бедного Cd-сфалерита и галенита. В гнездах сульфидов реликты титаномagnetита (ильменит-магнетитовые агрегаты, где магнетит замещён троилитом) и новообразованный ильменит, который, в отличие от акцессорного, не содержит Mn.

В рудоносных анортозитах с сульфидными Fe–Cu ассоциируют титанистый (3–6 мас.% TiO₂) флогопит, содержащий 0,6–1 мас.% Cl, реже амфиболы —

от паргасита до ферроэденита с 0,7–1,1 мас.% Cl, апатит, содержащий >3 мас.% Cl и до 1% F. Состав типичного апатита: (Ca_{4,96}Fe_{0,06}Sr_{0,01}Ce_{0,01}La_{0,01}Nd_{0,01})_{5,06}[(PO₄)_{2,88}(SiO₄)_{0,05}(SO₄)_{0,01}]_{2,94}(Cl_{0,43}OH_{0,20}F_{0,18})_{0,81}. Это — свидетельства вероятного участия Cl в генезисе минералов благородных металлов [9].

Большая часть минералов благородных металлов в оруденелых анортозитах ассоциируется с магматическими сульфидными, слагает в них и на их контактах разнообразной формы метасоматические вроски и метакристаллы. Аналогичные по форме и составу метакристаллы минералов благородных металлов развиты и вне сульфидов, слагают отдельные вроски и их цепочки, мини-гнезда в пироксенах, плагиоклазе, флогопите, амфиболах, на их контактах, нередко в сростаниях с хлорапатитом. Таков же характер размещения большей части минералов благородных металлов в сульфидоносных плагиоцеролитах низов Йоко-Довыренского интрузива [13] и в сульфидоносных пегматоидных троктолитах более высоких горизонтов.

Таким образом, большая часть минералов благородных металлов — послемагматические пневматолитовые образования. Вероятный источник флюидов, транспортировавших Pd, Pt, Au, Ag, Te, Bi, Sn, As, Sb, Ge, — кристаллизующиеся сульфидные расплавы. Ситуация в Йоко-Довыренском интрузиве напоминает картину распределения благородных металлов в норильских рудах [2].

Исследованиями Д.А. Орсоева, Е.В. Кислова, А.А. Арискина с коллегами [5–11] в оруденелых анортозитах установлены распространённые мончеит, тетраферроплатина, потарит, более редкие котульскит, звягинцевит, теларгпалит, инсизваит, майчнерит, паоловит, сперрилит, фрудит, мертиит, нигглиит, атоцит, соболевскит, маякит, гессит, минералы ряда Au–Ag, амальгама Ag, алтаит. По нашим данным, среди минералов платиновых металлов в сульфидоносных анортозитах преобладают котульскит, мончеит, звягинцевит. Показательны псевдоморфозы алтаита PbTe и звягинцевита Pd₃Pb по галениту (пневматолитовый привнос Te или Pd), маякита PdNiAs по пентландиту (пневматолитовый привнос Pd, As). Факты резкой изменчивости состава кристаллов мончеита (Pt, Pd)(Te, Bi, Pb, Hg)₂ и котульскита Pd(Te, Bi, Pb, Hg), расположенных на расстоянии десятков микрон друг от друга, свидетельствуют о значительной изменчивости состава рудоносных флюидов.

Среди пневматолитовых минералов сульфидоносных анортозитов Йоко-Довыренского интрузива

Таблица 1. Химический состав палладогерманида (1), Ге-паоловита (2), звягинцевита (3) сульфидоносных пегматоидных анортозитов Йоко-Довыренского интрузива

Компонент	№ анализа					
	Мас. %			Число атомов в формуле		
	1	2	3	1	2	3
Pd	73,55	68,50	53,52	2,03	2,02	2,72
Au	нпо	нпо	8,13	—	—	0,21
Rh	нпо	нпо	0,91	—	—	0,05
Ni	нпо	нпо	0,14	—	—	0,01
Ge	19,78	8,10	0,55	0,80	0,35	0,04
As	3,83	1,10	нпо	0,15	0,04	—
Sn	нпо	20,40	нпо	—	0,54	—
Pb	нпо	нпо	36,84	—	—	0,97
Bi	1,22	нпо	нпо	0,02	—	—
Sb	нпо	1,90	нпо	—	0,05	—
Сумма	98,38	99,80	99,95	3	3	4

Примечание. нпо — ниже предела обнаружения. Ru, Os, Ir, Pt, Ag, Co, Cu, Zn, Cd, Te, S, Se не обнаружены.

нами установлены палладогерманид (первая находка в России), Ge-содержащий паоловит (первая находка), звягинцевит с примесью Ge.

Палладогерманид (Pd₂Ge) обнаружен в одном из образцов оруденелых довыренских анортозитов в виде мелких, до 7 мкм, удлинённых, неправильной формы метасоматических вростков в краевой части крупного зерна кубанита. Состав минерала в табл. 1 (ан. 1). Формула минерала — Pd_{2,03}(Ge_{0,80}As_{0,15}Bi_{0,02})_{0,97}. Очевидно, что в палладогерманиде проявлено изоморфное замещение Ge—As, типичное для эндогенных минералов Ge — германита, германоколусита [14, 15].

Ge-паоловит обнаружен в виде мелких, до 9 мкм, неправильной формы выделений на контакте талнахита и битовнита. Состав минерала в табл. 1. Формула Ge-паоловита — Pd_{2,02}(Sn_{0,54}Ge_{0,35}Sb_{0,05}As_{0,04})_{0,98}. Состав минерала близок к стехиометричному, характер изоморфных замещений в нём аналогичен минералам группы колусита [15].

Звягинцевит в сульфидоносных анортозитах обычно малопримесный. В ряде образцов звягинцевит содержит заметное количество Au, немного Cd, Ge. Состав богатого Au звягинцевита с примесью Ge в табл. 1. Минерал по составу стехиометричен, его формула — (Pd_{2,72}Au_{0,22}Rh_{0,05})_{2,99}(Pb_{0,97}Ge_{0,04})_{1,01}.

Возможный источник Ge для минералов Pd в пегматоидных анортозитах Йоко-Довыренского инт-

рузива — контактово-метаморфизованные углеродистые аргиллиты, исходные породы которых нередко содержат Ge-органические соединения.

Источники финансирования. Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 16–17–10129), с использованием оборудования, приобретённого за счёт средств Программы развития Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Naldrett A.J.* Magmatic Sulfide Deposits. Geology, Geochemistry and Exploration. B.; Heidelberg; N.Y.: Springer, 2004. 727 p.
2. *Спиридонов Э.М.* // Геология и геофизика. 2010. Т. 51. № 9. С. 1356–1378.
3. *Спиридонов Э.М., Кулагов Э.А., Серова А.А. и др.* // Геология руд. месторождений. 2015. Т. 57. № 5. С. 447–476.
4. *McDonald A.M., Zhe W., Ames D.E., et al.* Palladogermanide Pd₂Ge // Eur. J. Mineral. 2017. V. 29. P. 149–152.
5. *Конников Э.Г., Кислов Е.В., Орсов Д.А.* // Геология руд. месторождений. 1994. Т. 36. № 6. С. 545–553.
6. *Орсов Д.А.* благороднометаллическая минерализация в расслоенных ультрабазит-базитовых массивах юга Сибирской платформы. Новосибирск: Параллель, 2008. С. 89–194.
7. *Арискин А.А., Конников Э.Г., Кислов Е.В. и др.* // Геохимия. 2009. № 5. С. 451–480.
8. *Ariskin A., Danyushevsky L., Nikolaev G., et al.* // Lithos. 2018. V. 302/303. P. 242–262.
9. *Кислов Е.В., Конников Э.Г., Орсов Д.А.* // Геохимия. 1997. № 5. С. 521–528.
10. *Орсов Д.А., Рудашевский Н.С., Крецер Ю.Л., Конников Э.Г.* // ДАН. 2003. Т. 390. № 2. С. 233–237.
11. *Ariskin A.A., Kislov E.V., Danyushevsky L.V., et al.* // Mineral. Deposita. 2016. V. 51. P. 993–1011.
12. *Лавренчук А.В.* Актуальные проблемы рудообразования и металлогении. Новосибирск: Гео, 2006. С. 132–133.
13. *Спиридонов Э.М., Арискин А.А., Кислов Е.В. и др.* Ультрамафит-мафитовые комплексы. Геология, строение, рудный потенциал. Улан-Удэ, 2017. С. 277–279.
14. *Спиридонов Э.М.* // ДАН. 1987. Т. 295. С. 477–481.
15. *Спиридонов Э.М., Качаловская В.М., Ковачев В.В.* // Вестн. МГУ. Сер. 4. Геология. 1992. № 6. С. 50–54.

**PALLADOGERMANIDE Pd₂Ge FROM SULFIDIZED
ANORTHOSITE OF THE YOKO-DOVYREN INTRUSION:
FIRST FINDING IN RUSSIA**

**E. M. Spiridonov¹, D. A. Orsoev², A. A. Ariskin^{1,3}, E. V. Kislov²,
N. N. Korotaeva¹, G. S. Nikolaev³, V. O. Yapaskurt¹**

¹*Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation*

²*Geological Institute, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
Ulan-Ude, Russian Federation*

³*Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry,
Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation*

Presented by Academician of the RAS V.V. Yarmolyuk April 6, 2018

Received April 6, 2018

The Yoko-Dovyren ultramafic–mafic layered intrusion includes the Baikal deposit of Cu–Ni sulfide ores with Pt–Pd mineralization in the bottom part, and “horizons” and pockets of low-sulfide ores with Pt–Pd mineralization at the upper levels of the section. The highest concentration of Pd, Pt, Au, Ag, Hg, and Cd, as well as the widest variability in the noble-metal minerals, is typical of the vein-like bodies of anorthosite and pegmatoid anorthosite in the upper part of the critical horizon at the boundary between troctolite and the overlying gabbronorite. Most of the noble-metal minerals are the postmagmatic pneumatolytic (fluid–metasomatic) phases. Among them are palladogermanide with 19.8 wt % Ge, paolovite with 8.1% Ge, and zvyagintsevite with 0.55% Ge. The composition of palladogermanide is Pd_{2.03}(Ge_{0.80}As_{0.15}Bi_{0.02})_{0.97}; Ge is significantly replaced with As in this phase, which is typical of endogenic Ge minerals.

Keywords: Yoko-Dovyren intrusion, sulfide-bearing anorthosite, palladogermanide, Ge-paolovite.