

УДК553.41+669.21+463(571.55)
DOI: 10.21209/2227-9245-2020-26-6-64-76

СЕРЕБРО В РУДАХ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ВОЛЬФРАМА АНТОНОВА ГОРА В ЗАБАЙКАЛЬЕ

SILVER IN THE ORE OF TUNGSTEN ANTONOV GORA DEPOSIT IN TRANSBAIKALIA



Г. А. Юргенсон, Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН, г. Чита
yurgga@mail.ru

G. Yurgenson, Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology SB RAS, Chita

Актуальность работы заключается в необходимости обоснования изучения благородных металлов в рудных телах месторождений вольфрама грейзеновой формации. *Целью* работы является минералого-геохимическое изучение сереброносности вольфрамитовых руд, *объектом* исследования – вольфрамит-сульфидно-кварцевые жилы месторождения Антонова Гора, *предметом* – содержания и минеральные формы серебра в них. В этой связи *задачами* исследования являлись: изучение а) содержания благородных элементов, прежде всего серебра, в вольфрамит-сульфидно-кварцевых жильных телах месторождения Антонова Гора, б) минеральных форм нахождения серебра в них и в) взаимосвязей между серебром и сопутствующими химическими элементами.

Методология исследования заключается в использовании для определения минеральных форм серебра количественного минералогического анализа тяжелой фракции измельченных проб руды, оптической и электронной микроскопии, рентгенометрического анализа.

В результате комплексного подхода к изучению сульфидно-вольфрамитовых руд месторождения Антонова Гора грейзеновой формации в Забайкалье определены высокие содержания в них серебра в пределах 1...1068 ppm при среднем содержании 45,4 ppm. В случае исключения из расчета двух проб с содержаниями более 486 ppm оно составляет 16,89 ppm. В руде, содержащей висмут в количестве 0,075...0,243 %, также определено золото. Его содержание находится в пределах 0,14...2,16 ppm. Серебро преимущественно находится в вольфрамит-сульфидно-кварцевых фрагментах продуктивных на вольфрам рудоносных жил. Установлено преимущественное развитие серебряной минерализации в минеральных ассоциациях с относительно высоким содержанием висмута. Они состоят из пирита, арсенопирита, халькопирита, галенита, сфалерита, висмутинита, козалита. Однако четкой корреляции между содержанием висмута и серебра не выявлено.

Установлено, что носителями серебра являются его собственные минералы – диафорит, бенжаминит и пираргирит, а также содержащие его в качестве изоморфных примесей козалит, ксилинголит (цзилиньюлит) и бисмит. Диафорит обнаружен в большинстве проб тяжелой фракции в количестве 0,001...0,008 %. Бенжаминит, пираргирит, ксилинголит (цзилиньюлит) и бисмит представлены единичными индивидами. Основным носителем серебра является козалит. Его содержание в руде находится в пределах 0,034...0,11 %. Он содержит 1,14...9,07 % серебра.

Изучение этих минералов позволит уточнить классификацию серебросодержащих минералов висмута и положение серебра в их структуре. В этой связи представляется перспективным изучение возможной сереброносности законсервированных в 1960-х гг. месторождений вольфрама Букука, Белуха, Дедова Гора. В этом отношении следует исследовать руды и отходы их обогащения Спокойнинского, Бом-Горхонского и Барун-Шивеинского месторождений вольфрама

Ключевые слова: серебро; вольфрамовая руда; минералогический анализ; вольфрамит; козалит; висмутинит; диафорит; месторождение вольфрама; Антонова Гора; Забайкалье

The relevance of the work lies in the need to justify the study of precious metals in ore bodies of tungsten deposits of the greisen formation, the aim of the work is a mineralogical and geochemical study of the silver content of tungsten ores, the object of study is the tungsten-sulfide-quartz veins of the Antonov Gora deposit, and the

subject of its content and mineral forms of silver in them. Therefore, the research objectives were: a) to study the content of noble elements, primarily silver, in the tungsten-sulphide-quartz vein bodies of the Antonov Gora deposit, b) the mineral forms of silver in them and c) the relationships between silver and related chemical elements.

The methodology consists in using quantitative mineralogical analysis of the heavy fraction of ground ore samples, optical and electron microscopy, and X-ray analysis to determine the mineral forms of silver. As a result of an integrated approach to the study of sulfide-wolframite ores of the Antonov Gora deposit of the greisen formation in Transbaikalia, high silver contents were determined in the range of 1...1068 ppm with an average grade of 45.4 ppm. If two samples with contents of more than 486 ppm are excluded from the calculation, it is 16.89 ppm. In ore containing bismuth in an amount of 0.075...0.243 % gold is also determined. Its content is in the range of 0.14...2.16 ppm.

Silver is mainly found in wolframite-sulfide-quartz fragments of ore-bearing veins productive to tungsten. The predominant development of silver mineralization in mineral associations with a relatively high bismuth content has been established. They consist of pyrite, arsenopyrite, chalcopyrite, galena, sphalerite, bismuthinite, and cosalite. But a clear correlation between the content of bismuth and silver was not detected. To determine the mineral forms of silver, quantitative mineralogical analysis of the heavy fraction of ground ore samples and electron microscopy were used. It has been established that the carriers of silver are its own minerals, diaphorite, benjaminite and pyrargyrite, as well as cosalite, ksylingolite and bismite containing it as isomorphic impurities. Diaphorite was found in most samples of the heavy fraction in an amount of 0.001...0.008 %. Benjaminite, pyrargyrite, ksylingolite and bismite are represented by single individuals. The main carrier of silver is cosalite. Its content in the ore is in the range of 0.034...0.11 %. It contains 1.14...9.07 % silver. The study of these minerals will clarify the classification of silver-containing bismuth minerals and the position of silver in their structure. In this regard, it seems promising to study the possible silver content of the tungsten deposits Bukuka, Belukha, Dedov Gora, preserved in the 1960s. In this regard, ores and waste from their enrichment of the Spokoininsky, Bom-Gorkhonsky and Barun-Shiveinsky tungsten deposits should be investigated

Key words: silver; tungsten ore; mineralogical analysis; wolframite; cosalite; bismuthinite; diaphorite; tungsten deposits; Antonov Gora; Transbaikalia

Введение. Серебро является обычной примесью в рудах полиметаллических месторождений и издавна извлекается из них, будучи связанным как с галенитом, так и с сульфосолями [14], переходя из них в зону окисления [20]. Считалось, что серебро не типично для месторождений вольфрамита и, как правило, не извлекалось из его руд. Тем не менее, В. Ф. Барабановым серебро установлено в монофракциях сфалерита и молибденита Антоновой Горы в количестве 1...70 ppm, пирита – 1...100 ppm и вольфрамита – до 1 ppm [2]. Содержание серебра в молибдените, по его данным, сопровождается примесью свинца до 0,15 % и висмута более 2 %, что он справедливо связывает с примесью козалина в нечисто отобранной его монофракции. Однако данных о составе козалина он не приводит. При этом исследователь указывает на «...полное отсутствие золота» [2]. Е. Е. Батурина, Г. С. Рипп, В. Ф. Белоголов и А. С. Пак [3] установили, что серебро накапливается преимущественно в шеелитоносных, в том числе, молибденит-шеелитовых, скарнах, кварцево-шеелитовых жилах Саяно-Байкальского рудного пояса. В Западно-Забай-

кальской рудной провинции, по их данным, серебро встречается в вольфрамит-кварцевых жилах и связано с поздней сульфидной стадией их образования, проявленной на Булуктаевском и Джидинском рудных полях. В жилах с ферберитом Шерловой Горы серебро связано также с поздними генерациями галенита [12; 13]. Серебро и золото известно в рудах Джидинского рудного района [15]. Серебро и существенно реже золото известны в киноварно-антимонит-ферберитовых месторождениях Забайкалья (Ново-Ивановское, Барун-Шивия, Дондог, Ново-Казачинское) [4; 5; 8; 16]. В Боливии (Порко, Уануни), Калифорнии, на Кавказе (Горная Рача) серебро также связано с сульфидными минеральными ассоциациями [4].

Серебро в руде и грейзенах, вмещающих вольфрамит-кварцевые жилы месторождения Антонова Гора, а также Букука и Белуха, отмечалось нами ранее [11]. Если в киноварно-антимонит-ферберитовых и скарново-шеелитовых месторождениях, где серебро является обычной примесью в рудах, содержание и минеральные формы его относительно хорошо изучены, то минерало-

го-геохимические особенности его в месторождениях вольфрама грейзеновой формации освещены в литературе недостаточно. Важность решения задачи заключается в том, что технология обогащения руд месторождений вольфрамита, как правило, ориентирована на извлечение только его и касситерита в случаях комплексных олово-вольфрамовых руд. При этом серебро, являющееся достаточно ценным металлом, уходит в отвал. В этой связи на примере месторождения Антонова Гора, где известны высокие содержания этого элемента [11], показаны его минеральные формы и особенности связей с сопутствующими химическими элементами.

Актуальность работы заключается в необходимости обоснования изучения благородных металлов в рудных телах месторождений вольфрама грейзеновой формации, целью работы является минералого-геохи-

мическое изучение сереброносности вольфрамитовых руд, объектом исследования – вольфрамит-сульфидно-кварцевые жилы месторождения Антонова Гора, предметом – содержания и минеральные формы серебра в них. Задачами исследования являлись: изучение а) содержания благородных элементов, прежде всего серебра, в вольфрамит-сульфидно-кварцевых жильных телах месторождения Антонова Гора; б) минеральных форм нахождения серебра в них и в) взаимосвязей между серебром и сопутствующими химическими элементами.

Месторождение вольфрама Антонова Гора, или Антоновогорское, находится в Юго-Восточном Забайкалье, в 45 км к северо-востоку от железнодорожной станции Хадбулак на высшей точке хр. Кукульбей – Антоновой горе (рис. 1).

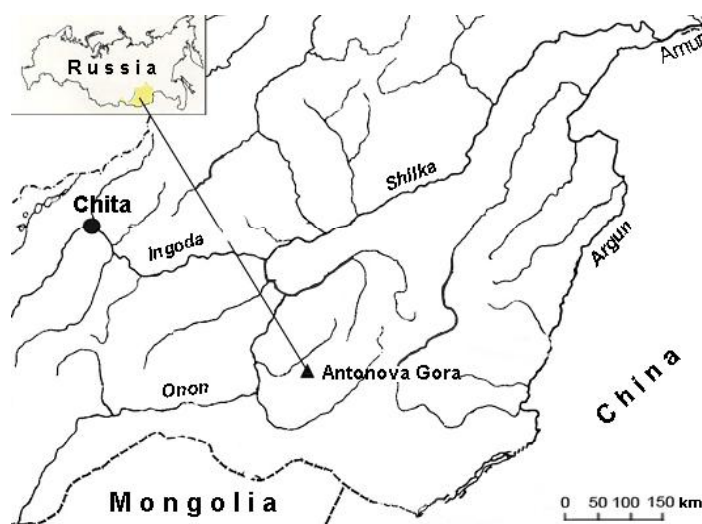


Рис. 1. Местоположение месторождения Антонова Гора / Fig. 1. Location of Antonov Gora deposit

Определено, что месторождение открыто в 1915 г. местными жителями, хотя заявки поступали с 1912 г. Месторождение изучалось М. М. Тетяевым [14]. С 1931 г. разведывалось А. Н. и В. А. Ассовскими. Месторождение связано с Соктуйским массивом кукульбейского гранитного комплекса юрского возраста [2; 7; 9] (рис. 2), прорывающим интенсивно метаморфизованные песчанико-сланцевые толщи онон-борзинской свиты раннеюрского возраста. В пределах рудного поля песчаники и сланцы грейзе-

низированы с образованием наложенных мусковит-кварцевых ассоциаций с флюоритом, сульфидами. Глинистые сланцы превращены в кварц-мусковит-стильпномелановые узловатые микросланцы, рассеченные флюорит-пирит-слюдисто-кварцевыми прожилками. В непосредственной близости от контактов с гранитами сланцы слабо ороговикованы. В рудном поле площадью около 1 км² известно около 200 кварцевых жил, из них 40 продуктивны на вольфрам [9].

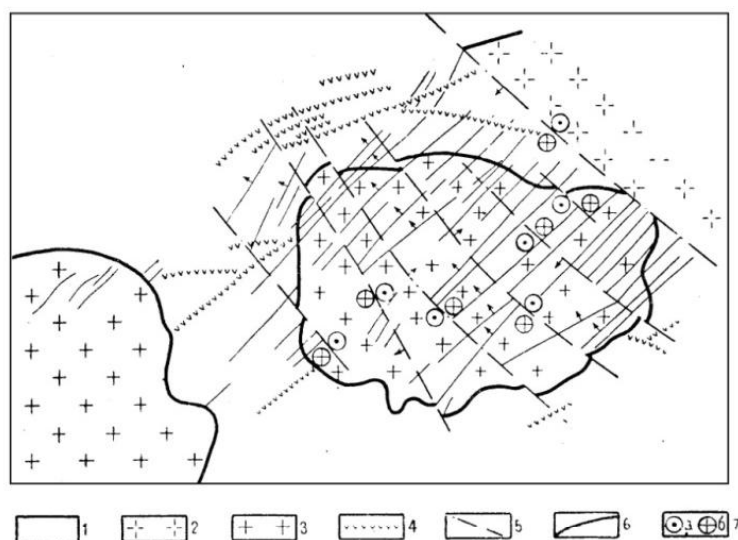


Рис. 2. Схематическая геологическая карта месторождения Антонова Гора [7]:

1 – песчаники и сланцы онон-борзинской свиты юрского возраста; 2 – биотитовые граниты; 3 – двуслюдяные граниты Антоновогорского массива; 4 – дайки диоритовых порфиритов; 5 – дизъюнктивные нарушения; 6 – кварц-вольфрамитовые жилы; 7 – относительные движения блоков: а) вверх; б) вниз /

Fig. 2. Schematic geological map of the Antonov Gora deposit [7]:

1 – sandstones and schists of the Onon-Borzin suite of Jurassic age; 2 – biotite granites; 3 – two-mica granites of the Antonovogorsky massif; 4 – diorite porphyrite dikes; 5 – disjunctive disturbances; 6 – quartz-tungsten veins; 7 – relative block movements: a) up; b) down

Граниты Антоновогорского массива на участках развития рудоносных жил грейзенизированы. Грейзенизация проявляется в интенсивном развитии железистого мусковита, новообразованного кварца, флюорита и сульфидов, среди которых преобладает пирит. В грейзене нередко присутствует вольфрамит, редко – сфалерит, молибденит, висмутинит, сульфосоли висмута. Кварц-вольфрамитовые жилы приурочены к разрывам северо-восточного направления и крутого (80...85°) северо-западного падения. Мощность жил 0,2...1,5 м. Они прослежены по простиранию до 800 м. Главными минералами рудных жил являются кварц, вольфрамит, пирит, железистый мусковит, флюорит. Второстепенные представлены сфалеритом, халькопиритом, висмутинитом, шеелитом, касситеритом, козалитом и др. Среди жильных минералов, наряду с кварцем, развиты микроклин, альбит, турмалин, поздние карбонаты. Руды отличались кристаллами вольфрамита до 10...20 см. Вольфрамит в жилах в сланцах содержал 18...32 % ферберитовой молекулы, в гранитах – 39 %. Среднее содержание WO_3 , по данным разведки, составило на верхних горизонтах 1,0...1,5 %, на глубинах более 50...80 м 0,28...0,31 %. Среднее содержание, по данным отработки, составило 0,42...0,66 %. Запа-

сы составляли 5076 т WO_3 [9] Месторождение отрабатывалось подземным способом. Рудник функционировал в 1942–1962 гг. [6]. На 1 января 1962 г. забалансовые запасы трехоксида вольфрама составляли 4706 т [9].

Материалы и методы исследования. Месторождение посещено автором в 1985 и 2014 гг. с целью изучения строения и минерального состава кварц-вольфрамитовых жил. Общее число образцов для минералогических исследований – 143. Из них изготовлено 26 аншлифов и 28 прозрачных шлифов. Кроме того, использованы результаты изучения сереброносности руд, выполненные автором в 1986 г. в ЗабНИИ Мингео СССР совместно с А. К. Мухамедшиным [11]. Из рядовых вольфрамит-сульфидно-кварцевых руд подготовлено 9 протолок и 27 аншлифов, подвергнутых количественному минералогическому анализу (аналитик А. А. Лисовская), с уточнением диагностики минералов висмута и серебра рентгеноструктурным анализом. Минеральный состав исследован также автором в шлифах и аншлифах с помощью оптического поляризационного микроскопа AXIO ScopeA1 и электронно-зондовым методом на растровом электронном микроскопе LEO 1430 VP (аналитики Е. А. Хромова, Е. В. Ходырева, ГИН СО РАН, г. Улан-Удэ,

руководитель лаборатории – канд. техн. наук С. В. Канакин).

Для определения химического состава жильного материала с различным содержанием рудных минералов подготовлено 20 групповых проб. Химические анализы выполнены методом ISP MS в лаборатории ОАО «Восток лимитед» (руководитель Т. Л. Попова). Определение золота, серебра и висмута в отквартованных частях протолок выполнено в химической лаборатории ЗабКНИИ (аналитики Г. Н. Суркова, Д. Н. Крохалева, Р. Г. Сергиенко). Рентгенограммы монофракций образцов 910м-1, 910м-2 и 910м-3, обогатенных серебром, сняты в камере $2R = 57,3 \text{ mm}$, $\lambda = 1,993 \text{ \AA}$, $t = 5 \text{ ч}$ (аналитик О. К. Перминова, ЗабКНИИ Мингео СССР).

В исследовании применен комплекс общегеологических, минералого-геохимических и физических методов.

Результаты исследования и их обсуждение. Главные минералы вольфрамит-сульфидно-кварцевых жил представлены кварцем, вольфрамитом, пиритом. Кроме них присутствуют халькопирит, галенит, сфалерит, висмутинит, козалит, сидерит, анкерит, флюорит, лиллианит, берилл, арсенопирит, шеелит, пирротин, касситерит, сульфосоли меди, станнин, козалит. Диагностика вольфрамита, халькопирита, козалита, лиллианита, пирротина, мусковита и анкерита подтверждена рентгено-структурным анализом. Их дифрактограммы типичны и в этой связи здесь не приводятся. Более того, диагностика их однозначно подтверждается данными изучения химического состава электронно-зондовым анализом.

Химический состав изученных 20 групповых проб представлен в табл. 1.

Таблица 1 / Table 1

Содержание серебра и сопутствующих химических элементов в вольфрамит-сульфидно-кварцевых частях вольфрамит-кварцевых жил / The content of silver and related chemical elements in the tungsten-sulfide-quartz parts of tungsten-quartz veins

Номер пробы / Sample Number	Элемент и его содержание, ppm / Element and its content, ppm									
	Ag	As	Bi	Cu	Mo	Pb	Sn	W	Zn	Cd
2	11	50	52	501	3	31	212	31	5030	59
3	10	51	101	150	11	103	309	13012	506	1,7
4	1	18	3,2	21	2	23	56	30	105	1,4
5	11	50	123	1012	21	152	206	108	3040	54
6	5	108	107	1530	36	57	312	98	3036	28
7	5	73	2032	300	101	33	207	106	103	1,1
8	21	59	200	1497	98	52	308	107	209	1,2
9	20	103	212	1088	53	78	206	105	307	1,3
10	1068	2047	13 789	508	72	2112	212	49	2082	28
11	22	107	1019	207	38	73	512	200	151	1,1
12	5	77	312	2035	21	106	206	98	2039	3,2
13	31	105	535	203	23	157	204	103	507	1,3
14	498	3198	12 567	309	53	1008	205	51	1521	19
15	76,4	71	534	202	31	97	159	1083	149	1,9
16	13,3	58	207	203	15	30	102	1997	198	3
17	31,6	75	30	1487	11	78	213	13 560	1016	12
19	23	53	54	309	307	53	317	1023	1013	6,3
20	5	151	33	97	23	107	109	12 502	112	1,3
21	9,8	106	112	312	210	51	298	4997	5072	31
27	3	49	102	688	90	32	279	17 869	309	1,1
n	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
x	45,4	330	1605	633	61	222	232	3356	1325	12,8
б	106,7	785,9	3889	578	74	481	96	5634	1551	17,6
б/х	2,35	2,38	2,42	0,91	1,21	2,17	0,41	1,68	1,17	1,38
n	18	18	18	–	–	18	–	–	–	–
x	16,89	75,78	320	–	–	72,94	–	–	–	–
б	17,05	31,03	482	–	–	39,47	–	–	–	–
б/х	1,01	0,41	1,5	–	–	0,54	–	–	–	–

Примечание: n – число проб; x – среднееарифметическое; б – среднеквадратичное отклонение; б/х – соотношение среднеквадратичного отклонения и среднего содержания элемента /

Note: n is the number of samples; x is the arithmetic mean; б is the standard deviation; б/х is the ratio of the standard deviation and the average content of the element

Анализ данных, приведенных в табл. 1, показывает, что серебро присутствует во всех пробах. Содержание его варьирует достаточно широко: 1...1068 ppm при б/х = 2,35. В табл. 1 приведены и данные о содержаниях сопутствующих химических элементов, вариации которых также достаточно широки. Это прежде всего относится к висмуту (3,2...13 189 ppm, б/х = 2,42), мышьяку (51...3189 ppm б/х = 2,38), свинцу (31...2112 ppm б/х = 2,17) и вольфраму (31...17 869 ppm б/х = 1,68). Содержания цинка также высоки, но менее вариабельны (112...5030 ppm б/х = 1,17), наименее вариабельны содержания меди (21...1497 ppm б/х = 0,91). Среднее содержание кадмия (12,8 ppm), входящего в состав сфалерита, приблизительно в 100 раз меньше, чем цинка.

Наиболее высоки содержания серебра в пробах с высокими содержаниями мышьяка, висмута и свинца. Если изъять из расчета статистических данных пробы 10 и 14, где содержания всех четырех элементов можно

считать «ураганными», то средние содержания серебра будут равны 16,89 ppm при б/х = 1,01, мышьяка соответственно 75,78 и 0,41 ppm, висмута – 482 и 1,5 ppm и свинца – 72,94 и 0,54 ppm.

Сурьма, как правило, входящая в состав проб, содержащих серебро, в жильном материале Антоновой Горы определяется редко и лишь там, где его концентрации очень высокие. Среднее содержание ее 2,89 ppm. Относительно большие концентрации, равные 59, 590 и 212 ppm, определены в пробах с высоким содержанием серебра – № 14 (498 ppm), 10 (1068 ppm) и 10/1 (1079 ppm) соответственно. Это объясняется присутствием в них в весьма малом количестве диафорита ($Pb_2Ag_3Sb_3S_8$), обнаруженного в протоочных пробах.

Из анализа табл. 1 не видны взаимосвязи между содержаниями серебра, висмута, мышьяка и свинца. Они усматриваются лишь на графиках их взаимосвязей (рис. 3).

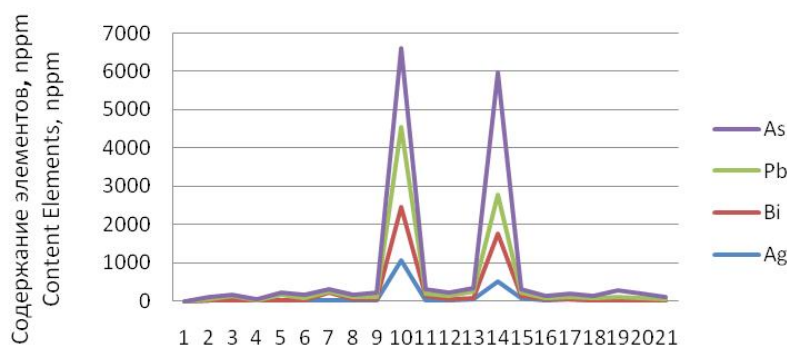


Рис. 3. Взаимосвязи содержаний серебра, висмута, мышьяка и свинца в вольфрамит-сульфидно-кварцевой ассоциации с высоким содержанием минералов висмута в жилах Антоновой Горы /
Fig. 3. Relationships of silver, bismuth, arsenic and lead in a tungsten-sulfide-quartz association with a high content of bismuth minerals in the veins of Antonov Gora deposit

На рис. 3 по вертикальной оси дано содержание элементов, в ppm. Для получения возможности сравнения содержаний всех четырех элементов, n для содержания серебра равно 1, для содержания висмута, свинца и мышьяка – 2. Из анализа рис. 3 следует, что корреляция между содержаниями всех четырех элементов четко проявлена лишь для высоких содержаний серебра проб 10 и 14, представленных в табл. 1. Для остальных проб построен график зависимости для выборки 18 проб, из которой исключены пробы 10 и 14 с ураганным содержанием серебра и уменьшением в 10 раз содержания висмута (рис. 4).

Видно, что: 1) наблюдается тенденция к корреляции серебра со всеми тремя элементами; 2) за исключением двух проб, наиболее сильная со свинцом, висмутом и 3) с мышьяком.

В результате визуального изучения и просмотра под микроскопом аншлифов выбрана группа из 9 образцов жильного материала массой до 1 кг с высоким содержанием минералов висмута, из которых изготовлены протоочки, подвергнутые количественному минералогическому анализу. Отвартованные части дробленого материала истерты и проанализированы на содержание висмута, серебра и золота, результаты которого представлены в табл. 2.

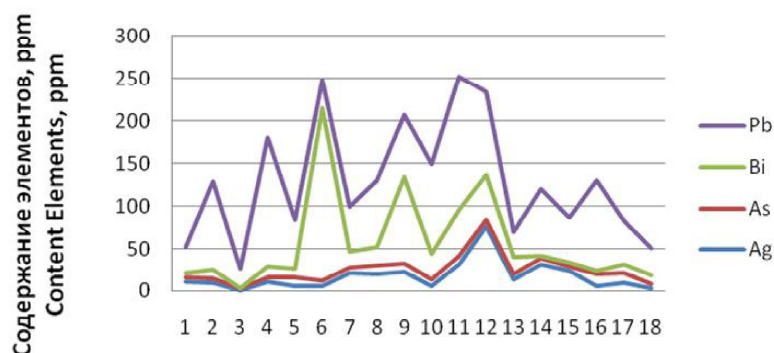


Рис. 4. Соотношения концентраций серебра, мышьяка, свинца и висмута /
 Fig. 4. The ratio of the concentrations of silver, arsenic, lead and bismuth

Таблица 2 / Table 2

Содержание висмута, золота и серебра в висмутовой минеральной ассоциации /
 The content of bismuth, gold and silver in the bismuth mineral association

Номер пробы / Sample Number	Элемент и его содержание / Element and its content			Ag / Au
	Au, ppm	Bi, mas. %	Ag, ppm	
930	2,16	0,205	158,71	74
931	0,14	0,212	141,38	1010
932	0,10	0,123	82,36	824
933	0,04	0,092	61,33	1533
934	0,34	0,243	162,71	479
935	0,44	0,131	87,33	198
936	0,26	0,167	109,15	420
937	0,30	0,095	62,09	207
938	0,14	0,075	49,02	350
n	9	9	9	9
x	0,44	0,149	101,56	566
б	0,62	0,06	41,04	444

Примечание: n – число проб; x – среднеарифметическое; б – среднеквадратичное отклонение /
 Note: n is the number of samples; x is the arithmetic mean; б is the standard deviation

Анализ данных табл. 2 свидетельствует о присутствии золота и серебра в сравнении с содержаниями висмута, которые существенно выше, чем в рассмотренных ранее 20 групповых пробах. При этом золото-серебряное отношение в них весьма велико и приблизительно на порядок выше, чем в месторождениях золота малоглубинной золото-серебряной формации, где его величина «в зонах сосредоточенного оруденения минимальна, порядка 5...10» [1]. Максимальная величина этого отношения для Антоновой Горы (1533) приблизительно в 20 раз больше минимальной (74) (см. табл. 2). Взаимосвязи между величинами концентраций трех названных элементов неоднозначны, однако для висмута и серебра намечается достаточно четкая кор-

реляция, тогда как золото не проявляет с ними связи и его максимальному содержанию (2,16 ppm) не соответствуют таковые висмута и серебра. Вероятно, золото отлагается в условиях, отличных от формирования серебряной минерализации.

С целью выявления минеральной природы серебра выполнены минералогические анализы протолок, изготовленных из жильного материала, обогащенного висмутом и серебром. Из этого же материала изготовлены и изучены аншлифы методом оптической и электронной микроскопии. В результате минералогического анализа протолок установлены количественные соотношения минералов участков жил, обогащенных сульфидами (табл. 3).

Таблица 3 / Table 3

Минеральный состав тяжелой фракции проб, содержащих минералы висмута и серебро, в пересчете на массу исходной пробы / The mineral composition of the heavy fraction of samples containing bismuth minerals and silver, calculated on the weight of the initial sample

Минерал / Mineral	Номера проб и содержание минералов, мас.% / Sample numbers and mineral content, wt. %								
	930	931	932	933	934	935	936	937	938
Пирит / Pyrite	0,83	1,03	0,91	0,75	0,80	1,37	0,62	2,01	1,63
Арсенопирит / Arsenopyrite	0,09	0,06	0,064	0,042	0,025	0,144	0,034	0,135	0,082
Халькопирит / Chalcopyrite	0,026	0,011	0,006	0,019	0,016	0,067	0,009	0,011	0,009
Галенит / Galena	0,026	0,003	0,005	0,019	0,005	0,006	0,0049	0,0024	0,0016
Сфалерит / Sphalerite	0,15	0,11	0,096	0,095	0,008	0,011	0,009	0,0082	0,123
Висмутинит / Bismuthinite	0,13	0,16	0,09	0,081	0,19	0,09	0,13	0,099	0,068
Козалит / Cosalite	0,11	0,11	0,05	0,038	0,21	0,06	0,09	0,045	0,034
Пирротин / Pyrrhotite	0,001	0,002	0,001	0,002	0,003	0,001	0,004	0,0007	0,0009
Молибденит / Molybdenite	0,025	0,009	0,002	0,0023	0,0021	0,0046	0,0012	0,0009	0,0008
Вольфрамит / Wolframite	0,13	0,15	0,0003	н. о. / n. d.	0,003	0,005	0,0009	н. о. / n. d.	н. о. / n. d.
Флюорит / Fluorite	2,21	1,81	0,019	0,014	0,019	0,36	0,014	0,0098	0,27
Диафорит / Diaphorite	0,008	0,006	0,003	0,001	0,003	0,001	0,001	н. о. / n. d.	0,001
Пираргирит / Pyrargyrite	н. о. / n. d.	н. о. / n. d.	н. о. / n. d.	н. о. / n. d.	н. о. / n. d.	0,001	н. о. / n. d.	н. о. / n. d.	н. о. / n. d.
Айкинит / Aikinite	н. о. / n. d.	н. о. / n. d.	н. о. / n. d.	н. о. / n. d.	0,001	н. о. / n. d.	н. о. / n. d.	н. о. / n. d.	н. о. / n. d.
Монацит / Monazite	н. о. / n. d.	0,001	0,001	0,002	0,003	0,001	0,0012	0,0013	0,0017
Циркон / Zircon	0,001	н. о. / n. d.	0,001	0,001	0,001	0,004	0,0045	0,0058	0,0043
Титанит / Titanite	н. о. / n. d.	0,002	0,003	0,001	0,008	0,003	0,0014	0,0097	0,0078
Гидроксиды железа / Iron hydroxides	н. о. / n. d.	0,008	н. о. / n. d.	0,009	0,0087	0,0036	0,0048	0,0052	0,0043
Апатит / Apatite	н. о. / n. d.	н. о. / n. d.	0,001	0,003	0,002	0,003	0,0028	0,0032	0,0016
Турмалин / Tourmaline	0,001	н. о. / n. d.	н. о. / n. d.	0,005	н. о. / n. d.	н. о. / n. d.	н. о. / n. d.	н. о. / n. d.	н. о. / n. d.
Брошантит / Brochantite	н. о. / n. d.	н. о. / n. d.	н. о. / n. d.	н. о. / n. d.	0,002	н. о. / n. d.	0,001	0,002	н. о. / n. d.

Примечание: н. о. – не обнаружен / Note: n. d. – not detected

Из анализа табл. 3 следует, что главным из сульфидов является пирит, вторым по распространенности – висмутинит. В трех пробах такие же содержания установлены и для козалита. С ними ассоциируют арсенопирит, сфалерит и галенит. В меньшей мере развиты халькопирит и молибденит. Редок пирротин. Вольфрамит в существенных количествах присутствует лишь в отдельных фрагментах вольфрамит-сульфидно-кварцевых жил, обогащенных висмутом и серебром. Собственные минералы серебра в весьма небольших количествах представлены диафоритом, находящимся в сростках с минералами висмута. Лишь в одной пробе обнаружены зерна пираргирита, содержание которых не превышает 0,001 %. Присутствие диафорита подтверждено данными рентгенометрического анализа

тончайших его сростков с висмутинитом, самородным висмутом и козалитом (табл. 4). Лишь в одной пробе обнаружен айкинит ($PbCuBiS_3$).

Анализ чисел межплоскостных расстояний, установленных для пробы 910 м-2 показал, что они соответствуют висмутиниту, слагающему основу пробы, а также диафориту, козалиту и самородному висмуту. Одним из важных и достаточно распространенных в рудных жилах носителей серебра является козалит, химический состав которого отличается от развитого в других месторождениях. Вероятно, названная особенность присуща месторождениям вольфрама в грейзенах. Во всяком случае, приведенный в справочнике «Минералы» анализ козалита из месторождения Букука в Забайкалье показывает присутствие в нем 0,75 % серебра.

Таблица 4 / Table 4

Рентгенометрические данные тонких сростаний минералов висмута и серебра Антоновой Горы /
X-ray diffraction data of fine intergrowths of the bismuth and silver minerals of Antonov Gora deposit

Обр. 910 м-2 / Sample 910 m-2		Висмутинит / Bismuthinite		Диафорит / Diaphorite		Висмут самородный / Bismuth		Козалит [18] / Cosalite [18]	
l	d α /n	l	d α /n	l	d α /n	l	d α /n	l	d α /n
		1	5,55						
		1	4,95						
3	3,95	6	3,92					5	3,95
3	3,54	10	3,50						
10	3,37			10	3,28			10	3,42
3	3,10	9	3,08			10	3,21		
3	2,99			6	2,92			10	2,95
4	2,89								
2	2,754	8	2,79	9	2,80			3	2,81
5	2,509	7	2,495					1	2,49
		5	2,28						
5ш	2,255	7	2,23	2	2,23	9	2,245		
6	2,126	5	2,11					1	2,13
6	2,080	5	2,06	2	2,08			5	2,09
7	2,045			7	2,04	4	2,015	7	2,02
				2	1,99				
7	1,949	8	1,935			4	1,955	4	1,905
2	1,881	5	1,870						
2	1,849	5	1,840	2	1,84	7	1,850		
6ш	1,752			6	1,76			7ш	1,792
		8	1,725					4	1,712
2	1,701	5	1,690	6	1,705				
1	1,633			4	1,65	7	1,625		
1	1,601								
				2	1,585				
2	1,558	7	1,550			4	1,545		
		3	1,521	2	1,520				
5	1,481	6	1,475	2	1,470	9	1,480		
5	1,444	6	1,430			10	1,435		
3	1,416			4	1,410				
		5	1,390			4	1,378	3	1,387
2	1,354	6	1,347						
4	1,325	5	1,315	2	1,320	9	1,325	2	1,326
4	1,308	6	1,302	2	1,305	7	1,304		
4	1,294	5	1,289	2	1,286	4	1,278	3	1,294
2	1,254	5	1,242	2	1,254	4	1,254		
1	1,217							1	1,212
1	1,111	5	1,116			7	1,112		
1	1,087	3	1,082			9	1,088		
3	1,056	6	1,053			9	1,069		
1	1,023	5	1,017	7	1,021				
3	1,010	3	0,990	4	0,982				

По данным электронно-микроскопических исследований, особенностью козали-та Антоновой горы, согласно нашим данным,

является содержание серебра в пределах 1,14...7,82 %. Результаты анализа серебро-содержащих козалитов приведены в табл. 5.

Таблица 5 / Table 5

Нормированный химический состав козалитов Антоновой Горы, содержащих серебро /
The normalized chemical composition of the Antonov Gora cosalites containing silver

Номер образца и точки анализа / Sample number and analysis points	Химический элемент и его содержание, мас.% / The chemical element and its content, wt. %						
	S	Cu	Ag	Pb	Bi	Sb	Fe
АГ-103							
1_1-3	17,54	-	7,82	34,53	39,24	0,88	-
2-1	14,65	-	7,27	35,55	42,15	-	-
2-2	14,92	-	7,38	35,55	42,15	-	-
АГ-123							
2-1	14,9	-	4,49	42,57	38,05	-	-
2-1-1	14,59	-	4,91	42,99	37,51	-	-
5-7	14,88	-	6,29	39,41	38,64	-	0,79
АГ-129							
2_2	15,28	-	5,73	38,03	40,96	-	-
2_1-1	15,16	-	6,52	38,49	39,84	-	-
2_1-3	14,84	-	6,65	36,8	41,71	-	-
АГ-133							
2-1	16,42	28,42	2,33	14,85	36,73	-	-
2_1-1	16,85	17,69	3	13,21	38,51	-	-
2_1-2	16,91	-	5,91	22,57	36,92	-	-
2-7	22,37	-	5,69	34,68	37,25	-	-
4_1-2	14,73	-	5,61	40,11	39,55	-	-
4_2-1	14,58	-	6,54	37,64	41,25	-	-
5-7	15,07	-	6,01	38,96	39,96	-	-
6_1-4	17,11	-	6,02	36,58	40,29	-	-

Анализ данных, приведенных в табл. 5, свидетельствует о широком изоморфизме Bi, Pb, Ag, Cu и Fe. В одном из образцов висмут замещен на сурьму (0,88 %). В ряде точек наблюдения присутствует медь в количестве 17,69...28,42 %. Без данных рентгеноструктурного анализа не представляется возможным точная идентификация козалитов и выделения среди них близких по химическому составу минеральных видов. Учитывая широкий изоморфизм Bi, Pb, Ag, Cu и даже Fe в козалите, на данном этапе изучения серебряносных минеральных ассоциаций все они отнесены к этому минеральному виду. Общая формула козалита Антоновой Горы может быть записана как $(Pb, Ag, Cu, Fe)_2(Bi, Sb)_2S_5$.

В некоторых аншлифах в ассоциации с козалитом, пиритом, халькопиритом, пирротинном, бисмитом, содержащим свинец и серебро до 1,04 %, сидеритом и кварцем установлен цзилиньюлит (ксилинголит, $Pb_3Bi_2S_6$) (Xilingolite), также содержащий серебро в количестве 1,45...5,12 %. Химический состав минерала переменен: Bi – 33,05...36,57 мас.%; Pb – 44,63...48,12 мас.%; Fe – до 2,04 мас.%;

S – 13,71...14,23 мас.%. В отличие от козалита, цзилиньюлит содержит больше свинца и меньше висмута, однако, как видно из данных о его составе, в нем также проявлен изоморфизм железа и серебра, замещающих свинец. Формулу можно записать в виде $(Pb, Ag, Fe)_3Bi_2S_6$. Минерал требует дополнительных исследований.

В одном из образцов (АГ-103) обнаружен бенжаминит, стандартная формула которого по М. Флейшеру $((Ag, Cu)_3(Bi, Pb)_7S_{12})$ [20]. В бенжамините Антоновой Горы медь не обнаружена, тогда как в месторождениях Кобальт в Канаде [19] и Адрасман в Таджикистане [10] она присутствует в количествах соответственно 2,8...2,9 мас.% и 2,1...2,8 мас.%. Наиболее близки к стандартным содержания висмута, составляющие в образце Антоновой Горы 67,8 и 69,09 мас.%. Содержание серебра находится в пределах 10,16 и 12,38 %, что является наиболее высоким из всех установленных в минералах месторождения. Свинец обнаружен в одном из анализов в количестве 4,71 %. Таким образом, один из индивидов бенжаминита представляет собой крайний член изоморфного

ряда с предполагаемой формулой $(Ag_3Bi_7S_{12})$, а другой – $(Ag_3(Bi,Pb)_7S_{12})$. Минерал требует дальнейших исследований, чтобы исключить присутствие павонита $AgBi_3S_5$, дантопаита $Ag_5Bi_{13}S_{22}$.

Заключение. В результате комплексного подхода к изучению сульфидно-вольфрамитовых руд месторождения Антонова Гора грейзеновой формации в Забайкалье определены высокие содержания в них серебра в пределах 1...1068 ppm при среднем содержании 45,4 ppm. В случае исключения из расчета двух проб с содержаниями более 486 ppm оно составляет 16,89 ppm.

Серебро связано с сульфидами в вольфрамит-сульфидно-кварцевых фрагментах продуктивных на вольфрам рудоносных жил. Установлено преимущественное развитие

серебряной минерализации в висмутсодержащих минеральных ассоциациях. Однако четкой корреляции между содержанием висмута и серебра не выявлено. В этой связи представляется перспективным изучение возможной сереброносности законсервированных в 1960-х гг. месторождений вольфрама в Букука, Белуха, Дедова Гора и других.

Носителями серебра являются как его собственные минералы – диафорит, бенжаминит и пираргирит, так и содержащие его в качестве изоморфных примесей – козалиит, ксилинголит (цзилиньолит) и бисмит. Основная масса серебра связана с козалиитом. Изучение этих минералов позволит уточнить классификацию серебросодержащих минералов висмута и положение серебра в их структуре.

Список литературы

1. Балейское рудное поле (геология, минералогия, вопросы генезиса) / под ред. Н. П. Лаверов, В. А. Нарсеев, Н. В. Петровская, Ю. Г. Сафонов. М.: ЦНИГРИ, 1984. 271 с.
2. Барабанов В. Ф. Минералогия вольфрамитовых месторождений Восточного Забайкалья: в 2 т. Т. 2. Л.: ЛГУ, 1975. 360 с.
3. Батурина Е. Е., Рипп Г. С., Белоголов В. Ф., Пак А. С. Минералого-геохимические и структурно-морфологические особенности вольфрамовой минерализации Бурятии // Минералогия и геохимия вольфрамовых месторождений: сб. ст. Л.: ЛГУ, 1975. С. 36–45.
4. Бергер В. И. Условия размещения ртутно-сурьмяно-вольфрамовых месторождений // Минералогия и геохимия вольфрамовых месторождений: сб. ст. Л.: ЛГУ, 1975. С. 46–54.
5. Боровков В. К., Гайворонский Б. А. Барун-Шивеинское месторождение // Месторождения Забайкалья / под ред. Н. П. Лаверова. М.: Геоинформмарк, 1995. Т. 1, кн. 1. С. 142–145.
6. Быбин Ф. Ф. Антоновгорский рудник // Энциклопедия Забайкалья. гл. ред. Р. Ф. Гениатулин. Новосибирск: Наука, 2003. Т. 2. С. 57.
7. Геология некоторых рудных месторождений Забайкалья / отв. ред. Ф. И. Вольфсон. Чита, 1968. 340 с.
8. Гетманская Т. И. Сурьмяно-вольфрамовая формация // Условия образования и критерии поиска промышленных вольфрамовых месторождений Забайкалья. М., 1976. С. 132–137.
9. Гребенников А. М. Антоновгорское месторождение вольфрама // Энциклопедия Забайкалья / гл. ред. Р. Ф. Гениатулин. Новосибирск: Наука, 2003. Т. 2. С. 57.
10. Мозгова Н. Н. Нестехиометрия и гомологические ряды сульфосолей. М.: Наука, 1985. 264 с.
11. Мухамедшин А. К., Юргенсон Г. А. Структурно-морфологические типы оруденения на вольфрамовых месторождениях Букука, Белуха и Антонова Гора (Восточное Забайкалье) // Комплексное использование вольфрамовых месторождений в СССР. Л., 1986. С. 36–37.
12. Онтоев Д. О. О критериях стадийности минерализации при формировании сульфидно-редкометалльных месторождений // Минералогия и геохимия вольфрамовых месторождений: сб. ст. Л.: ЛГУ, 1975. С. 140–150.
13. Онтоев Д. О. Стадийность минерализации и зональность месторождений Забайкалья. М.: Наука, 1974. 244 с.
14. Прокофьев В. Ю., Киселева Г. Д., Долманова-Тополь А. А., Кряжев С. Г., Зорина Л. Д., Краснов А. Н., Борисовский С. Е., Трубкин Н. В., Магазина Л. В. Минералогия и условия формирования Новоширокинского золото-полиметаллического месторождения (Восточное Забайкалье, Россия) // Геология рудных месторождений. 2017. Т. 59, № 6. С. 542–575.
15. Ходанович П. П. Молибден-вольфрамовые месторождения Джидинского рудного района // Месторождения Забайкалья / под ред. Н. П. Лаверов. М.: Геоинформмарк, 1995. Т. 1, кн. 1. С. 149–163.
16. Щеглов А. Д. О некоторых особенностях формирования ртутно-сурьмяно-вольфрамовых месторождений Забайкалья // Записки Всероссийского минералогического общества. 1959. № 1. С. 48–59.

17. Back M. E. *Fleischer's glossary of mineral species*. Tucson: The Mineralogical Record Inc., 2014. 420 p.
18. Berry L. G., Thompson R. M. *X-ray powder date for ore minerals: The Peacock atlas*. New York: Geological Society of America, 1962. 281 p.
19. Harris D. C., Chen T. T. Benjaminitite, reinstated as a valid species // *Canadian Mineralogist*. 1975. Vol. 13. P. 402–407.
20. Majzlan J., Kiefer S., Herrmann J., Stevko M., Sejkora M., Chovan M., Lanczos T., Lazarov M., Gerdes A., Langenhorst F., Radkova A., Jamieson H., Milovsky R. Synergies in elemental mobility during weathering of tetrahedrite [(Cu,Fe,Zn)₁₂(Sb,As)₄S₁₃]: Field observations, electron microscopy, isotopes of Cu,C,O, radiometric dating, and water geochemistry // *Chemical Geology*. 2018. Vol. 488. P. 1–20.

References

1. *Baleyskoye rudnoye pole (geologiya, mineralogiya, voprosy genezisa)* (Baley ore field (geology, mineralogy, questions of genesis)) / eds. N. P. Laverov, V. A. Narseev, N. V. Petrovskaya, Yu. G. Safonov. Moscow: TSNIGRI, 1984. 271 p.
2. Barabanov V. F. *Mineralogiya volframitovykh mestorozhdeniy Vostochnogo Zabaykaliya: v 2 t. T. 2* (Mineralogy of tungsten deposits of East Transbaikalia: in 2 vol. Vol. 2). Leningrad: Leningrad State University, 1975. 360 p.
3. Baturina E. E., Ripp G. S., Belogolov V. F., Pak A. S. *Mineralogiya i geokhimiya volframovykh mestorozhdeniy: sb. st.* (Mineralogy and geochemistry of tungsten deposits: collected articles). Leningrad: Leningrad State University, 1975, pp. 36–45.
4. Berger V. I. *Mineralogiya i geokhimiya volframovykh mestorozhdeniy: sb. st.* (Mineralogy and geochemistry of tungsten deposits: collected articles). Leningrad: Leningrad State University, 1975, pp. 46–54.
5. Borovkov V. K., Gayvoronsky B. A. *Mestorozhdeniya Zabaykaliya* (Deposits of Transbaikalia) / ed. N. P. Laverov. Moscow: Geoinformmark, 1995, vol. 1, is. 1, pp. 142–145.
6. Bibin F. F. *Entsiklopediya Zabaykaliya* (Encyclopedia of Transbaikalia) / ed. R. F. Geniatulin. Novosibirsk: Nauka, 2003, vol. 2, pp. 57.
7. *Geologiya nekotorykh rudnykh mestorozhdeniy Zabaykal'ya* (Geology of some ore deposits of Transbaikalia) / ed. F. I. Wolfson. Chita, 1968. 340 p.
8. Getmanskaya T. I. *Usloviya obrazovaniya i kriterii poiska promyshlennykh volframovykh mestorozhdeniy Zabaykaliya* (Formation conditions and search criteria for industrial tungsten deposits of Transbaikalia). Moscow, 1976, pp. 132–137.
9. Grebennikov A. M. *Entsiklopediya Zabaykaliya* (Encyclopedia of Transbaikalia) / ed. R. F. Geniatulin. Novosibirsk: Nauka, 2003, vol. 2, pp. 57.
10. Mozgova N. N. *Nestehiometriya i gomologicheskiye ryady sulfosoley* (Nestoichiometry and homological series of sulfosalts). Moscow: Nauka, 1985. 264 p.
11. Mukhamedshin A. K., Yurgenson G. A. *Kompleksnoye ispolzovaniye volframovykh mestorozhdeniy v SSSR* (Complex use of tungsten deposits in the USSR). Leningrad, 1986, pp. 36–37.
12. Ontoev D. O. *Mineralogiya i geokhimiya volframovykh mestorozhdeniy: sb. st.* (Mineralogy and geochemistry of tungsten deposits: collected articles). Leningrad: Leningrad State University, 1975, pp. 140–150.
13. Ontoev D. O. *Stadiynost mineralizatsii i zonalnost mestorozhdeniy Zabaykaliya* (Staged mineralization and zoning of Transbaikalia deposits). Moscow: Nauka, 1974. 244 p.
14. Prokofiev V. Yu., Kiseleva G. D., Dolomanova-Topol A. A., Kryazhev S. G., Zorina L. D., Krasnov A. N., Borisovsky S. E., Trubkin N. V., Magazin L. V. *Geologiya rudnykh mestorozhdeniy* (Geology of ore deposits), 2017, vol. 59, no. 6, pp. 542–575.
15. Khodanovich P. P. *Mestorozhdeniya Zabaykaliya* (Deposits of Transbaikalia) / ed. N. P. Laverov. Moscow: Geoinformmark, 1995, vol. 1, is. 1, pp. 149–163.
16. Scheglov A. D. *Zapiski Vserossiyskogo mineralogicheskogo obshchestva* (Notes of the All-Russian Mineralogical Society), 1959, no. 1, pp. 48–59.
17. Back M. E. *Fleischer's glossary of mineral species* (Fleischer's glossary of mineral species). Tucson: The Mineralogical Record Inc., 2014. 420 p.
18. Berry L. G., Thompson R. M. *X-ray powder date for ore minerals: The Peacock atlas* (X-ray powder date for ore minerals: The Peacock atlas). New York: Geological Society of America, 1962. 281 p.
19. Harris D. C., Chen T. T. *Canadian Mineralogist* (Canadian Mineralogist), 1975, vol. 13, pp. 402–407.
20. Majzlan J., Kiefer S., Herrmann J., Stevko M., Sejkora M., Chovan M., Lanczos T., Lazarov M., Gerdes A., Langenhorst F., Radkova A., Jamieson H., Milovsky R. *Chemical Geology* (Chemical Geology), 2018, vol. 488, pp. 1–20.

Работа выполнена в рамках госзадания проекта № 0386-2019-0004 (IX.137.1.2)

Коротко об авторе _____ **Briefly about the author**

Юргенсон Георгий Александрович, д-р геол.-минер. наук, зав. лабораторией геохимии и рудогенеза, Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН; профессор кафедры химии, Забайкальский государственный университет; заслуженный деятель науки РФ, г. Чита, Россия. Область научных интересов: минералогия, геохимия, рудогенез, геммология
yurgga@mail.ru

Georgy Yurgenson, doctor of geological and mineralogical sciences, head of Geochemistry and Ore Genesis laboratory, Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology SB RAS, professor, Chemistry department, Transbaikalian State University, Honored Scientist of the Russian Federation, Chita, Russia. Sphere of scientific interests: mineralogy, geochemistry, ore genesis, gemology

Образец цитирования _____

Юргенсон Г. А. Серебро в рудах месторождения вольфрама Антонова Гора в Забайкалье // Вестник Забайкальского государственного университета. 2020. Т. 26, № 6. С. 64–76. DOI: 10.21209/2227-9245-2020-26-6-64-76.

Yurgenson G. Silver in the ore of tungsten Antonov Gora deposit in Transbaikalia // Transbaikalian State University Journal, 2020, vol. 26, no. 6, pp. 64–76. DOI: 10.21209/2227-9245-2020-26-6-64-76.

Статья поступила в редакцию: 05.06.2020 г.
Статья принята к публикации: 12.06.2020 г.