УДК [553.2+551.761]:235.47

DOI: 10.25808/08697698.2018.202.6.007

В.Т. КАЗАЧЕНКО, Е.В. ПЕРЕВОЗНИКОВА

Благородные металлы в силикатно-магнетитовых рудах триасовой кремневой формации Сихотэ-Алиня

Особенностью минералогии благородных металлов в стратифицированных силикатно-магнетитовых рудах триасовой кремневой формации Сихотэ-Алиня является распространение самородного золота без примесей, золото-серебряного твердого раствора, «медистого золота», самородной платины без примесей, палладистой платины, медистой платины, сперрилита, самородного серебра, пираргирита и сульфида серебра. Благороднометалльная минерализация образовалась в процессе контактового метаморфизма литифицированных триасовых металлоносных осадков за счет вещества протолита, а также за счет благородных металлов триасовых углеродистых силицитов, мигрировавших по трещинам в другие породы в составе флюида с высокоч ультравосстановительными способностями.

Ключевые слова: благородные металлы, минералогия, силикатно-магнетитовые руды, углеродистые силициты, триас, Ольгинский рудный район, Сихотэ-Алинь.

Noble metals in silicate-magnetite ores of the Triassic chert formation of the Sikhote-Alin. V.T. KAZACHENKO, E.V. PEREVOZNIKOVA (Far East Geological Institute, FEB RAS, Vladivostok).

A feature of the noble-metal mineralogy in the stratified silicate-magnetite ores of the Triassic chert formation of the Sikhote-Alin is the occurrence of native gold without admixtures, gold-silver solid solution, "cupriferous gold", native platinum without admixtures, palladium platinum, copper platinum, sperrylite, native silver, pyrargyrite, and silver sulfide. The noble-metal mineralization was formed in the process of the contact metamorphism of the lithified Triassic metal-bearing sediments at the expense of the protolith matter as well as at the expense of noble metals of the Triassic carbonaceous silicites that migrated along the fractures into other rocks in the fluid composition with the high-and ultra-reducible abilities.

Key words: noble metals, mineralogy, silicate-magnetite ores, carbonaceous silicites, Triassic, Ol'ginsky ore district, the Sikhote-Alin.

Введение

С середины девона до конца триаса вблизи окраины Ханкайского массива существовали две цепочки островов, сложенных габброидами калиновского и сергеевского комплексов. Их фрагменты прослеживаются на геологической карте вдоль западной и восточной границ Самаркинского террейна (рис. 1), а также присутствуют в Таухинском террейне [9]. Габброиды этих комплексов имеют общий мантийный источник магм – примитивную мантию (BSE – Bulk Silicate Earth) – и образовались в результате взаимодействия плюма с осадочными породами океанической коры в основании островной дуги (сергеевские габброиды) или океанических плато (калиновские габброиды). Силикатно-

^{*}КАЗАЧЕНКО Валентин Тимофеевич — доктор геолого-минералогических наук, главный научный сотрудник, ПЕРЕВОЗНИКОВА Елена Валериевна — кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник (Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, Владивосток). *E-mail: vkazachenko@mail.ru

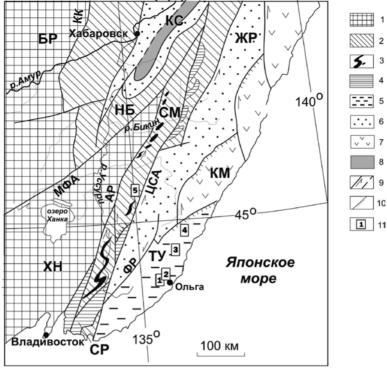


Рис. 1. Положение изученных объектов в Сихотэ-Алине. Тектоническая основа по А.И. Ханчуку [4] с небольшими изменениями.

 $I-\mathrm{XH}-\mathrm{X}$ анкайский массив, БР — Буреинский массив; 2 — юрские террейны (фрагменты аккреционных призм): СМ — Самаркинский, НБ — Наданьхада-Бикинский; 3 — калиновские габброиды (девон?); 4 — Окраинско-Сергеевский террейн (СР) и его фрагменты, включенные в структуры юрской аккреционной призмы и испытавшие вместе с ними цикл син- и постаккреционных преобразований; 5-8 — раннемеловые террейны-фрагменты: 5 — неокомовской аккреционной призмы (ТУ — Таухинский), 6 — приконтинентального спредингового турбидитового бассейна (ЖР — Журавлевско-Амурский), 7 — баррем-альбской островодужной системы (КМ — Кемский), 8 — альбской аккреционной призмы (КС — Киселевско-Маноминский); 9 — левые сдвиги, в том числе: КК — Куканский, АР — Арсеньевский, МФА — Мишань-Фушуньский (Алчанский), ЦСА — Центральный Сихотэ-Алинский, ФР — Фурмановский; 10 — надвиги; 11 — площади с известными выходами триасовых контактово-метаморфизованных металлоносных осадков: 1 — Широкопаднинская, 2 — Мокрушинская, 3 — Высокогорская, 4 — Садовая, 5 — Горная

магнетитовые руды изначально являлись продуктами размыва латеритной коры выветривания (поздний анизий – конец триаса) островов, накапливавшимися вместе с кремнистыми илами и богатыми марганцем осадками в прилегавших к островам акваториях [10]. Во время юрской и меловой аккреций металлоносные осадки в составе фрагментов триасовой кремневой формации были включены в структуры Сихотэ-Алиня. В меловое время при внедрении гранитоидных интрузий они испытали контактовый метаморфизм.

Триасовая кремневая формация сложена кремнями, кремневыми аргиллитами, аргиллитами и алевроаргиллитами [3]. Местами в ней присутствуют известняки, мергели, глинистые и кремнистые известняки. Ее особенность – наличие яшм, углеродистых разностей кремнистых и кремнисто-глинистых пород, а также платиноносных контактово-метаморфизованных металлоносных осадков (марганцевосиликатных пород и силикатно-магнетитовых руд), приуроченных к определенным стратиграфическим горизонтам. Нижняя часть формации сложена глинисто-кремнистой толщей (оленек—средний анизий), обогащенной прослоями углеродистых разностей пород и перекрытой толщей светло-серых

плитчатых кремней. В основании последней присутствует горизонт яшм (верхний анизий—ладинский ярус) мощностью более 3 м. Вышележащие кремни относятся к карнию и норию.

Цель данной работы — выяснить особенности минералогии и генезиса благороднометалльной минерализации силикатно-магнетитовых руд.

Методика исследований

Определение содержаний второстепенных элементов в силикатно-магнетитовых рудах выполнено в Хабаровском инновационно-аналитическом центре Института тектоники и геофизики (ХИАЦ ИТИГ) ДВО РАН методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на спектрометре ICP-MS Elan DRC II PerkinElmer (США). Особенностью методики является кислотное разложение проб в микроволновом поле.

Для оценки содержания благородных металлов в силикатно-магнетитовых рудах использованы следующие методы: пробирный с атомно-абсорбционным окончанием, атомно-абсорбционный и масс-спектрометрический с индуктивно связанной плазмой с кислотным разложением проб и последующим восстановлением благородных металлов SnCl, и концентрированием на элементарном теллуре. Подготовка проб для аналитических исследований проводилась по стандартной методике с использованием дробилок и истирателей. После дробления материал пробы истирался до состояния пудры и подвергался квартованию. Анализы пробирным методом выполнены в лаборатории анализа благородных металлов Дальневосточного геологического института (ДВГИ) ДВО РАН, атомно-абсорбционным (измерения проводились в графитовой кювете) – в лабораториях аналитической химии и анализа благородных металлов ДВГИ ДВО РАН, масс-спектрометрическим - в ХИАЦ ИТИГ ДВО РАН. Результаты атомно-абсорбционного анализа частично были заверены путем измерения концентраций благородных металлов (в тех же растворах) рентгенофлуоресцентным методом в Институте химии ДВО РАН. Для улучшения воспроизводимости результатов в процессе исследований сотрудниками лаборатории аналитической химии ДВГИ ДВО РАН производились эксперименты с целью подбора оптимальных методик приготовления рабочего раствора.

Анализы минералов (в аншлифах) выполнены в ДВГИ ДВО РАН на рентгеноспектральном микроанализаторе JXA8100 с тремя волновыми спектрометрами и энергодисперсионным спектрометром INCAx-sight по методике, принятой в этой организации. Присутствующие в анализах (из-за малой размерности зерен минералов благородных металлов) содержания породообразующих элементов при расчете формул не принимались во внимание.

Результаты исследований

Коренные выходы силикатно-магнетитовых руд и их многочисленные обломки в руслах дренирующих кремневую толщу ключей обнаружены авторами на Широкопаднинской и Мокрушинской площадях Ольгинского рудного района (Таухинский террейн). В Ольгинском районе породы неокомской аккреционной призмы являются фундаментом Восточно-Сихотэ-Алинского вулканогенного пояса. Они слагают разделенные вулканогенными и интрузивными образованиями площади — Широкопаднинскую, Мокрушинскую и др.

На Широкопаднинской площади в основании смятой в крупные складки кремневой толщи залегает пачка мощностью 4—5 м, состоящая из горизонта яшм, а также пластов силикатно-магнетитовых руд и марганцевосиликатных пород общей мощностью от десятков сантиметров до первых метров. На поверхности ее выходы группируются в прерывистые

зоны, протягивающиеся параллельно осям складчатых структур на расстояние не менее 4,3 км [11].

Мокрушинская площадь расположена у северной кромки Владимирского гранитного батолита (поздний мел). На присутствие марганцевосиликатных пород и силикатно-магнетитовых руд указывают их обломки в руслах ключей, дренирующих выходы кремневой толщи. Подробно геологическое положение марганцевосиликатных пород и силикатно-магнетитовых руд в структурах рудоносных площадей и их известные рудопроявления охарактеризованы в работах [11, 14 и др.].

Силикатно-магнетитовые руды представлены тонкокристаллическими разностями с переменным количественным соотношением магнетита и силикатов. Силикатная часть состоит из амфибола и (или) хлорита (± спессартин), а также талька и хлорита (± спессартин). Амфибол относится к марганцовистой разновидности тремолит-ферроактинолитового ряда [11]. Тонкокристаллические разности амфибол-магнетитового состава иногда обладают неясно выраженной слоистой текстурой, обусловленной присутствием прослоев мощностью до 5–10 см и более, обогащенных силикатным материалом. Прослои волнообразно изогнуты и нередко быстро выклиниваются. Некоторые участки руд напоминают конкреции или желваки. В таких случаях слоистость имеет концентрическую форму и замыкается вокруг ядра, сложенного рыхлой темно-бурой массой. В коренных выходах силикатно-магнетитовые руды наблюдались только на Широкопаднинской площади в виде пласта мощностью в несколько десятков сантиметров в составе единой пачки вместе с марганцевосиликатными породами и яшмами (поздний анизий—ладин), присутствующей в основании кремневой толщи. Горными выработками они не изучены.

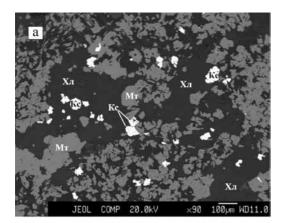
Суммарное содержание оксидов Fe в силикатно-магнетитовых рудах составляет 49,26-91,37 (в основном 70-90) масс. %. Преобладает трехвалентная форма этого металла. Содержание SiO, изменяется от 0,28 до 24,06 масс. %. Столь же непостоянно и количество магния, иногда достигающее 14,95 масс. %. Содержание глинозема изменяется незначительно и в целом невелико (2,20-6,51, в отдельных пробах до 1,78 масс. %). Силикатно-магнетитовые руды практически лишены СаО (0,16-0,33, редко до 1,78 масс. %). Из других породообразующих элементов в них присутствуют MnO (0,13-0,82), TiO₂ (0,04-1,01), Na₂O + K₂O (0,07-0,48) масс. %). По данным химического анализа, силикатно-магнетитовые руды содержат 0,47-1,52 масс. % Р,О₅ и до 0,65 масс. % SnO₂. Они обогащены также Zn, Pb, W, Cu, V, Co, Ni, As, Ag, B, Ba (табл. 1) и редкоземельными элементами. Эти особенности химического состава в значительной степени предопределили разнообразие минеральных форм второстепенных элементов. В силикатно-магнетитовых рудах часто встречаются касситерит и шеслит в виде относительно крупных (рис. 2a) или мельчайших (рис. 2δ) рассеянных кристаллов и их скоплений в магнетите, тальке и хлорите. Нередко присутствуют ильменит (иногда обогащенный Nb или Zn), титанит и станнин. Обычными минералами являются сфалерит, галенит, халькопирит, арсенопирит, буланжерит, стибнит, тенорит, гюбнерит, кварц и ксенотим. Иногда руды обогащены фторапатитом с небольшим количеством СІ и редкоземельных элементов. Часто в них встречаются монацит, бадделеит, торианит, уранинит, Zn- или Sr-содержащий барит, баритокальцит, оксиды редкоземельных элементов и куларит. Характерны такие минералы, как сульфиды, арсениды и сульфоарсениды Ni и Со – брейгауптит, никелин-брейгауптит, кобальтин, герсдорфит-кобальтин, соединения Ni₂(Sb,As)₃ и FeNiS₂, сурьмянистый аналог хлоантита Ni(Sb,As)_{3,2}.

В силикатно-магнетитовых рудах присутствуют органическое вещество, самородные вольфрам, железо, свинец, висмут, цинк, никель и медь, а также интерметаллиды и неупорядоченные твердые растворы, относящиеся к химическим системам Ti-W, Co-Ni-W, Cu-Zn, Sn-Cu-Pb и Ni-Fe-Cr. Экзогенные минералы представлены борнитом, коркитом, миметизитом, деклуазитом, котунитом (иногда с Cd), англезитом, F-содержащим добреитом и иодиритом, а также соединениями, анализы которых пересчитываются на формулы $(Pb,Zn)_5(PO_4)_7(SO_4)_7$, $Bi_7(OH)_5Cl$ и $Pb_3(SO_4)_7Cl_7$.

Содержание некоторых второстепенных элементов (г/т) в силикатно-магнетитовых рудах триасовой кремневой формации Сихотэ-Алиня

Элемент	Mr-81-12	III-86-119	III-86-43	III-86-110	Mr-81-3	III-86-114	III-86-116	III-86-120	III-86-111	88-98-III	III-86-81	68-98-III	Среднее
Be	1,13	0,81	4,32	0,25	0,52	0,81	3,45	0,65	69'0	0,07	96'0	0,25	1,16
В	1,52	1,03	2,71	25,97	4,48	56,24	2,94	11,46	27,59	8,82	1,35	5,78	12,49
Sc	6,31	5,63	2,89	3,37	2,38	10,55	1,37	4,03	16,14	1,63	1,40	1,07	4,73
>	27,09	15,01	93,66	14,80	45,39	44,63	125,98	30,60	51,36	7,45	24,26	10,88	40,93
Cr	14,02	4,02	6,15	5,13	5,90	19,07	5,37	46,03	29,18	3,94	12,64	5,01	13,04
ပိ	20,07	11,88	45,85	24,57	10,98	12,52	43,12	11,91	17,86	3,82	31,35	7,68	20,13
ï	8,94	29,64	349,18	22,27	32,33	23,72	280,83	23,17	46,50	9,34	84,42	12,10	76,87
Cu	350,88	134,20	291,43	11,00	13,16	16,75	175,68	21,36	8,62	57,44	210,01	0,80	107,61
Zu	1103,21	960,19	728,04	261,56	598,91	506,15	327,98	467,16	233,92	176,40	377,65	99,59	483,90
Ga	21,28	5,01	6,97	13,75	5,43	15,34	6,25	5,40	20,00	15,30	5,65	13,36	11,15
Ge	1,31	4,03	4,79	2,15	2,96	1,61	3,49	3,69	2,56	0,87	2,42	3,48	2,78
As	86,33	3,40	21,61	26,60	17,09	10,87	20,24	14,65	5,86	4,77	49,03	6,67	22,26
Sr	18,90	4,74	8,59	7,89	2,73	4,22	11,43	12,18	6,67	4,87	0,51	2,39	7,34
Y	8,67	3,59	5,79	2,32	1,07	4,38	5,56	18,43	5,61	4,33	5,35	5,38	5,87
Zr	16,32	10,84	15,12	13,52	2,88	51,56	7,78	146,32	49,89	7,03	1,62	1,24	27,01
NP	2,20	2,13	1,78	2,71	1,29	6,53	1,10	8,95	13,05	0,21	0,31	0,76	3,42
Mo	1,39	0,73	0,75	99,0	0,42	0,44	1,18	0,25	0,51	0,17	5,84	0,27	1,05
Ag	2,81	0,42	0,47	0,21	7,92	0,52	0,93	0,37	89,0	0,11	I	90,0	1,21
Z	1,01	90,0	Ι	I	I	I	0,08	I	I	0,00	0,43	0,17	0,15
ll	4,04	0,54	0,49	0,37	0,26	2,72	0,74	0,17	0,64	0,07	1,70	0,55	1,03
Sn	51,44	58,68	115,07	89,97	149,44	137,46	88,00	74,75	257,79	18,02	10,60	20,96	89,35
Sp	12,50	7,06	13,33	16,68	2,67	4,65	10,82	7,97	6,65	1,89	3,36	4,48	7,67
Cs	0,89	0,64	0,83	1,16	0,30	0,94	1,48	0,63	0,91	0,31	0,40	1,03	0,79
Ba	91,78	18,86	21,86	25,78	8,86	9,65	28,80	31,14	17,48	24,06	58,76	14,52	29,29
Та	0,17	0,13	0,16	0,15	0,12	0,44	0,08	1,50	0,72	0,04	0,27	0,50	0,36
M	5,14	7,43	23,82	39,35	1,25	9,31	19,53	32,15	8,60	1,49	1,67	2,91	12,72
Hg	0,43	0,76	3,69	4,91	0,21	1,02	2,29	3,31	0,82	I	0,19	0,03	1,47
Pb	538,42	9,22	67,91	2,80	2,90	6,48	89,61	17,01	6,14	2,85	27,41	6,17	64,74
Th	1,75	1,22	1,43	1,91	1,37	6,32	0,83	12,01	11,04	0,34	0,20	0,05	3,21
n	1,52	09,0	3,28	1,47	1,17	3,83	4,79	6,54	4,89	0,24	1,44	0,06	2,49

Примечание. Прочерк – не обнаружено.



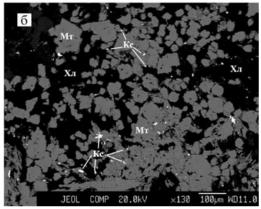


Рис. 2. Скопления относительно крупных (a) и мельчайших (b) зерен касситерита в хлорит $(\pm$ тальк, \pm актинолит)-магнетитовой руде. Здесь и на рис. 3, 4 обозначения минералов: Мт — магнетит, Хл — хлорит, Ак — актинолит, Кс — касситерит, Аи — самородное золото, Рt — самородная платина, Си-Аи — «медистое золото», Спл — сперрилит

Различными методами выявлены относительно высокие содержания благородных металлов в отдельных пробах, однако результаты пробирного анализа противоречат данным, полученным другими методами (табл. 2), а также результатам микрозондовых исследований аншлифов. Результаты масс-спектрометрического и атомно-абсорбционного анализов в целом лучше согласуются по уровню содержания Аи и Pt и частоте встречаемости содержаний разных классов. Однако при одинаковой методике разложения одних и тех же проб из разных партий атомно-абсорбционному анализу нередко свойственны погрешности на несколько порядков. Это обстоятельство свидетельствует о наличии неконтролируемого фактора, определяющего потери при разложении всех проб одной партии. Во многих случаях к резкому увеличению содержания Рt и Au в атомно-абсорбционных анализах приводили утилизация фильтров путем мокрого сжигания или сплавление остатков проб на фильтрах со щелочами (табл. 3). Противоречивость результатов пробирного анализа и изучения силикатно-магнетитовых руд другими методами обусловила необходимость исследования образцов стекла, полученного при пробирном анализе, на рентгеноспектральном микроанализаторе, результаты которого в кратком виде приведены ниже.

Основными элементами стекла силикатно-магнетитовых руд являются О, Fe и в меньшей мере Si и Na. Кроме того, стекло богато Рь (до 27 масс. %). Оно почти всегда содержит С1 (до 0,58 масс. %) и немного Мд, Al, Ca и Mn. Присутствуют многочисленные каплевидные включения и шарики (Ø до 0,1 мм) свинца, а также дендриты богатой Si фазы (с ксеноморфными выделениями окиси Рb, кристаллами магнетита, обособлениями Rh- и Те-содержащего серебра или округлыми выделениями свинца), образовавшиеся в результате раскристаллизации стекла. В газовых пузырьках и многочисленных трещинах обнаружены зерна барита, шеелита, молибдена, олова, вольфрама, а также Cu-, Zn- и Rh-содержащего серебра, сульфида Ag, Рф-содержащего сульфида Fe (более 0,5 масс. % Рф), фосфида Ni,P, интерметаллидов и неупорядоченных твердых растворов Cu, Zn, Ni, Sn и др. Встречаются кристаллы платины (в стекле) и зерна золота и купроаурида (в газовых пузырьках). Согласно результатам изучения образцов стекла на рентгеноспектральном микроанализаторе возможными причинами потери благородных металлов при пробирном анализе являлись эмульгация свинца, недостаточно высокая температура плавления, а также массовый переход Аu и других металлов в газовую фазу.

В результате изучения аншлифов под микроскопом и на рентгеноспектральном микроанализаторе в силикатно-магнетитовых рудах выявлены разнообразные минералы благородных металлов. Как и следовало ожидать из результатов валового определения

Таблица 2 Содержание благородных металлов (г/т) в силикатно-магнетитовых рудах триасовой кремневой формации Сихотэ-Алиня

№ пробы	Аи (ИСП МС)	Рd (ИСП МС)	Рt (ИСП МС)	Au (AA)	Pd (AA)	Pt (AA)	Au (Π)	Pd (Π)	Pt (Π)
Ш-86-116	2,534	0,014	0,148	0,083	0,03	0,80	0,026	0,004	0,132
Ш-86-119	0,004	0,000	0,000	0,050	0,021	0,14	_	_	-
Ш-86-43	0,112	0,000	0,163	0,104	0,04	0,65	0,106	0,007	0,056
Ш-86-110	0,017	0,000	0,000	0,07	0,06	0,44	0,028	0,009	0,012
Ш-86-114	0,254	0,000	0,000	0,04	0,020	0,60	0,043	0,004	0,002
Ш-86-120	0,183	0,003	0,025	0,03	0,026	0,12	0,008	0,007	0,012
Ш-86-111	0,509	0,000	0,016	0,025	0,023	0,045	0,055	0,003	0,002
Ш-86-88	0,126	0,000	0,029	0,209	0,019	0,08	0,027	0,004	0,005
Мт-81-9	0,026	0,000	0,013	0,672	0,005	0,06	0,026	0,004	0,001
Мт-81-5	0,019	0,010	0,017	0,117	0,040	0,62	0,139	0,017	0,057
Ш-86-81	0,419	0,000	0,017	0,03	0,003	0,33	_	_	-
Ш-86-89	0,009	0,000	0,016	0,086	0,024	0,21	0,030	0,004	0,000
Мт-81-6	0,020	0,000	0,000	0,130	0,013	0,15	_	_	-
M-81-18	0,169	0,000	0,003	0,17	0,178	4,47	_	-	-
Ш-86-113	_	_	_	0,13	0,08	0,48	_	_	-
Ш-80-19	_	_		0,04	0,01	0,37	_	_	

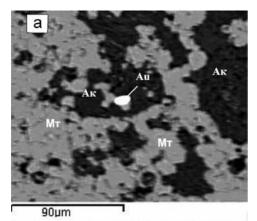
Примечание. Здесь и в табл. 3 в скобках указаны методы анализа: Π – пробирный, AA – атомно-абсорбционный, $ИС\Pi$ MC – масс-спектрометрический с индуктивно связанной плазмой, $P\Phi$ – рентгенофлуоресцентный. Прочерк – не определялось.

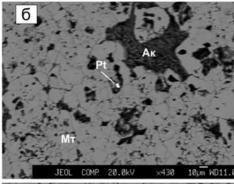
содержания благородных металлов, наиболее распространены минералы Au, Ag, Pt и Pd. К ним относятся самородное золото, самородное серебро, сульфид серебра, пираргирит, самородная платина, палладистая платина и сперрилит (табл. 4). Самородное золото присутствует в виде бесформенных зерен и кристаллов диаметром до 15 мкм. Оно представлено не содержащей примеси других элементов разновидностью и золото-серебряным твердым раствором высокой пробы. Относительно крупное самородное золото встречается главным образом в образцах, содержащих галенит, сфалерит, касситерит, станнин, сперрилит, самородные серебро и платину, пираргирит, сульфид серебра, кобальтин, брейгауптит, сурьмянистый аналог хлоантита, уранинит и бреггерит. Оно образует включения в магнетите или приурочено к контакту зерен магнетита и силикатных минералов (рис. 3а). Мелкое самородное золото (Ø доли микрона—первые микроны) приурочено, как правило, к маломощным прожилкам и мельчайшим участкам в силикатно-магнетитовых

Таблица 3 Содержание Рt и Au (г/т) по результатам анализа силикатно-магнетитовых руд с использованием модифицированной методики разложения проб

Пробы]	[Пробы		П	
Прооы	Pt, AA	Au, AA	Прооы	Pt, AA	Au, AA	Pt, РФ
Ш-86-111	1,46 (1,45)	0,10 (0,03)	Ш-86-96	0,04	3,10	_
Ш-80-19	2,01	0,11	Ш-86-88	4,11	0,06	8,42
Ш-86-43	1,19	0,04	Ш-86-96	2,37	0,046	≤2,79
Ш-86-88	1,87 (0,04)	0,03 (1,60)	Мт-81-5	0,73 (0,59)	0,03	_
Ш-86-113	2,01	0,16	Мт-81-6	0,47 (0,39)	0,02	-
Ш-86-114	2,96; 2,28	0,24; 0,13	Ш-86-114	0,33 (0,25)	0,08	_

Примечание. Точкой с запятой разделены результаты параллельных анализов; в скобках — результаты повторных анализов. I, II — методы анализа: I-c утилизацией фильтров путем мокрого сжигания, II-c использованием сплавления остатков проб на фильтрах со щелочами (измерения AA- и РФ-методами выполнены в одних и тех же рабочих растворах). Прочерк — не обнаружено.





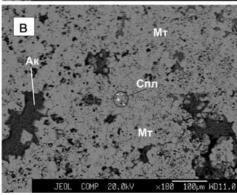


Рис. 3. Самородное золото (a), самородная платина (δ) и сперрилит (a) в амфибол-магнетитовой руде. Вид в режиме СОМР рентгеноспектрального микроанализатора. В выделенном контуре на рис. 3a — четыре зерна сперрилита (белое)

рудах, содержащим органическое вещество, самородные серебро, висмут, цинк, свинец и никель, твердые растворы Sb и Pb, Te и Bi или Co, Ni, Ti и W.

Наряду с самородным золотом иногда отмечается так называемое медистое золото в виде отдельных бесформенных зерен, а также кристаллов и их срастаний (из трех-четырех кристаллов) размером до 7 × 10 мкм. Непрерывный твердый раствор Au и Cu с неограниченной смесимостью с понижением температуры, как следует из диаграммы фазового состояния, распадается на несколько твердых растворов с ограниченной смесимостью. К ним относятся твердые растворы с небольшими количествами Au в Cu и Cu в Аи, а также несколько (с учетом полиморфных модификаций) фаз, состав которых в точках температурных максимумов отвечает формулам СиАи и Си, Аи. Природные аналоги таких фаз упоминаются в геологической литературе под общим названием «медистое золото» или, в зависимости от состава, под собственными названиями – аурикуприд, купроаурид, тетрааурикуприд и др. Ниже температурных максимумов вследствие разупорядочения структур этих минералов характерны значительные вариации составов, что вызывает трудности в диагностике и пересчетах анализов на идеальные формулы. Вариации состава «медистого золота» в триасовых метаморфизованных металлоносных осадках Сихотэ-Алиня отвечают, за редким исключением, условно выделяемому здесь для удобства пересчета анализов изоморфному ряду СиАи-Си, Аи или, в более удобной форме, Си₃(Си,Аи)Аи₂. В силикатно-магнетитовых рудах «медистое золото» встречается в образцах, содержащих ураноторит, сфалерит, арсенопирит, касситерит, буланжерит, стибнит, самородные висмут и серебро, а также экзогенные миметизит, деклуазит, оксиды Dy или Ce. «Медистое золо-

то» приурочено к минерализованным микротрещинам и участкам, содержащим органическое вещество (рис. 4), самородное железо, твердые растворы Со, Ті и W, а также твердые растворы и интерметаллические соединения Си, Pb, Zn, Ni и Cd. «Медистое золото» содержит немного Ag. Оно представлено двумя разновидностями — бедной Au и бедной Cu. Минералы платины встречаются часто. Наиболее распространена самородная платина. Она присутствует в виде кристаллов размером от 5×5 до 8×1 мкм (рис. 3δ) в образцах с микровключениями (иногда обильными) сфалерита, галенита, арсенопирита, станнина, касситерита, шеелита, самородных серебра, свинца и висмута, сперрилита и сульфида серебра. Совместно с самородной платиной, кроме того, встречаются пираргирит, арсениды

Таблица 4

Результаты изучения минералов благородных металлов в силикатно-магнетитовых рудах триасовой кремневой формации Сихотэ-Алиня с помощью рентгеноспектрального микроанализатора (содержание, в масс. %)

Сумма	98,94	99,45	102,67	102,76	98,49	100,42	96,10	101,79	100,23	100,90	102,71	98,77	98,46	101,20	103,03	102,78	66,66	100,00	95,80	101,02	09,66	97,92	86,66	101,67	104,98	79,46
Pt	ı	I	ı	I	I	55,65	41,71	48,80	49,03	53,51	61,25	49,12	49,17	47,24	43,91	30,52	31,32	29,67	I	I	I	ı	I	ı	I	I
Au	58,63	24,22	92,37	29,44	53,99	I	ı	ı	ı	I	ı	ı	ı	ı	I	I	ı	ı	I	ı	ı	1	ı	1	ı	1
Sb	Ι	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	1,02	0,61	0,61	0,93	Ι	I	I	ı	I	19,67	I	I
Ag	1	2,34	1,79	1,74	7,49	I	I	I	I	I	I	I	I	I	Ι	I	I	I	93,85	67,61	81,67	94,12	71,70	56,74	3,87	25,84
Pd	Ι	Ι	I	I	I	I	I	I	I	I	I	1,06	1,49	0,87	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	1
As	Ι	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	31,19	18,02	25,45	24,62	I	I	I	ı	I	ı	I	1
ïZ	ı	I	I	I	ı	I	ı	I	ı	ı	I	I	ı	I	0,79	ı	0,67	0,47	I	I	I	I	I	I	I	1
Cu	Ι	I	I	8,95	28,92	0,55	I	0,69	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	ı	I	ı	I	1
Fe	20,70	45,15	4,82	33,50	4,66	14,21	14,50	30,21	31,60	30,80	26,43	20,77	19,48	17,61	15,37	32,33	24,20	27,25	1,95	11,69	4,66	2,57	5,75	6,30	27,48	10,72
Mn	0,73	I	I	I	I	1,24	1,60	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	ı	1
CI	1	I	ı	I	ı	I	ı	I	ı	I	ı	I	ı	I	I	I	ı	I	I	I	0,30	1	0,37	1	12,21	- 1
Ca	0,82	I	I	I	I	2,75	2,85	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	ı	0,54	ı	I	1
S	Ι	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	0,29	I	0,29	I	I	I	ı	89,6	15,94	1,64	. 1
Si	2,50	2,39	I	3,19	I	7,61	9,03	2,35	1,97	1,04	0,85	2,88	3,07	3,69	0,32	0,37	I	I	I	1,73	1,25	ı	1,34	ı	I	2,81
Al	96'0	0,61	I	1,77	I	I	1,57	1,19	0,81	I	I	1,58	1,60	2,00	Ι	I	I	I	Ι	0,93	0,78	ı	I	ı	I	2,74
Mg	0,32	I	I	I	I	1,30	1,04	I	I	I	0,42	3,36	3,61	4,41	Ι	Ι	I	I	Ι	0,43	1,10	0,31	0,52	0,37	I	I
0	14,28	24,74	3,69	24,16	3,43	17,10	23,81	18,56	16,82	15,56	13,76	19,98	20,03	25,38	10,43	20,64	17,74	16,77	I	16,88	9,13	1	10,08	2,04	24,52	14,17
П⁄п ⊴М	1	2	3	4	2	9	7	∞	6	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	70	21	22	23	24	25	76

24—пираргирит; 25—котунит с включениями сульфида серебра (?); 26—иодирит. Формулы: $1-Au_{1\omega_1}$; $2-Au_{0SA}Ag_{0L_1S}$; $3-Ag_{0\omega_2}Au_{0\omega_3}$; $4-(Cu_{2\pi_0}Ag_{0L_2S})_{2\omega_0}$ ($Au_{0SA}Au_{0\omega_3}$; $5-Cu_{2\omega_0}(Cu_{0\alpha_2}Au_{0\omega_3}Au_{0\omega_3})_{2\omega_3}$; $6-P_{1\alpha_2}Cu_{0\omega_3}$; $7-Pt_{1\omega_3}$; $8-Pt_{0\omega_3}$; $9-Pt_{1\omega_0}$; $10-Pt_{1\omega_3}$; $11-Pt_{1\omega_3}$; $12-Pt_{0\omega_3}Pd_{0\omega_3}$; $13-Pt_{0\omega_3}Pd_{0\omega_3}$; $14-Pt_{0\beta_3}Pd_{0\omega_3}$; $15-(Pt_{1\omega_1}Ni_{0\omega_0})_{1\omega_1}As_{1SS}Sb_{0\omega_1}J_{2\omega_3}$; $16-Pt_{114}(As_{12\alpha_3}Sb_{0\omega_3})_{1\omega_1}$; $17-(Pt_{0\omega_3}Ni_{0\omega_1})_{1\omega_1}(As_{13\beta_3}Sb_{0\omega_3}Sa_{0\omega_3})_{2\omega_3}$; $19-Pt_{0\omega_3}Pd_{0\omega_3}$; $18-(Pt_{0\omega_3}Ni_{0\omega_3}Sa_{0\beta_3}Sb_{0\omega_3}Sa_{0\omega_3})_{2\omega_3}$; $19-Ag_{1\omega_3}$; $20-Ag_{1\omega_3}$; $20-Ag_{1\omega_3}$; $20-Ag_{1\omega_3}$; $21-Ag_{2\omega_3}$ 23,18 Ј. Анализировавшиеся минералы: 1–3 – золото; 4, 5 – «медистое золото»; 6–14 – платина; 15–18 – сперрилит; 19–22 – серебро; 23 – сульфид Аg; Примечание. В анализах помимо указанных элементов обнаружены: 20-1.75 TI; 21-0.71 Te; 22-0.92 Rh; 24-0.61 Se; 25-2.28 K и 32.97 Pb; 26-0.92 Rh; 26-0.92

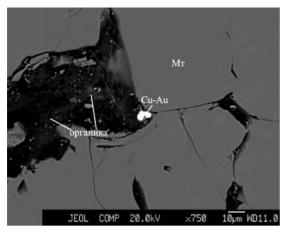


Рис. 4. «Медистое золото» в ассоциации с органическим веществом в магнетитовой руде

и сульфоарсениды Ni и Co, самородное золото, соединение, анализы которого пересчитываются на формулу (Ni,Cu)W₂, и многие другие минералы. Самородная платина представлена несколькими разновидностями - не содержащей примеси других элементов, медистой и палладистой. Наиболее часто встречаются рассеянные зерна самородной платины размером до 3 × 8 мкм без изоморфной примеси других элементов (иногда в анализах отмечается немного S, связанной, вероятно, с микровключениями сульфидов). Они присутствуют в виде включений в магнетите или на контакте зерен магнетита и силикатных мине-

ралов (амфибола, хлорита и других). Зерна медистой платины состава $Pt_{0,96-0,97}Cu_{0,03-0,04}$ встречаются вместе с зернами платины без изоморфной примеси других элементов. Палладистая платина образует мелкие (\mathcal{O} до 1 мкм) зерна на контактах кристаллов амфибола и магнетита. Ее состав отвечает формуле $Pt_{0,95-0,97}Pd_{0,03-0,05}$. В образцах с самородной платиной иногда присутствует сперрилит в виде бесформенных зерен размером до 4×8 мкм, образующих небольшие скопления (до 4-5 зерен вместе) в магнетите (рис. 3e). В его анализах отмечается, как правило, изоморфная примесь Ni, Sb и реже S.

Основное количество серебра фиксируется в самородном состоянии и в виде сульфида этого металла. Мелкие зерна и кристаллы этих минералов встречаются почти в каждом аншлифе совместно с зернами других упомянутых выше рудных минералов. Самородное серебро, кроме того, обнаружено в образцах с касситеритом, шеелитом и самородным оловом. В силикатно-магнетитовых рудах присутствуют и другие минералы Ад – пираргирит и иодирит. Самородное серебро образует отдельные зерна диаметром до 12 мкм или их скопления. Кроме Ag в его составе нередко определяется примесь Rh или Те. Сульфид серебра формирует скопления из многочисленных зерен диаметром до 15-20 мкм. Пираргирит, встречающийся в виде зерен размером до 5 × 10 мкм, совместно с самородной платиной, сперрилитом и другими минералами, характерными для этой ассоциации, содержит немного Se, заместившего часть S. Иодирит экзогенной природы присутствует совместно с котунитом, англезитом, борнитом и хлоридом Ві. Из первичных минералов в образцах с иодиритом обнаружены сфалерит, «медистое золото» и самородное золото. Анализ иодирита отличается значительным недостатком суммы и плохо пересчитывается на теоретическую формулу. Избыток Ад и недостаток Ј, возможно, связаны с разрушением структуры минерала под тепловым воздействием электронного пучка или с присутствием реликтовых включений самородного серебра. Небольшое количество Ад (до 0,58 масс. %) иногда содержится в гетите. Присутствие Rh зафиксировано в самородном серебре и англезите (до 1,16 масс. %).

Обсуждение результатов исследований

Протолиты силикатно-магнетитовых руд – продукты размыва латеритной коры выветривания габброидов, накапливавшиеся вместе с кремнистыми илами и богатыми Мп осадками в прилегавших к островам акваториях. В силу высокой сорбционной способности гидроксидов Мп и Fe они были обогащены многими второстепенными элементами. Эта особенность была унаследована при метаморфизме протолитов и в значительной

степени предопределила распространение разнообразных минеральных форм Zn, Pb, W, Cu, V, Co, Ni, As, Ag, Ba, благородных, редкоземельных и других элементов в силикатно-магнетитовых рудах. Силикатно-магнетитовые руды триасовой кремневой формации Сихотэ-Алиня содержат многие минералы Au, Pt, Pd, Ni и Co, характерные для связанных с базит-гипербазитовыми комплексами месторождений благородных металлов. К таким минералам относятся «медистое золото», самородная платина, палладистая платина, сперрилит, а также сульфиды, арсениды и сульфоарсениды Ni и Co – брейгауптит, никелинбрейгауптит, кобальтин, герсдорфит-кобальтин и др. Присутствие типоморфной для базитов и ультрабазитов Au-Pd-Pt-Ni-Co элементной ассоциации является дополнительным доказательством существования генетической связи между силикатно-магнетитовыми рудами триасовой кремневой формации и древними габброидами Сихотэ-Алиня.

Рудные минералы, в том числе минералы благородных металлов, присутствующие в силикатно-магнетитовых рудах, образуют рассеянные включения в породообразующих минералах и срастания с ними без признаков реакционного взаимодействия. Они слагают относительно крупные зерна (Ø десятки микрон–десятые доли микрона) и образовались в процессе метаморфизма за счет вещества триасовых металлоносных осадков. Наряду с ними в силикатно-магнетитовых рудах присутствуют мельчайшие зерна интерметаллидов, неупорядоченных твердых растворов и самородных форм разнообразных, в том числе благородных, металлов, иногда в ассоциации с органическим веществом. Они прослеживаются в основном в минерализованных микротрещинах и прилегающих к ним участках руд. Особенности состава этих минералов во многих случаях указывают на минералообразование в особых, высоко- и ультравосстановительных, условиях. К этой группе минералов относятся, в частности, самородное золото (частично), «медистое золото» и медистая платина.

Обзор литературных сведений свидетельствует о том, что ассоциации минералов, образующихся в высоко- и ультравосстановительных условиях, распространены в черносланцевых формациях и ассоциированных с ними месторождениях [7, 19 и др.], в метеоритах, продуктах гидротермального изменения ультраосновных пород [6, 8, 13, 16, 20 и др.] и горения углей, кимберлитах и алмазах [5, 15, 17, 18 и др.], лунном реголите, углях и некоторых других породах. В стратифицированных триасовых силикатно-магнетитовых рудах Сихотэ-Алиня они обнаружены впервые и представляют особый интерес в минералогическом и генетическом отношении.

Согласно приведенным данным окислительно-восстановительные условия метаморфизма вблизи микротрещин и в остальном объеме силикатно-магнетитовых руд резко различались. Можно полагать, что присутствие минеральных форм различных предельно восстановленных металлов обусловлено влиянием органического вещества подстилающей глинисто-кремнистой толщи. Оно связано с удалением из углеродистых пород при нагревании наиболее летучих компонентов, в первую очередь плохо связанной воды и углеводородов, и возникновением, таким образом, некоторого объема флюида с высоко- и ультравосстановительными способностями, мигрировавшего по трещинам в другие породы. Этот процесс, в частности, фиксируется по присутствию систем многочисленных маломощных (доли миллиметра-первые миллиметры) минерализованных трещин (прожилков), рассекающих породы глинисто-кремнистой и кремневой толщ и содержащих органическое вещество, благороднометалльную минерализацию и предельно восстановленные формы разнообразных металлов. Визуально следы такого процесса наиболее хорошо фиксируются по изменению коричневой окраски яшм вдоль трещин на зеленовато-светло-серую из-за неравномерного восстановления пород (замещения дисперсного гематита и гидрослюды хлоритом). В прожилках в виде мельчайших зерен встречаются пирит, галенит, Ni-содержащий пирротин, сфалерит, халькопирит и арсенопирит. Из других рудных минералов обнаружены хлоантит-смальтин, (Ni, Co)As,, киноварь, аргентит, V- и Со-содержащий магнетит, антимонит, молибденит, шеелит, богатая Ад блеклая руда, буланжерит, тенорит, бравоит, колорадоит, галеновисмутит, бурнонит и пентландит. В самородном состоянии присутствуют цинк, сурьма, висмут, никель, медь и свинец. Кроме того, встречаются самородные кадмий, хром,

олово, железо, алюминий, вольфрам, платина, золото и серебро. Широко представлены «медистое золото», неупорядоченные твердые растворы и интерметаллические соединения, относящиеся к химической системе Cu-Ni-Zn. Источником металлов в минерализованных микротрещинах являлось, очевидно, органическое вещество глинисто-кремнистой толщи. Этот вывод подтверждается повышенными содержаниями многих элементов в углеродистых силицитах [1] и присутствием в контактово-метаморфизованных аналогах углеродистых пород благороднометалльной минерализации (в том числе «медистого золота») и предельно восстановленных форм разнообразных металлов [12], впоследствии обнаруженных и в углеродистых силицитах без явных признаков метаморфизма [2].

Заключение

Таким образом, силикатно-магнетитовые руды триасовой кремневой формации Сихотэ-Алиня отличаются аномально высоким содержанием благородных металлов. Как и следовало ожидать из результатов валового определения содержания благородных металлов пробирным, атомно-абсорбционным и масс-спектроскопическим методами, наиболее распространены минералы Au, Ag, Pt и Pd. Особенностью минералогии благородных металлов является распространение самородного золота без примесей и золото-серебряного твердого раствора, «медистого золота», самородной платины без примесей, палладистой платины, медистой платины, сперрилита, самородного серебра, пираргирита и сульфида серебра. Благороднометалльная минерализация в силикатно-магнетитовых рудах имеет двойственную природу. Она образовалась в процессе метаморфизма за счет вещества протолита (литифицированных триасовых металлоносных осадков), а также за счет благородных металлов триасовых углеродистых силицитов, мигрировавших по трещинам в другие породы в составе флюида с высоко- и ультравосстановительными способностями. Триасовые метаморфизованные металлоносные осадки Сихотэ-Алиня изначально являлись продуктами размыва апогабброидной латеритной коры выветривания (поздний анизий – конец триаса) островов, накапливавшимися в прилегавших к островам акваториях. Обогащение благородными и другими металлами триасовых метаморфизованных металлоносных осадков и триасовых углеродистых силицитов обусловлено сорбированием металлов гидроксидами Мп и Fe, а также органическим веществом в процессе экзогенного выветривания габброидов.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Волохин Ю.Г., Иванов В.В. Геохимия и металлоносность углеродистых силицитов триаса Сихотэ-Алиня // Литол. и полезн. ископаемые. 2007. № 4. С. 406–425.
- 2. Волохин Ю.Г., Карабцов А.А. Минералы в углеродистых силицитах триаса Сихотэ-Алиня // Литол. и полезн. ископаемые. 2016. № 5. С. 465–484.
- 3. Волохин Ю.Г., Михайлик Е.В., Бурий Г.И. Триасовая кремневая формация Сихотэ-Алиня. Владивосток: Дальнаука, 2003. 252 с.
- 4. Геодинамика, магматизм и металлогения Востока России / под ред. А.И. Ханчука. Владивосток: Дальнаука, 2006. Кн. 1. 572 с.
- 5. Горшков А.И., Бершов Л.В., Титков С.В., Винокуров С.Ф., Рябчиков И.Д., Магазина Л.О., Сивцов А.В. Особенности минеральных включений и примесей в алмазах из лампроитов трубки Аргайл (Западная Австралия) // Геохимия. 2003. № 12. С. 1251–1261.
- 6. Дамдинов Б.Б., Жмодик С.М., Миронов А.Г., Очиров Ю.Ч. Благороднометалльная минерализация в родингитах юго-восточной части Восточного Саяна // Геология и геофизика. 2004. № 45 (5). С. 577–587.
- 7. Дистлер В.В., Митрофанов Г.Л., Семейкина Л.К., Немеров В.К., Коваленкер В.А., Мохов А.В., Юдовская М.А. Формы нахождения металлов платиновой группы и их генезис в золоторудном месторождении Сухой Лог (Россия) // Геол. рудн. месторожд. 1996. Т. 38, № 6. С. 467–484.
- 8. Жмодик С.М., Миронов А.Г., Деревенец В.Г., Агафонов Л.В., Очиров Ю.Ч. Новый тип олово-золото-(ртуть)-платинометалльной рудной минерализации в Восточном Саяне // Докл. РАН. 1998. Т. 361, № 4. С. 510–513.

- 9. Казаченко В.Т., Лаврик С.Н., Перевозникова Е.В., Скосарева Н.В. Габброиды сергеевского и калиновского комплексов Сихотэ-Алиня: геохимия и изотопные отношения самария, неодима, стронция и свинца // Вестн. Кольского науч. центра РАН. 2015. № 3 (22). С. 21–39.
- 10. Казаченко В.Т., Перевозникова Е.В., Лаврик С.Н. Геохимические и изотопные «метки» древних габброидов в триасовых метаморфизованных металлоносных осадках, скарнах и рудах скарновых месторождений Сихотэ-Алиня // Вестн. Кольского науч. центра РАН. 2016. № 4 (27). С. 16–36.
- 11. Казаченко В.Т. Петрология и минералогия гидротермальных марганцевых пород Востока России. Владивосток: Дальнаука, 2002. 250 с.
- 12. Мирошниченко Н.В., Перевозникова Е.В. Интерметаллическое соединение Ni₃Au и твердые растворы золота и никеля в метаморфизованных металлоносных осадках триассовой кремневой формации Сихотэ-Алиня // Тихоокеан. геология. 2010. Т. 29, № 1. С. 60–66.
- 13. Мурзин В.В., Сазонов В.Н., Варламов Д.А., Шанина С.Н. Золотое оруденение в родингитах массивов альпинотипных гипербазитов // Литосфера. 2006. № 1. С. 113–134.
- 14. Перевозникова Е.В. Марганцевосиликатные породы Южного Сихотэ-Алиня: минералогия и генезис: дис. ... канд. геол.-минер. наук / Дальневост. геол. ин-т ДВО РАН. Владивосток, 2010. 192 с.
- 15. Петровский В.А., Карфункель И., Мартинс М., Лютоев В.П., Глухов Ю.В., Сухарев А.Е., Филиппов В.Н., Магазина Л.О. Морфологическое и субструктурное строение природных карбонадов // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2004. № 9. С. 73–85.
- 16. Спиридонов Э.М., Плетнев П.А. Месторождение медистого золота Золотая Гора (о «золото-родингитовой» формации). М.: Науч. мир, 2002. 220 с.
- 17. Титков С.В., Горшков А.И., Солодова Ю.П., Рябчиков И.Д., Магазина Л.О., Сивцов А.В., Гасанов М.Д., Седова Е.А., Самосоров Г.Г. Минеральные микровключения в алмазах кубического габитуса из месторождений Якутии по данным аналитической электронной микроскопии // Докл. РАН. 2006. Т. 410, № 2. С. 255–258.
 - 18. Тищенко А.И. Находка самородного алюминия в Украине // Минерал. журн. 2005. Т. 27, № 1. С. 38–43.
- 19. Ханчук А.И. и др. Самородные металлы в графитоносных породах Ханкайского террейна // Чтения, посвященные памяти акад. К.В. Симакова: тез. докл. Всерос. конф. Магадан, 27–29 ноября 2007 г. Магадан, 2007. С. 107–108.
- 20. Delura K. Magnetite-nickel sulphides-awaruite associations in serpentinites from Braszowice-Brzeznica massif (Sudetic ophiolite, SW Poland) // 12 Meeting of the Petrology Group of the Mineralogical Society of Poland «Crystalline Rocks of the East-European Craton». Stary Folwark, Oct. 13–16, 2005. Krakow: Univ. Sl, 2005. P. 147–150.