

УДК 553.21/24

БЛЕКЛАЯ РУДА И СФАЛЕРИТ ЗОЛОТОРУДНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ДАРАСУН (ВОСТОЧНОЕ ЗАБАЙКАЛЬЕ, РОССИЯ). ЧАСТЬ 1: МИНЕРАЛЬНЫЕ АССОЦИАЦИИ И СРАСТАНИЯ, ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И ЕГО ЭВОЛЮЦИЯ

© 2018 г. Н. Г. Любимцева*, Н. С. Бортников, С. Е. Борисовский, В. Ю. Прокофьев, О. В. Викентьева

Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН

119017, Москва, Старомонетный пер., 35

**E-mail: luy-natalia@yandex.ru*

Поступила в редакцию 25.04.2017 г.

Изучены минеральные ассоциации, условия нахождения и химический состав сосуществующих блеклой руды и сфалерита золоторудного месторождения Дарасун. Выделено 3 генерации блеклой руды и 3 генерации сфалерита. Определено, что содержание FeS в сфалерите, сосуществующем с блеклой рудой, изменялось от 0.8 до 9.4 мол.%. Впервые на месторождении выявлено существование полной изоморфной серии между Fe-тетраэдритом – Zn-тетраэдритом – Fe-теннантитом – Zn-теннантитом, проявившееся в изменении соотношений Sb/(Sb + As) от 0 до 0.97 и Fe/(Fe + Zn) от 0.07 до 1.00, с преобладанием отрицательной взаимосвязи между Sb/(Sb + As) и Fe/(Fe + Zn). Обнаружены последовательная, осцилляторная и комбинированная последовательно-осцилляторная ростовые зональности и неоднородность агрегатов блеклой руды. Установлено, что от ранней генерации блеклой руды к поздней происходило обогащение мышьяком по сравнению с сурьмой и Zn-тетраэдрит сменялся Fe- и Zn-теннантитом; в зональных зернах блеклой руды и в структурах обрастания Zn-тетраэдрит сменяется Fe-теннантитом; отложение сфалерита происходило на фоне снижения температуры и фугитивности серы. Изменение состава блеклых руд объясняется эволюцией температуры, соленостью флюида и условиями миграции металлов.

Ключевые слова: блеклая руда, сфалерит, минеральные ассоциации, химический состав, эволюция флюида, месторождение Дарасун.

DOI: 10.7868/S0016777018020016

ВВЕДЕНИЕ

Блеклые руды $(\text{Cu, Ag})_{10}(\text{Fe, Zn, Mn, Cd, Hg})_2(\text{Sb, As, Bi, Te})_4(\text{S, Se})_{13}$, или $(\text{Cu, Ag})_6^{TRG}[(\text{Cu, Ag})_{2/3}(\text{Fe, Zn})_{1/3}]_6^{\text{TET}}(\text{Sb, As, Bi, Te})_4^{\text{SM}}(\text{S, Se})_{13}$, – кристаллохимическая формула, отражающая существование в структуре минерала трех различных позиций, занимаемых металлами и полуметаллами (Johnson *et al.*, 1986), и сфалерит, $(\text{Zn, Fe, Cd, Mn})\text{S}$, – это многокомпонентные природные твердые растворы, которые встречаются во многих гидротермальных месторождениях. В одних они являются главными минералами-концентраторами полезных компонентов: цинка, индия, германия в сфалерите, и серебра – в блеклых рудах. В других эти минералы встречены в подчиненных количествах, но ассоциируют

с главными промышленными минералами, например, с самородным золотом в золоторудных месторождениях. Химический состав этих минералов значительно изменяется в отдельных зернах и на различных месторождениях, отражая тем самым эволюцию физико-химических условий отложения минералов и состава флюидов при их образовании (Сахарова, 1966_{1,2}; Мозгова, Цепин, 1983; Hackbarth, Petersen, 1984; Спиридонов, 1987; Прокофьев и др., 1988; Гамянин и др., 2008; Loucks, Petersen, 1988; Lynch, 1989; Seal *et al.*, 1990; Krismer *et al.*, 2011; Krismer, Tropper, 2013; George *et al.*, 2017; Sack, 2017).

Сфалерит – минерал, который наиболее часто используется для реконструкции условий рудоотложения. Содержание железа в сфалерите в равновесии с сульфидами железа зависит от давления (Barton, Toulmin, 1966) и может служить геобарометром (Scott, 1973; Scott, Barnes, 1971). Оно также

определяется температурой и фугитивностью серы (Barton, Toulmin, 1966) и поэтому является индикатором режима серы, кислорода и рН флюидов (Бортников, Евстигнеева, 2003; Добровольская и др., 1991; Barton *et al.*, 1977).

Попытки использовать особенности химического состава блеклых руд в качестве индикатора условий их образования предпринимались неоднократно (Сахарова, 1966; Wu and Petersen, 1977; Mishra, Mookherjee, 1986; Гамянин, Бортников, 1989; Hackbarth, Petersen, 1984; Спиридонов, 1987; и др.). Как правило, они носили качественный характер.

Экспериментальные и термодинамические исследования (Sack, 2017; Seal *et al.*, 1990) дали возможность количественных оценок температур и физико-химических условий образования природной блеклой руды. Однако таких работ пока мало (O'Leary, Sack, 1987; Прокофьев и др., 1988; Sack *et al.* 2005; Sack, Lichtner, 2009; Krismer *et al.*, 2011; Krismer, Tropper, 2013).

Оба минерала считаются «упорными», т.е. сохраняющими свои составы и свойства, отражающие первоначальные условия кристаллизации даже при наложении последующих процессов (Barton *et al.*, 1963; Bortnikov *et al.*, 1995; Skinner *et al.*, 1972), что делает эту пару минералов крайне привлекательной для оценки условий кристаллизации. Нами были изучены условия нахождения и срастания сфалерита и блеклой руды в жилах месторождения, неоднородность и зональность зерен этих минералов, их химический состав, распределение Fe и Zn между существующими зернами, также были рассчитаны температуры, фугитивности серы, давления при их кристаллизации и исследованы флюидные включения в сфалерите. Цель заключалась в выяснении особенностей изменения химизма минералов и условий их отложения на месторождении Дарасун. Эти результаты будут представлены в этой и серии последующих статей.

КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Месторождение Дарасун, известное с конца XIX века, расположено в 260 км к северо-востоку от г. Чита в Восточном Забайкалье (52°22' с.ш. и 115°30' в.д.). Оно локализовано в ~70 км юго-западнее Монголо-Охотской сатуры (фиг. 1), образовавшейся при коллизии Монгольского и Сибирского континентов в конце мезозойской эры (Zorin *et al.*, 2001; Prokofiev *et al.*, 2010). Месторождение залегает в блоке магматических пород палеозойского возраста на пересечении глубинных разломов северо-восточного и северо-западного простираний (Фогельман, 1965; Prokofiev *et al.*, 2010). Со времени

открытия в 1861 г. из него добыто 118 тонн золота из подземных выработок и 40 тонн из россыпей, а на балансе рудника числится около 100 тонн Au (Беневольский, 2002). Его геологическое строение, минералогия и генезис неоднократно описывались (Сахарова, 1968; Тимофеевский, 1972; Чернышев и др., 2014; Prokofiev *et al.*, 2010 и др.), поэтому ниже даны краткие сведения о них.

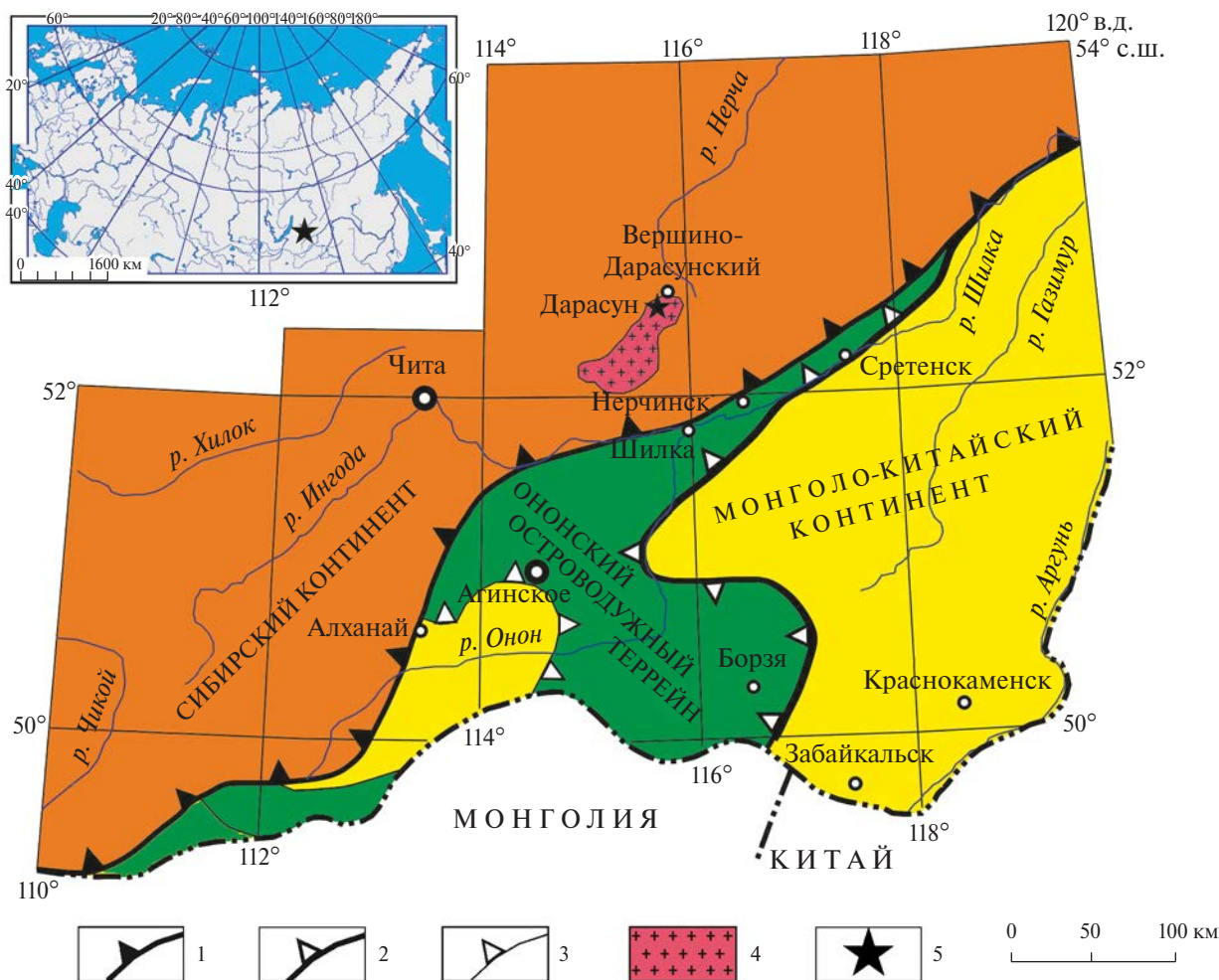
Месторождение представляет собой серию (более 200) протяженных крутопадающих золоторудных кварцевых жил и минерализованных зон (фиг. 2). Они залегают вокруг субвулканического штока в метаморфизованных габброидных породах и измененных породах в эндоконтакте гранодиоритовой интрузии. Этот шток сложен гранодиорит-порфирами амуджиканского комплекса (J₂–K₁) и трубообразными телами взрывных брекчий, содержащих обломки серицитизированных гранодиорит-порфиров, сцементированных минеральными агрегатами, сходными с ранними минеральными агрегатами во многих рудных жилах. Вокруг рудных жил развиваются оторочки лиственитов¹ по породам основного состава (габброидам) и березитов² по породам среднего и кислого состава (гранитоидам). Выявлена концентрическая минеральная и геохимическая зональность – вблизи штока распространены слабо золотоносные минеральные ассоциации: кварц-турмалиновая и кварц-пиритовая, которые сменяются пирит-арсенопиритовыми агрегатами, а по периферии располагаются галенит-сфалеритовая, тетраэдрит-халькопиритовая и сульфоантимонитовая минерализации (Тимофеевский, 1972) – которая подчеркивается снижением температур гомогенизации первичных флюидных включений в раннем кварце из жил (Ляхов, 1975).

Минеральный состав жил сложный, обнаружено более 100 минералов (Тимофеевский, 1972). Руды месторождения обогащены сульфидами (последние составляют до 40–60% жил). Пирит, арсенопирит, халькопирит, сфалерит, галенит, и пирротин преобладают. Антимонит и висмутин встречаются реже. Доминирующие сульфосоли – блеклая руда и бурнонит, в меньшем количестве встречаются сульфоантимониты свинца: цинкениит, буланжерит, джемсонит и др., сульфовисмутиты свинца: галеновисмутит, козалиит, лиллианит, теллуриды Pb, Bi, Ag, Au (алтаит, цумоит, теллуrowисмутит, гессит, петцит, раклиджит³ и др.) и сульфотеллуриды (тетрадимит, жозеит А, жозеит

¹ Лиственит – горная порода, состоящая из карбонатов, кварца, слюды (серицита, мусковита или фуксита) и пирита.

² Березит – горная порода, состоящая из кварца, серицита (мусковита), карбоната (ряда доломит-анкерит).

³ Раклиджит впервые был установлен Н.Г. Любимцевой и др. (2013)



Фиг. 1. Схема размещения золоторудного месторождения Дарасун (Восточное Забайкалье) [по данным Zogin *et al.*, 2001, с изменениями].

Монголо-Охотская сutura: 1 – основная ветвь сутуры; 2 – Ононская ветвь сутуры; 3 – фрагменты Ононского надвига, ограничивающие эрозионные окна; 4 – массивы PZ-MZ гранитов и гранодиоритов, к которым приурочено месторождение Дарасун; 5 – месторождение Дарасун.

В). Кварц – преобладающий нерудный минерал. Карбонаты, турмалин, серицит и хлорит встречаются реже.

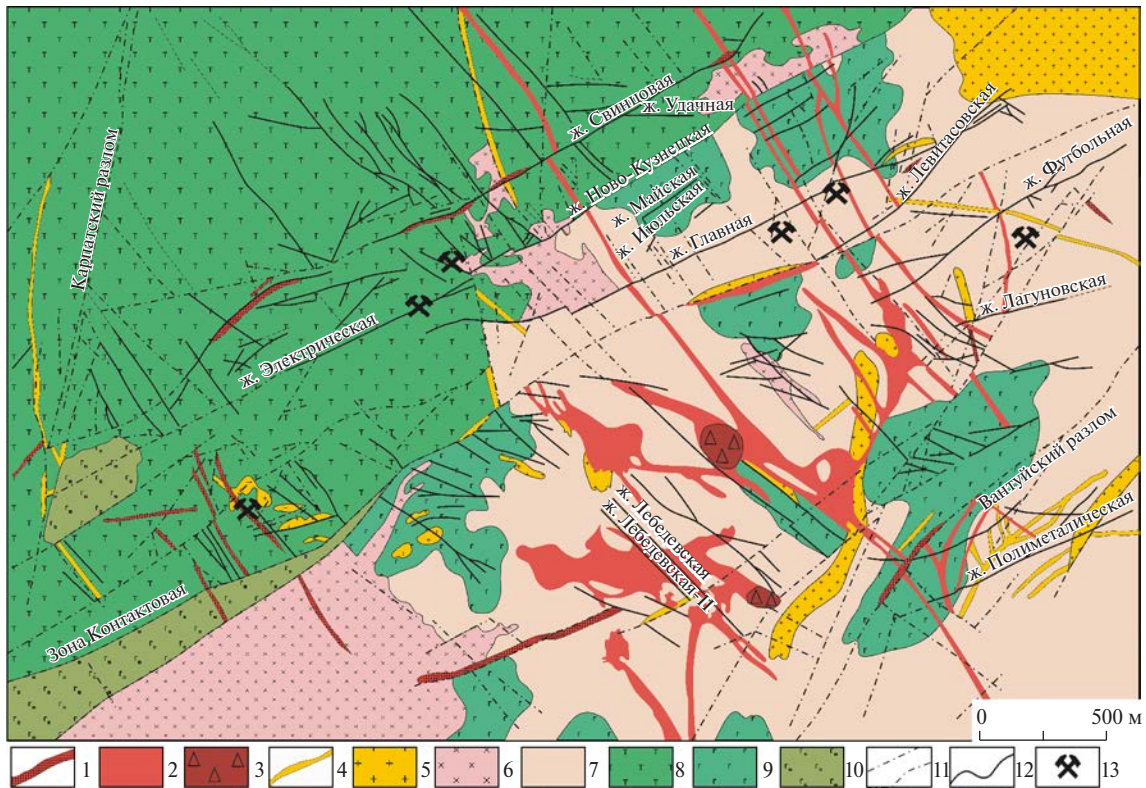
В жилах широко проявлены брекчиевые, полосчатые, кокардовые, реже крустификационные, друзовые и колломорфные текстуры, текстуры пересечения и структуры замещения, что указывает на неоднократное внутриминерализационное дробление минеральных агрегатов, повторное раскрытие трещин и отложение минеральных агрегатов в полостях. Следовательно, процесс рудообразования был многостадийным. Выделено три стадии минералообразования (Сахарова, 1972). В раннюю стадию отложились кварц, молибденит, турмалин, пирит, сидерит. В следующую (продуктивную) стадию кристаллизовались кварц, арсенопирит, пирротин, ангидрит, барит, халькопирит, самородное золото, пирит, сфалерит, галенит, антимонит, карбонаты доломит-анкеритовой

серии, сульфосоли, сульфотеллуриды и теллуриды, сульфоантимониты свинца, антимонит и кальцит. В позднюю кварц-карбонатную стадию отложились кварц, халцедон, кальцит, гетит, флюорит, марказит, реальгар, палыгорскит и гипс.

ОБРАЗЦЫ И АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Образцы для исследования были отобраны из различных жил с разных глубин. При их изучении использовались следующие методы: оптическая микроскопия (80 образцов), сканирующая электронная микроскопия (4 образца), рентгеноспектральный микроанализ (9 образцов) и термометрическое изучение флюидных включений в сфалерите (2 образца).

Оптическая микроскопия. Исследовано 80 полированных шлифов, в 13 из которых была



Фиг. 2. Геологическая схема месторождения Дарасун (Восточное Забайкалье) [по материалам Дарасунской ГРЭ и Прокофьев и др., 2010, с изменениями].

1 – 3 амуджиканский комплекс (J_2 – K_1): 1 – дайки фельзитов, фельзит-порфиров, кварцевых порфиров, 2 – дарасунская каркасная интрузия (гранодиорит-порфиры, гранит-порфиры, кварцевые диоритовые порфиры, диоритовые порфиры), 3 – эксплозивные брекчии; 4 – дайки меланократовых пород (PZ_3): лампрофиры, диабазы, микрогаббро, габбро-порфиры; 5 – олекминский комплекс (PZ_3): биотитовые и лейкократовые граниты, сиениты, граносиениты, кварцевые сиениты; 6, 7 – крестовский комплекс (PZ_2): 6 – диориты, кварцевые диориты; 7 – биотит-рогообманковые гранодиориты; 8–10 – кручининский комплекс (PZ_1): 8 – гранитизированное и амфиболитизированное габбро, 9 – габбро, габбро-диориты, 10 – оливиновое габбро, пироксениты, троктолиты; 11 – тектонические нарушения; 12 – рудные жилы; 13 – шахты. На схеме подписаны крупные жилы и те, из которых были отобраны для изучения образцы блеклой руды и сфалерита.

обнаружена блеклая руда, в 6 из них блеклая руда ассоциировала со сфалеритом.

Исследование химического состава минералов проведено с помощью рентгеноспектрального микроанализа и сканирующей электронной микроскопии с энерго-дисперсионным анализом.

Рентгеноспектральный микроанализ (РСМА). Анализы минералов выполнены в лаборатории анализа минерального вещества ИГЕМ РАН (Центр коллективного пользования «ИГЕМ-Аналитика») на электронно-зондовом микроанализаторе JEOL JXA-8200, оснащённом пятью волновыми спектрометрами. Условия проведения анализов описаны в примечании к таблице 1.

Сканирующая электронная микроскопия с энерго-дисперсионным спектрометром (СЭМ-ЭДС). Анализы минералов проведены в лаборатории кристаллохимии минералов ИГЕМ РАН (аналитик Л.О. Магазина) с помощью энерго-дисперсионного спектрометра Oxford-INCA-450 (Великобритания),

которым оснащен сканирующий цифровой электронный микроскоп JSM-5610LV (Япония). СЭМ-ЭДС позволил исследовать однородность зерен с помощью картин распределения элементов, полученных в рентгеновских лучах, отображающих контраст изображения в зависимости от среднего атомного номера содержащихся в минерале элементов.

Количественные анализы выполнены с использованием пользовательских эталонов с калибровкой по кобальту при ускоряющем напряжении 25 kV и угле отбора излучения – 30°. Использовались следующие аналитические линии: $L\alpha$ для Ag, Sb, Cd, Se, Te, Pb, Bi; $K\alpha$ для Cu, Zn, Fe, S, As, Mn; $M\alpha$ для Hg.

Анализы с суммами (100 ± 2) мас.% использованы при описании химического состава минералов, включая обсуждение особенностей изоморфных замещений, тогда как анализы с суммами более 102 мас.% или менее 98 мас.% принимались во

внимание для качественной оценки общих изменений химического состава минералов.

УСЛОВИЯ НАХОЖДЕНИЯ И СРАСТАНИЯ СФАЛЕРИТА И БЛЕКЛОЙ РУДЫ

Сфалерит и блеклая руда встречаются в массивных галенит-сфалеритовых и блеклорудно-халькопиритовых агрегатах, в которых также обнаружены пирит, арсенопирит, кварц, самородное золото, цумоит, самородный висмут и другие минералы висмута: кобеллит и гиессенит (?).

Блеклая руда широко распространена, но не образует больших скоплений. Чаще всего она встречается в ассоциации с халькопиритом. Сфалерит преимущественно слагает агрегаты с галенитом, где он тесно сростается с блеклой рудой и реже халькопиритом. Агрегаты из блеклой руды, сфалерита, галенита и халькопирита выполняют интерстиции между кварцем, пиритом-I и арсенопиритом-I, замещая и корродируя их (фиг. 3а, г, д, 4а).

Изучение взаимоотношений минералов под оптическим микроскопом, с помощью сканирующего электронного микроскопа и рентгеноспектрального микроанализатора, позволило нам выделить 3 генерации блеклой руды и 3 генерации сфалерита. Генерации блеклой руды и сфалерита выделялись относительно их взаимоотношений с халькопиритом: халькопирит в виде секущих прожилков замещает блеклую руду-I и сфалерит-I, границы его агрегатов и зерен с блеклой рудой-II и сфалеритом-II ровные, без коррозионных взаимоотношений, и, наконец, он замещается блеклой рудой-III с образованием пирита-III и сфалеритом-III в виде «звездчатых» кристаллов.

Блеклая руда I генерации совместно со сфалеритом-I и галенитом-I образует минеральные агрегаты, которые выполняют пространства между зерен кварца (фиг. 4а), крупнозернистого пирита-I и арсенопирита-I. Последние корродированы или раздроблены: в этом случае галенит-I, сфалерит-I и блеклая руда-I выполняют трещины, что указывает на более позднее их отложение. В блеклой руде-I встречаются единичные идиоморфные зерна пирита-II и арсенопирита-II. Границы зерен этих минералов ровные, без признаков замещения, что позволяет предполагать одновременное (возможно, в условиях равновесия) отложение этих минералов. Блеклая руда-I замещается халькопиритом с сохранением реликтов в нем (фиг. 3г) и сечется тончайшими прожилками халькопирита и сфалерита-II (фиг. 4б, в), что свидетельствует о более поздней кристаллизации последних. Также были встречены агрегаты блеклой руды-I и галенита-I,

образующие графические структуры сростания, на которые нарастает самородный висмут (фиг. 5а).

Обнаружены зерна блеклой руды I генерации, которые на картинах, полученных в обратно-рассеянных электронах, различаются по цвету и составу. Они сложены Zn-тетраэдритом и Zn-теннантитом. Более поздний Zn-теннантит залечивает трещины в виде прожилков в Zn-тетраэдрите. Обе разновидности блеклой руды-I пересекаются прожилками халькопирита (фиг. 6а). Также был обнаружен другой тип неоднородного строения блеклой руды-I, напоминающий осцилляторную зональность: внешняя зона блеклой руды-I содержит висмут (фиг. 5б).

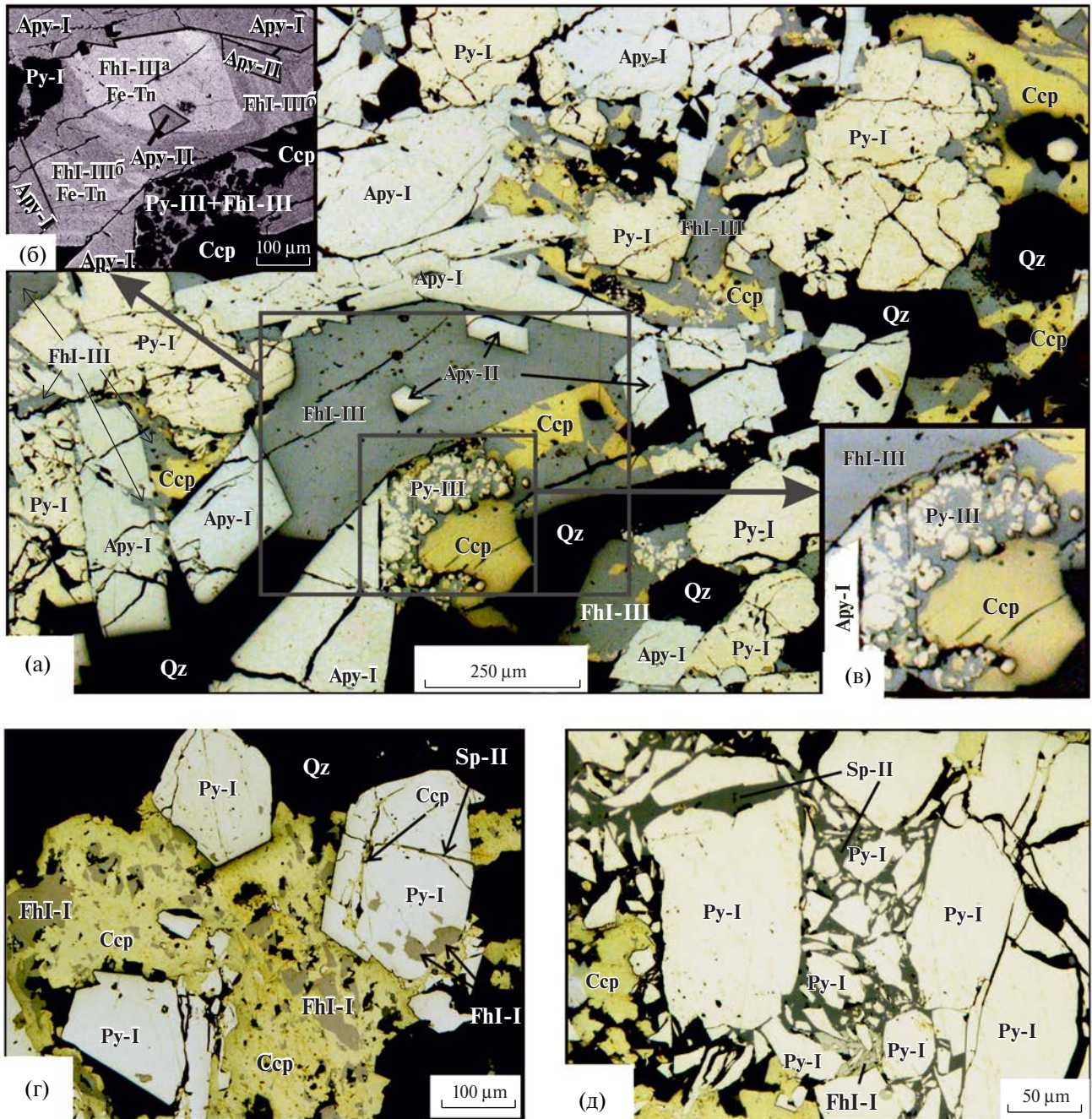
Эти данные свидетельствуют об эволюции состава флюида при кристаллизации одного зерна блеклой руды: происходит изменение в нем соотношения полуметаллов.

Кроме того, были выявлены скопления однородной блеклой руды-I и агрегатов блеклых руд, сложенных зернами, различающимися по цвету и химическому составу. Эти агрегаты приурочены к контакту блеклой руды-I со сфалеритом-I и галенитом-I. Обнаружены мелкозернистые агрегаты, состоящие из блеклых руд различного цвета (а следовательно, и состава), на изображениях в обратно-рассеянных электронах, содержащие реликты блеклой руды-I и реже сфалерита-I. Это указывает на то, что ранее отложившаяся блеклая руда-I оказалась неустойчивой. Она подверглась разложению или растворению и переотложению с образованием агрегатов блеклых руд иного, чем блеклая руда-I, состава. Следовательно, произошли локальные изменения условий отложения минералов.

Блеклая руда-II встречена в тесных сростаниях с халькопиритом. Границы ее зерен с халькопиритом ровные (фиг. 4г), что предполагает одновременное отложение этих минералов. Блеклая руда-II, так же как и блеклая руда-I, содержит включения идиоморфных зерен пирита-II и арсенопирита-II (фиг. 4г). Блеклая руда-II и халькопирит замещают ранее отложившиеся сфалерит-I и блеклую руду-I, а также пирит-I и арсенопирит-I.

На изображениях в обратно-рассеянных электронах наблюдалось неоднородное зерно блеклой руды II генерации, состоящее из Zn-тетраэдрита и Fe-теннантита (фиг. 6б). Обе эти разновидности имеют ровные границы между собой, а также с халькопиритом и самородным золотом, что говорит об изменении состава блеклой руды в процессе ее отложения из-за эволюции состава флюида.

Блеклая руда III генерации чаще всего слагает тонкие прожилки и жилообразные обособления или неправильной формы выделения



Фиг. 3. Взаимоотношение блеклой руды и сфалерита с ранними минералами.

Здесь и далее обозначения минералов: Py – пирит, Аpy – арсенопирит, Fhl – блеклая руда: Td – тетраэдрит, Tn – теннантит, Sp – сфалерит, Gn – галенит, Ccp – халькопирит, Qz – кварц, Carb – карбонат. Для блеклой руды: римская цифра после названия минерала – генерация, буква – разновидность.

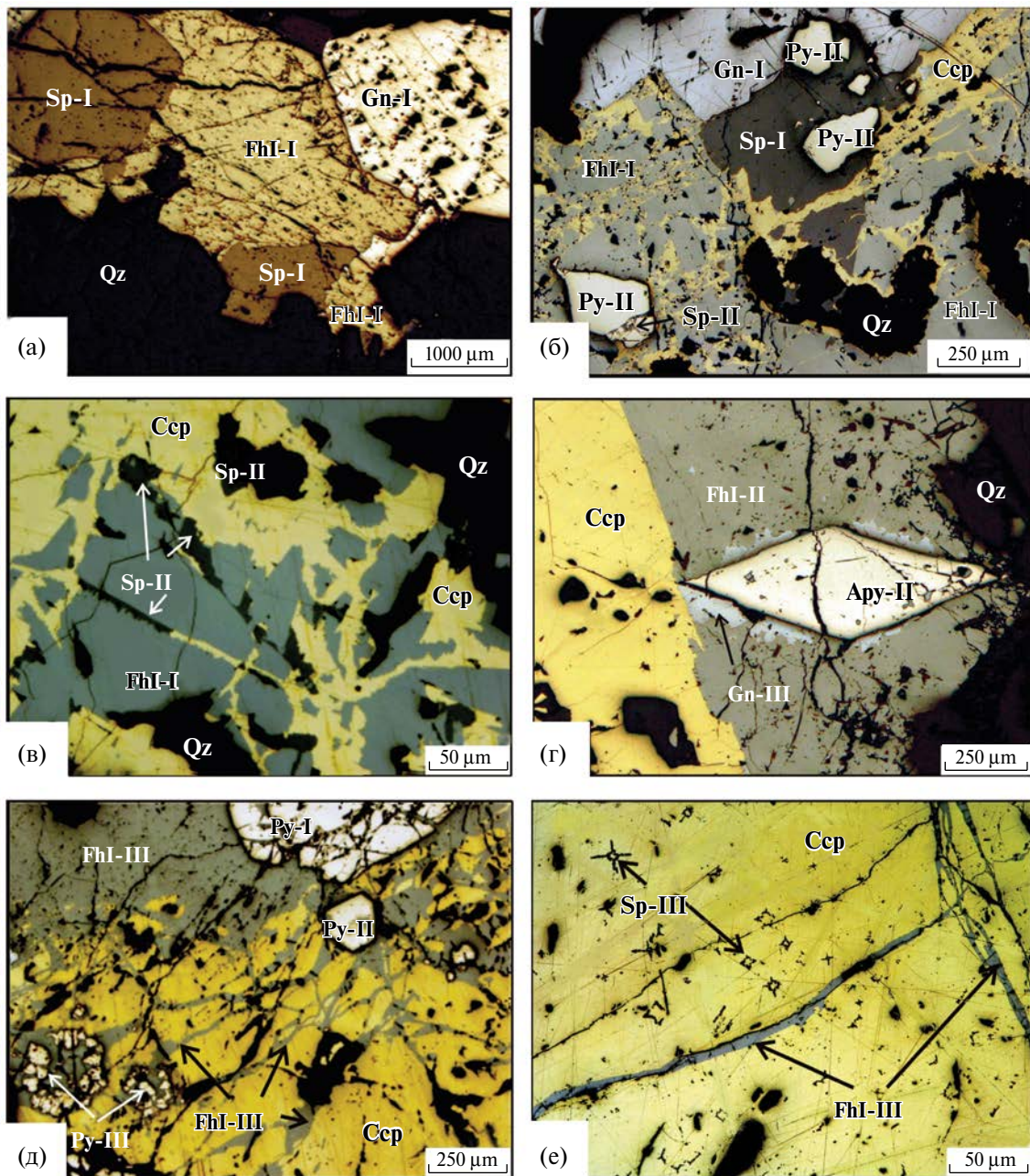
а – пирит-I и арсенопирит-I слагают крупнозернистые массивные агрегаты, которые слегка раздроблены и подвергнуты слабому замещению. Арсенопирит-I и часть зерен кварца характеризуются проявлением идиоморфизма по отношению к пириту-I. Блеклая руда-III и халькопирит заполняют интерстиции между пиритом-I и арсенопиритом-I. Блеклая руда-III корродирует зерна пирита-I, замещает и сечет прожилками пирит-I и арсенопирит-I (обр.93/05).

б – фрагмент фиг. 3а. В интерстициях арсенопирита-I, пирита-I и кварца агрегат неоднородной блеклой руды-III: однородное ядро блеклой руды ($Sb/(Sb + As) = 0.31$; $Fe/(Fe + Zn) = 0.62$) окружено гетерогенной блеклой рудой более мышьяковистого и железистого состава ($Sb/(Sb + As) = 0.12-0.21$; $Fe/(Fe + Zn) = 0.77-0.83$). Блеклая руда-III содержит мелкозернистые идиоморфные включения арсенопирита-II.

в – фрагмент фиг. 3а. Блеклая руда-III замещает халькопирит, сохраняя его реликты, с образованием мелких изометричных кристаллов пирита-III.

г – интерстиции между зернами раннего пирита-I и кварца заполнены агрегатом блеклой руды-I и халькопирита. Пирит-I замещается блеклой рудой-I, трещины в нем залечены халькопиритом и сфалеритом-II. Блеклая руда-I замещается халькопиритом и сохраняется в нем в виде реликтов (обр. 208др84).

д – обломки раздробленного пирита-I цементируются сфалеритом-II, халькопиритом и блеклой рудой-I (обр. 208др84).



Фиг. 4. Взаимоотношение блеклой руды и сфалерита различных генераций с халькопиритом.

а – агрегат сфалерита-I, блеклой руды-I и галенита-I выполняет интерстиции в кварце, ровные границы между рудными минералами свидетельствуют об одновременной их кристаллизации (обр. 1144др86).

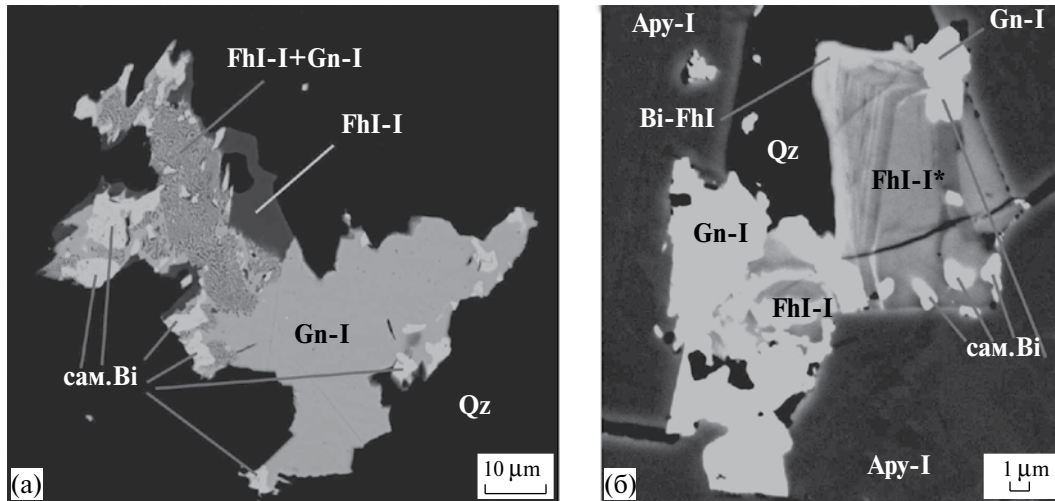
б – агрегат сфалерита-I, блеклой руды-I и галенита-I содержит слегка корродированные кристаллы пирита-II и пересекается сетью тонких прожилков халькопирита. В блеклой руде-I включение частично раздробленного пирита-II, трещины в котором выполняются сфалеритом-II и халькопиритом (обр. 208др84).

в – блеклая руда-I пересекается сфалерит-II-халькопиритовыми прожилками. В халькопирите сохраняются реликты незамещенной блеклой руды-I (обр. 1145др86).

г – агрегат блеклой руды-II и халькопирита с ровными границами между минералами. Блеклая руда-II содержит включение идиоморфного кристалла арсенопирита-II. На контакте между блеклой рудой-II и арсенопиритом-II развивается галенит-III.

д – прожилки блеклой руды-III пересекают халькопирит с образованием розеткообразных агрегатов мелкокристаллического пирита-III. Раздробленный кристалл пирита-I корродируется и цементируется блеклой рудой-III, которая содержит идиоморфный кристалл пирита-II (обр.20вд89).

е – халькопирит пересекается прожилками блеклой руды-III и замещается сфалеритом с образованием звездообразных скелетных выделений сфалерита-III, в центре которых сохраняются реликты халькопирита.



Фиг. 5. Взаимоотношение блеклой руды с поздней висмутовой минерализацией

а – в интерстициях кварца находится агрегат, состоящий из самородного висмута, галенита-I и блеклой руды-I. Кроме того имеется участок с графической мирмекитоподобной структурой срастания блеклой руды-I и галенита-I, указывающий на одновременную их кристаллизацию (обр.20вд89).

б – в интерстициях арсенопирита-I располагается агрегат из блеклой руды-I и галенита-I. Блеклая руда имеет неоднородное строение, напоминающее осцилляторную зональность: центральная часть сложена Zn-тетраэдритом с соотношениями $Sb/(Sb + As) = 0.76$; $Fe/(Fe + Zn) = 0.42$; внешняя зона представлена висмутовой блеклой рудой, содержащей 10.5 мас.% Bi, с соотношениями $Sb/(Sb + As + Bi) = 0.22$; $Fe/(Fe + Zn) = 0.52$ (табл.1, ан.7) (обр.20вд89).

в халькопирите, замещая последний (фиг. 4д, е, 6б, в). Иногда халькопирит полностью замещается блеклой рудой-III: в ней сохраняются реликты халькопирита и появляются кристаллы новообразованного пирита-III (фиг. 3в, 4д), который, по-видимому, отложился за счет высвободившегося из блеклой руды железа (Спиридонов и др., 2013). Это свидетельствует об одновременной кристаллизации блеклой руды-III и пирита-III. Пржилки блеклой руды-III обнаружены в блеклых рудах I и II генераций, где она пересекает зерна последних (фиг. 6б, г).

Блеклые руды II и III генераций, ассоциирующие с халькопиритом, часто образуют тесные срастания с самородным золотом (фиг. 6б, в) и теллуридами висмута.

На изображениях в обратно-рассеянных электронных видно, что блеклая руда-III, замещающая халькопирит, неоднородна. Она состоит из гомогенного ядра (отношения $Sb/(Sb + As) = 0.31$ и $Fe/(Fe + Zn) = 0.62$), на которое нарастает гетерогенный теннантит с более высокими содержаниями мышьяка и железа (отношения $Sb/(Sb + As) = 0.12-0.21$ и $Fe/(Fe + Zn) = 0.77-0.83$) (фиг. 3б).

Сфалерит-I вместе с галенитом-I и блеклой рудой-I образуют массивные агрегаты, которые выполняют интерстиции в кварце (фиг. 4а). Иногда эти агрегаты замещаются более поздним халькопиритом: рассекаются сетью тонких прожилков халькопирита (фиг. 4б), и по периферии зерен сфалерита-I развиваются эмульсионные включения

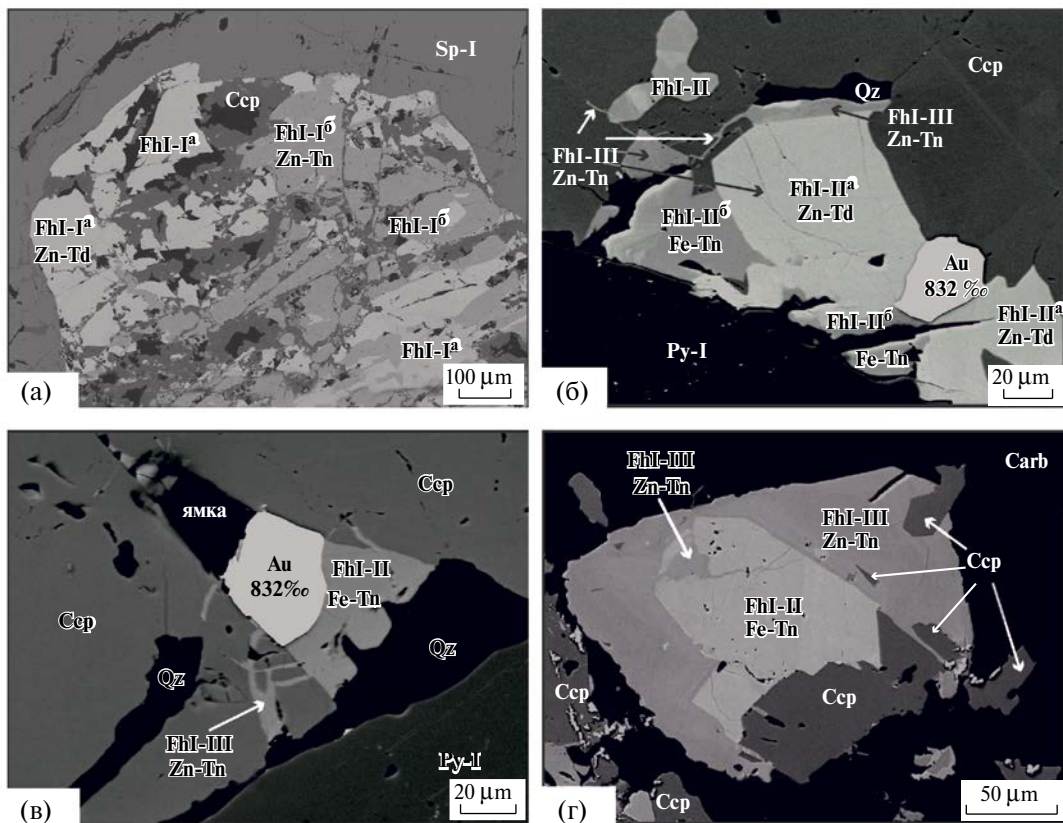
халькопирита, сопряженные с этими прожилками. Это указывает на то, что образование эмульсионных включений происходило при замещении сфалерита-I халькопиритом (Bortnikov *et al.*, 1991).

Сфалерит-II вместе с халькопиритом слагает прожилки, которые секут и замещают блеклую руду-I (фиг. 4в) и пирит-I (фиг. 3г, 4б). Сфалерит-II цементирует обломки пирита-I (фиг. 3д).

Сфалерит-III встречается в халькопирите в виде скелетных кристаллов («звездочек») различной формы: крестообразной, в виде «песочных часов», трехлучевой и более сложной формы (фиг. 4е). Разнообразные по форме включения сфалерита, встреченные в одном и том же зерне халькопирита, располагаются неравномерно: места эти включения обильны, но есть участки, не содержащие их. Вероятно, такие структуры возникли при замещении халькопирита сфалеритом (Бортников и др., 1990).

Таким образом, в изученных образцах на основании описанных взаимоотношений минералов были выделены три генерации блеклой руды и три генерации сфалерита, входящих в состав разных парагенетических минеральных ассоциаций.

Ранние блеклая руда-I и сфалерит-I объединены в одну парагенетическую ассоциацию с галенитом-I, мелкозернистыми пиритом-II и арсенопиритом-II, которые являются более поздними по отношению к кварцу, пириту-I и арсенопириту-I. Блеклая руда-I и сфалерит-I образуют аллотриоморфнозернистые срастания со взаимными



Фиг. 6. Взаимоотношения генераций блеклой руды различного состава между собой.

а – срастание сфалерита-I, блеклой руды-I и халькопирита. Блеклая руда-I представлена двумя составами: Zn-тетраэдритом (Zn-Td) и Zn-теннантитом (Zn-Tn). Более поздний Zn-теннантит залечивает по прожилкам Zn-тетраэдрит. Оба состава блеклой руды-I рассекаются прожилками халькопирита (обр. 208др84).

б – блеклая руда-II и III, кварц и самородное золото выполняют интерстиции между пиритом-I и халькопиритом. Блеклая руда-II имеет ровные границы с халькопиритом и неоднородна по своему составу. Zn-тетраэдрит (Zn-Td) и Fe-теннантит (Fe-Tn) имеют взаимные границы между собой, а также с самородным золотом, что говорит об эволюции состава блеклой руды в процессе ее отложения. Блеклая руда-III (Zn-Tn) развивается по блеклой руде-II, а также образует в ней и в халькопирите тончайшие секущие прожилки (обр. 1146др86).

в – в халькопирите включения самородного золота и блеклой руды-II с ровными границами. Кварц образует заливы в блеклой руде-II, выполняет межзерновое пространство между пиритом-I и халькопиритом и сопряжен с прожилками блеклой руды-III (обр.1146др86).

г – в карбонате блеклорудно-халькопиритовое включение. Блеклая руда-II имеет взаимные границы с халькопиритом, что указывает на близкое время кристаллизации. Блеклая руда-III окаймляет срастание халькопирита и блеклой руды-II, образуя в последней бухтообразные заливы (обр. 1146др86).

границами между зернами в кварце. Отсутствие структур замещения, ровные границы между зернами блеклой руды-I и сфалерита-I, включения сфалерита в блеклой руде, позволяют сделать вывод об одновременной кристаллизации минералов в равновесных условиях друг с другом, а также с пиритом-II и арсенопиритом-II. Следовательно, содержание железа в сфалерите-I может отражать режим серы при отложении этой минеральной ассоциации (Barton, Toulmin, 1966).

Блеклая руда-II и сфалерит-II отнесены к одной парагенетической минеральной ассоциации с халькопиритом, которая, судя по развитию прожилков халькопирита, секущих блеклую руду-I и сфалерит-I, является более поздней.

Следующая по времени отложения минеральная парагенетическая ассоциация с участием блеклой руды-III, включает в себя кольцевые скопления мелких зерен пирита-III, «звездочки» сфалерита-III, галенит-II, самородное золото и теллуриды висмута.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ МИНЕРАЛОВ

Рентгеноспектральный микроанализ и энерго-дисперсионный спектрометрический анализ выявили значительные изменения химических составов блеклой руды и сфалерита на месторождении Дарасун в целом, а также в отдельных образцах и зернах.

БЛЕКЛАЯ РУДА

Общая характеристика химического состава

Содержание главных компонентов блеклой руды изменяется значительно, а именно (в мас.%): Cu 34.63–45.27; Ag н.п.о.⁴ – 4.03; Zn н.п.о. – 8.40; Fe 0.49–8.65; Sb н.п.о. – 28.99; As 0.53–20.73; Bi н.п.о. – 2.96 и S 23.99–28.94; ее формульные коэффициенты меняются следующим образом (арфу)⁵: Cu 9.08–10.50; Ag 0–0.62; Zn 0–1.93; Fe 0.13–2.28; Pb 0–0.25; Hg 0–0.05; Cd 0–0.09; As 0.12–4.05; Sb 0–3.96; Te 0–0.30; Bi 0–0.21; S 12.38–13.33; Se 0–0.04; $\Sigma(\text{Cu}+\text{Ag})$ 9.41–10.56; $\Sigma(\text{Fe}+\text{Zn}+\text{Pb}+\text{Hg}+\text{Cd})$ 1.76–2.63; $\Sigma(\text{As}+\text{Sb}+\text{Te}+\text{Bi})$ 3.42–4.41; $\Sigma(\text{S}+\text{Se})$ 12.38–13.33 ($n = 458$). Анализы, характеризующие крайние концентрации химических элементов в блеклой руде, а также максимальные и минимальные количества атомов в формуле, приведены в табл. 1. Таким образом, блеклая руда на месторождении Дарасун содержит низкие концентрации серебра (до 4.03 мас.%). Отличительная особенность – обнаружение в нескольких зернах висмута (обычно ниже 3.00 мас.%). Исключение составляет одно из зерен (его состав не рассматривается при описании вариаций главных компонентов) в образце 20вд89 (шахта Восточная, горизонт 646 м, жила Лагуновская). Это зональное зерно, центральная часть которого состоит из тетраэдрита (с отношением $\text{Sb}/(\text{Sb} + \text{As}) = 0.76$ и $\text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Zn}) = 0.42$), окруженного каймой, проявляющей тонкую осцилляционную зональность (фиг. 5б). Самая внешняя зона (или совокупность нескольких тонких зон) содержит максимальное количество висмута – 10.53 мас.%. Это первая находка на месторождении блеклой руды со столь высоким содержанием этого полуметалла. Оно ниже 18.3 и 18.6 мас.% Bi – максимальных значений, установленных соответственно в месторождениях Тары-Экан, Таджикистан (Лурье и др., 1971) и Цинновец, Чехия (Novák *et al.*, 1991). Количество атомов в формуле достигает (0.80 арфу), что ниже 1.69 атомов Bi в формуле, выявленных ранее в 214 анализах (Breskovska, Tarkian, 1994), но идентичное растворимости в синтетическом теннантит-тетраэдрите, полученном при 350 °C (Klunder *et al.*, 2003).

Концентрации других, обычных для блеклых руд, изоморфных элементов очень низкие, а именно (в мас.%): Hg до 0.57, Cd до 0.58, Te до 0.75 и Se до 0.23.

⁴ Н.п.о. – ниже предела обнаружения (2σ). Значения п.о. для элементов-примесей указаны в примечании к табл. 1.
⁵ Арфу – количество атомов в формуле (формульные коэффициенты) блеклой руды, рассчитанные на 29 атомов в формуле.

Отметим обнаружение в блеклых рудах месторождения менее обычного металла Pb, содержание которого достигает 3.23 мас.% (до 0.25 арфу). Эта величина ниже 4.64 мас.% (0.37 арфу) в теннантите из месторождения Саркс Хоуп (Bishop *et al.*, 1977), но выше 0.92–1.93 мас.% Pb (~0.07–0.15 арфу) в тетраэдрите из месторождения Раджпура-Дариба (Basu *et al.*, 1981). В синтетическом тетраэдрите содержание Pb не превышает 0.4–0.5 атомов в формуле (Makovicky, Karup-Möller, 1994).

В результате РСМА и СЭМ-ЭДС анализов было установлено, что на месторождении Дарасун блеклая руда образует полный твердый раствор между теннантитом и тетраэдритом с непрерывным изоморфным замещением между железом и цинком. Тетраэдрит и его цинкистые разновидности существенно преобладают над теннантитом (фиг. 7). Для большинства анализов ($n = 443$) устанавливается отрицательная корреляция между отношениями $\text{Sb}/(\text{Sb} + \text{As})$ и $\text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Zn})$ ($r^6 = -0.66$).

Эволюция химического состава блеклой руды в пределах одной генерации

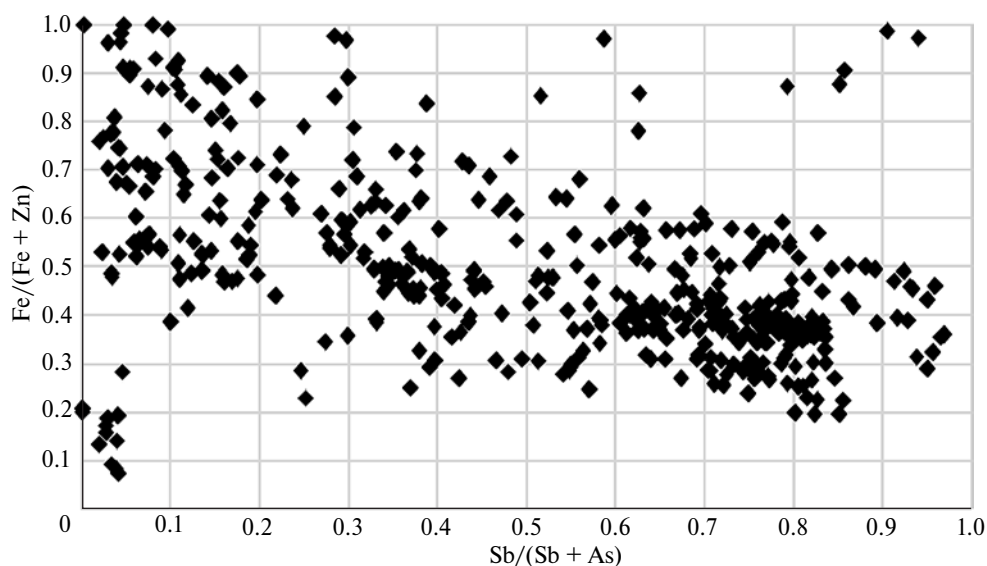
Химический состав отдельных зерен блеклой руды и среди мономинеральных агрегатов меняется вследствие их неоднородности, зональности, особенностей строения и структур срастания.

Неоднородность и зональность блеклой руды проявляется в значительном изменении состава одного зерна этого минерала или в срастании зерен, значительно различающихся по составу, кажущихся в оптическом микроскопе гомогенными (фиг. 8). Она только изредка наблюдалась в отраженном свете. Наиболее отчетливо она видна на изображениях, полученных в обратно-рассеянных электронах: чем светлее блеклая руда, тем больше она содержит Sb, и наоборот, чем темнее, тем больше в ней содержится As. Изучение в характеристических излучениях Sb, As, Fe и Zn РСМА и СЭМ-ЭДС показало, что наиболее часто неоднородность зерен и минеральных агрегатов блеклой руды обусловлена значительными колебаниями концентраций Sb и As, в меньшей степени содержаниями Fe и Zn. Изменение содержаний Sb и As сопровождается вариациями концентраций и других элементов: обычно положительная корреляция Sb с Zn и Ag, а As – с Fe.

Выявлены различные типы зональности и неоднородности отдельных зерен:

– с последовательным контрастным изменением состава зерен от центра к краю (ростовая последовательная зональность) (фиг. 8а);

⁶ r – коэффициент корреляции.



Фиг. 7. Вариации состава блеклой руды на месторождении Дарасун.

– с резкими неоднократно чередующимися зонами различного состава (ростовая осцилляторная зональность);

– с комбинированной ростовой последовательной-осцилляторной зональностью, когда внутри каждой последующей зоны неоднократно чередуются тонкие зоны контрастного состава (фиг. 8б);

– с пятнистой и мозаичной неоднородностями, вызванными незакономерными срастаниями мелких зерен блеклых руд или зернистых агрегатов с контрастными составами (фиг. 8в, г);

– с реакционными каймами агрегатов зерен или зон блеклых руд, различающихся составом, вокруг однородных агрегатов блеклой руды другого состава;

– с частичным обрастанием одного зерна блеклой руды другой блеклой рудой иного состава с признаками замещения раннего зерна (как правило, поздняя блеклая руда окаймляет часть зерна ранней блеклой руды) (фиг. 8а, б);

– с комбинациями различных типов зональности и неоднородности в одном зерне или агрегатах зерен блеклых руд.

Более подробно характер зональности, неоднородности, особенности изменений химических составов блеклых руд и их природа будут рассмотрены в отдельной статье. Здесь нами будут приведены сведения о ростовой последовательной зональности отдельных зерен и изменении составов разных генераций блеклых руд.

Ростовая последовательная зональность в зернах проявлена в образовании нескольких зон, состав которых направленно изменяется от центра зерна к его краю. Центральная часть этих зерен сложена блеклыми рудами, в которых сурьма преобладает

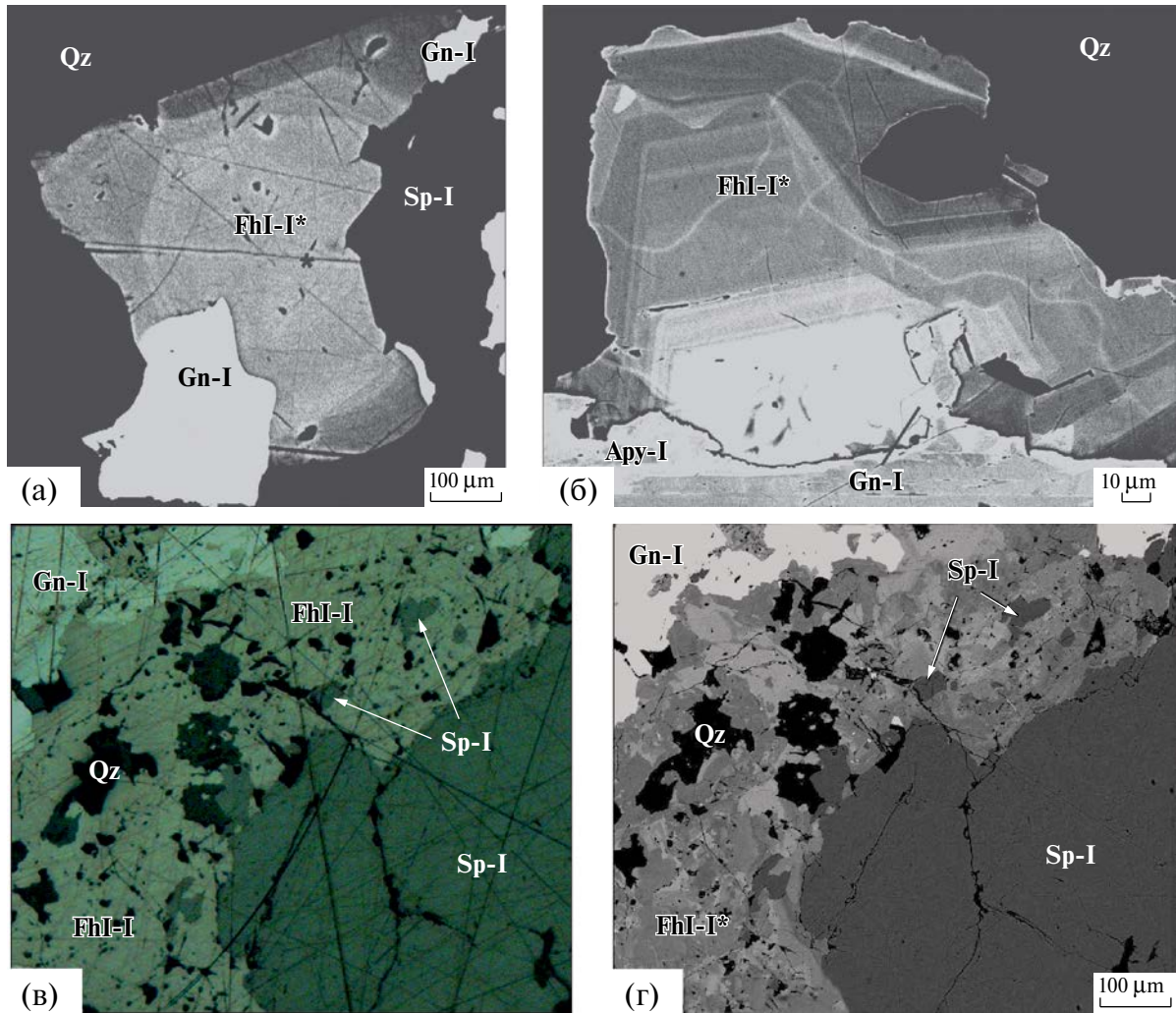
над мышьяком, а по мере удаления от ядра в последующих зонах содержание мышьяка увеличивается, а сурьмы снижается вплоть до преобладания в минерале теннантитового компонента. В одном из зональных зерен (фиг. 8а), сложенном тетраэдритом, отношение $Sb/(Sb + As)$ изменяется от 0.75 до 0.50 (фиг. 9а). Отметим, что соотношение $Fe/(Fe + Zn)$ в разных зонах этого зерна оказалось равным 0.30, т.е. сохраняется неизменным. В целом же в зернах с ростовой последовательной зональностью отношение $Sb/(Sb + As)$ изменялось от 0.75 до 0.25, т.е. в части из них в краевых зонах преобладал теннантитовый компонент. Тем не менее, среди зональных зерен преобладает тетраэдрит (в 20 из 23 анализов): в них выявлены наименьшие вариации соотношений как $Sb/(Sb + As)$, так соотношений $Fe/(Fe + Zn)$ в разных зонах. Соотношение $Fe/(Fe + Zn)$ от зоны к зоне изменяется от 0.20 до 0.40. Корреляция между соотношениями $Sb/(Sb + As)$ и $Fe/(Fe + Zn)$ в зональных зернах отсутствует ($r = 0.02$).

В некоторых зернах блеклой руды *ростовая последовательная зональность осложнена проявлением ростовой осцилляторной зональности* в каждой из зон (фиг. 8б). Количество осцилляций в них сильно различается, но среди таких срастаний есть зоны с 2–3 осцилляциями. Несмотря на чередование тончайших осцилляторных зон, различающихся по соотношению полуметаллов и двухвалентных металлов, в этих зернах очевидно последовательное понижение соотношения $Sb/(Sb + As)$ в направлении от центра к краю зерна. Такая комбинированная ростовая последовательно-осцилляторная зональность выявлена в зернах, состав которых соответствовал как промежуточной серии теннантит-тетраэдриту, так и теннантиту. В первом случае центральные части зерен сложены

23	Fe—Tn	—	43.18	0.08	7.89	—	3.18	18.31	—	26.95	99.59	105	Cu _{10,19} (Zn _{0,02} Fe _{2,12}) _{2,14} (Sb _{0,39} As _{3,67}) _{4,06} S _{12,61}	0.097	0.991
24	Fe—Tn	0.21	42.72	0.82	6.87	0.15	3.26	17.13	0.12	28.86	100.28	95	(Cu _{9,90} Ag _{0,03}) _{9,93} (Zn _{0,18} Fe _{1,81} Pb _{0,01}) _{2,01} (Sb _{0,39} As _{3,37} Bi _{0,01}) _{3,77} (S _{13,26} Se _{0,02}) _{13,29}	0.105	0.907
25	Zn—Tn	0.26	40.26	6.34	3.83	0.11	3.86	17.63	—	28.47	101.00	99	(Cu _{9,38} Ag _{0,04}) _{9,41} (Zn _{1,44} Fe _{1,02} Pb _{0,01} Cd _{0,02}) _{2,48} (Sb _{0,47} As _{3,48}) _{3,95} (S _{13,14} Se _{0,01}) _{13,15}	0.119	0.415
26	Zn—Td	—	40.71	4.29	3.35	—	15.18	8.49	1.77	24.24	98.03	107	Cu _{10,50} (Zn _{1,08} Fe _{0,98}) _{2,06} (Sb _{2,04} As _{1,86} Bi _{0,14}) _{4,04} S _{12,40}	0.524	0.478
27	Zn—Td	—	41.74	6.38	3.20	—	14.91	7.44	—	27.20	100.87	96	Cu _{10,12} (Zn _{1,50} Fe _{0,88}) _{2,39} (Sb _{1,89} As _{1,53}) _{3,42} S _{13,07}	0.552	0.370
28	Zn—Td	0.53	40.69	5.41	3.01	—	17.78	7.90	—	24.66	99.98	108	(Cu _{10,30} Ag _{0,08}) _{10,38} (Zn _{1,33} Fe _{0,87}) _{2,20} (Sb _{2,35} As _{1,70}) _{4,05} S _{12,38}	0.581	0.394
29	Fe—Td	1.60	40.56	1.13	5.87	—	17.84	6.55	—	25.16	98.71	101	(Cu _{10,32} Ag _{0,24}) _{10,56} (Zn _{0,28} Fe _{1,70}) _{1,98} (Sb _{2,37} As _{1,41}) _{3,78} S _{12,68}	0.626	0.859
30	Zn—Td	—	38.70	5.01	2.66	—	21.57	5.12	2.77	24.97	100.80	104	Cu _{9,97} (Zn _{1,25} Fe _{0,78}) _{2,03} (Sb _{2,90} As _{1,12} Bi _{0,22}) _{4,24} S _{12,75}	0.722	0.383
31	Zn—Td	0.71	37.55	5.17	2.31	0.38	21.47	4.69	0.09	26.18	98.67	95	(Cu _{9,64} Ag _{0,11}) _{9,75} (Zn _{1,29} Fe _{0,68} Pb _{0,03} Cd _{0,01}) _{2,01} (Sb _{2,88} As _{1,02} Bi _{0,01}) _{3,91} S _{13,33}	0.738	0.344
32	Zn—Td	0.99	37.75	4.23	2.56	—	24.43	5.14	—	25.27	100.37	103	(Cu _{9,73} Ag _{0,15}) _{9,88} (Zn _{1,06} Fe _{0,75}) _{1,81} (Sb _{3,29} As _{1,12}) _{4,41} S _{12,91}	0.745	0.415
33	Zn—Td	0.80	37.04	7.65	1.62	0.16	23.39	3.57	0.10	25.08	99.49	102	(Cu _{9,60} Ag _{0,12}) _{9,72} (Zn _{1,93} Fe _{0,48} Pb _{0,01} Cd _{0,01}) _{2,42} (Sb _{3,16} As _{0,79} Bi _{0,01}) _{3,96} (S _{12,89} Se _{0,01}) _{12,90}	0.801	0.198
34	Zn—Td	0.80	37.13	7.13	1.48	0.24	24.58	2.65	0.09	25.31	99.50	99	(Cu _{9,64} Ag _{0,12}) _{9,77} (Zn _{1,80} Fe _{0,44} Pb _{0,02}) _{2,26} (Sb _{3,33} As _{0,58} Bi _{0,01}) _{3,92} (S _{13,03} Se _{0,02}) _{13,05}	0.851	0.196
35	Zn—Td	3.78	34.63	4.24	3.03	0.16	27.33	1.20	0.06	25.32	99.80	97	(Cu _{9,13} Ag _{0,59}) _{9,72} (Zn _{1,09} Fe _{0,91} Pb _{0,01} Cd _{0,01}) _{2,02} (Sb _{3,76} As _{0,27}) _{4,03} S _{13,23}	0.933	0.456
36	Fe—Td	1.38	37.09	0.22	6.76	—	28.99	1.14	—	24.73	100.31	104	(Cu _{9,70} Ag _{0,21}) _{9,91} (Zn _{0,06} Fe _{2,01}) _{2,07} (Sb _{3,96} As _{0,25}) _{4,21} S _{12,82}	0.940	0.973
37	Zn—Td	1.69	37.32	5.85	2.39	—	26.27	0.74	0.67	24.14	99.11	103	(Cu _{9,91} Ag _{0,26}) _{10,18} (Zn _{1,51} Fe _{0,72}) _{2,23} (Sb _{3,64} As _{0,17} Bi _{0,05}) _{3,87} S _{12,71}	0.956	0.324
38	Zn—Td	2.09	36.69	5.50	2.59	—	26.35	0.59	0.77	24.04	98.63	102	(Cu _{9,81} Ag _{0,33}) _{10,14} (Zn _{1,43} Fe _{0,79}) _{2,22} (Sb _{3,68} As _{0,13} Bi _{0,06}) _{3,87} S _{12,74}	0.965	0.355

Примечание. Формулы, рассчитанные на 29 атомов для анализов с максимальными значениями элементно-примесей: 1 — (Cu_{9,08}Ag_{0,62})_{9,70}(Zn_{1,33}Fe_{0,84}Pb_{0,01})_{2,39}(Sb_{3,01}As_{3,94})_{3,95}S_{12,96}; 2 — (Cu_{9,85}Ag_{0,30})_{10,15}(Zn_{1,43}Fe_{0,81}Hg_{0,05}Cd_{0,01})_{2,29}(Sb_{3,71}As_{0,12}Bi_{0,06}Fe_{0,01})_{3,89}S_{12,63}; 3 — (Cu_{9,93}(Zn_{0,59}Fe_{1,42}Hg_{0,04}Cd_{0,01})_{2,06}(Sb_{0,12}As_{5,97})_{4,09}(S_{12,87}Se_{0,02})_{12,89}; 4 — Cu_{9,92}(Zn_{0,51}Fe_{1,88}Pb_{0,25})_{2,63}(Sb_{1,16}As_{2,63})_{3,79}S_{12,66}; 5 — (Cu_{9,82}Ag_{0,03})_{9,85}(Zn_{1,06}Fe_{1,04}Pb_{0,01}Cd_{0,03})_{2,13}(Sb_{1,31}As_{2,68}Bi_{0,01})_{4,00}(S_{13,00}Se_{0,02})_{13,01}; 6 — (Cu_{9,84}Ag_{0,11})_{9,94}(Zn_{0,87}Fe_{1,06}Cd_{0,09})_{2,01}(Sb_{3,24}As_{0,98})_{4,22}S_{12,82}; 7 — (Cu_{9,22}Ag_{0,15})_{9,38}(Zn_{1,10}Fe_{1,20}Pb_{0,01}Cd_{0,01})_{2,32}(Sb_{0,83}As_{2,20}Bi_{0,80})_{3,83}(S_{13,47}; 8 — Cu_{10,28}(Zn_{0,77}Fe_{1,37})_{2,14}(Sb_{0,84}As_{5,81}Bi_{0,22})_{3,87}S_{12,71}; 9 — Cu_{10,17}Fe_{2,04}(Sb_{0,31}As_{3,60}Fe_{0,09})_{4,00}S_{12,80}; 10 — (Cu_{9,97}Ag_{0,23})_{10,20}(Zn_{1,59}Fe_{0,65}Hg_{0,01}Cd_{0,02})_{2,27}(Sb_{3,63}As_{0,19}Bi_{0,05}Fe_{0,01})_{3,88}(S_{12,62}Se_{0,01})_{12,63}; 11 — Cu_{9,83}(Zn_{0,38}Fe_{1,42}Cd_{0,01})_{2,01}(Sb_{0,44}As_{3,61})_{4,06}(S_{13,04}Se_{0,04})_{13,08}.

Примечание. Для основных элементов анализы представлены по мере уменьшения сурьмянистости Sb/(Sb+As). «←» — ниже предела обнаружения (п.о. по критерию 2σ). П.о. для элементно-примесей (в мас. %): Ag — 0.04, Zn — 0.06, Fe — 0.04, Sb — 0.06, Bi — 0.05, Hg — 0.06, Cd — 0.09, Pb — 0.05, Te — 0.04, Se — 0.05. РСМА анализы: 1—3, 5, 7, 10—11, 15, 24—25, 31, 33—35, 37—38; СЭМ-ЭДС анализы: 4, 6, 8—9, 12—14, 16—23, 26—30, 32, 36. РСМА анализы проводились при усредненном напряжении 20 кВ, токе зонда на цилиндре Фарадея 20 нА, диаметре зонда 1 мкм. Время экспозиции при анализе основных элементов составляло 10—20 сек, элементно-примесей — 20—40 сек. Использовались следующие аналитические линии: Lα для Sb, Se, Ag, As, Te, Sn; Kα для Zn, S, Cu, Fe, Ni, Co, Mn; Mα для Hg, Bi, Pb; Lβ для Cd. Стандартами служили AgSbS₂ для Ag, HgS для Hg, ZnS для Zn и S (при анализе сфалерита), CuFeS₂ для Fe, CdS для Cd, PbS для Pb, Sb₂S₃ для Sb и S (при анализе блеклой руды), GaAs для As, CdSe для Se, Cu₂FeSnS₄ для Sn, и химически чистые элементы для Cu, Ni, Co, Bi, Te и Mn. Расчет поправок осуществлялся по методу ZAF с использованием программы фирмы JEOL.

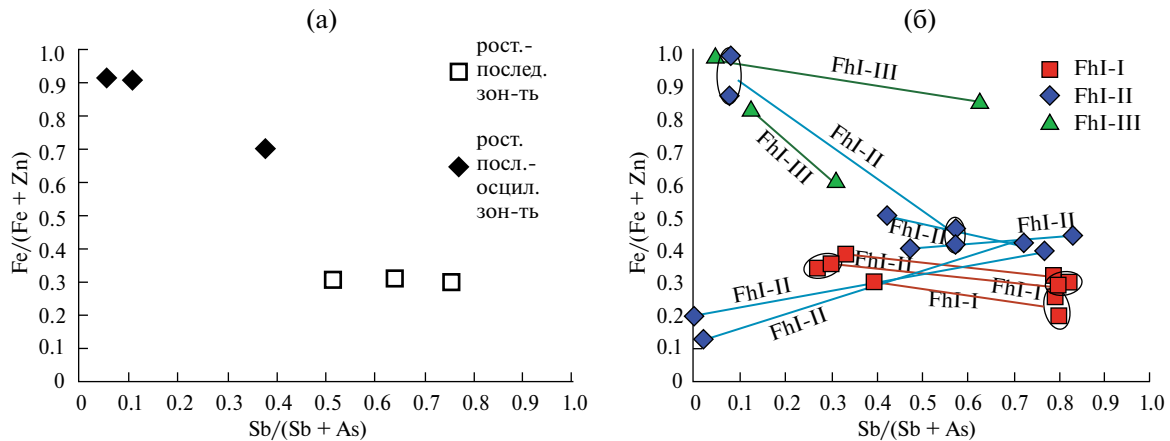


Фиг. 8. Агрегаты зональных и неоднородных блеклых руд, встреченные на золоторудном месторождении Дарасун. а – агрегат сфалерита-I, зональной блеклой руды-I и галенита-I. Блеклая руда (Zn-тетраэдрит) характеризуется зональным строением: явно видно 3 зоны, сменяющиеся от более светлой сурьмянистой ($Sb/(Sb + As) = 0.76$) в центре до темной, содержащей большее количество мышьяка ($Sb/(Sb + As) = 0.51$) на краю; железистость при этом в трех зонах почти не меняется – $Fe/(Fe + Zn) = 0.30$ (в центре) и 0.31 (по краю) (проанализировано 3 зоны FhI, обр. 1146др86). б – зональная блеклая руда-I нарастает на арсенипирит-I. Блеклая руда и арсенипирит содержат включения галенита-I. Зерно блеклой руды (Fe-теннантит) имеет ростовую последовательную зональность с элементами осцилляторной, характеризующейся наложением тонких светлых зон более сурьмянистого состава на широкие зоны ростовой зональности. Имеется тенденция к смене состава от центра к периферии: светлая зона ($Sb/(Sb + As) = 0.38$; $Fe/(Fe + Zn) = 0.70$) сменяется темной почти чисто мышьяковистой ($Sb/(Sb + As) = 0.05$; $Fe/(Fe + Zn) = 0.91$); с увеличением As увеличивается и содержание Fe в блеклой руде (проанализировано 3 зоны FhI, обр. 20вд89). в, г – агрегат неоднородной (пятнистой) блеклой руды-I и сфалерита-I в отраженном свете (в) и в обратно-рассеянных электронах (г). Состав в пределах агрегата блеклой руды меняется в широком диапазоне: от самого светлого зерна Zn-тетраэдрита до самого темного Fe-теннантита – $Sb/(Sb + As)$ от 0.70 до 0.04; $Fe/(Fe + Zn) = 0.37-0.68$, с различными промежуточными разновидностями (выполнено 14 анализов FhI, обр. 36-01).

тетраэдритом, а по мере приближения к их краю в них повышалось содержание теннантитового компонента. Оно менялось от тетраэдрита с соотношением $Sb/(Sb + As) \leq 0.8$ до теннантита с соотношением $Sb/(Sb + As) \geq 0.15$. При этом разница в величинах этого соотношения между соседними зонами существенна: $\Delta(Sb/(Sb + As))$ – от 0.10 до 0.35. Соотношение $Fe/(Fe + Zn)$ в них изменяется значительно, причем

возрастание этой величины сопровождается повышением теннантитовой компоненты в зоне (фиг. 9а).

Таким образом, ростовая последовательная и комбинированная ростовая последовательно-осцилляторная зональности зерен блеклых руд однозначно свидетельствуют о том, что первоначально из флюида, в котором из двухвалентных металлов преобладал цинк, отлагались блеклые руды,



Фиг. 9. Вариации состава гетерогенной блеклой руды на месторождении Дарасун: а – в зернах блеклой руды с последовательной и последовательно-осцилляторной ростовыми зональностями; б – в структурах частичного обрастания блеклых рудах I, II и III генераций.

обогащенные сурьмой, а в последующем из флюида, в котором преобладающим формально двухвалентным металлом было железо, кристаллизовались блеклые руды, обогащенные мышьяком.

Структуры частичного обрастания зерен отличаются от зерен с четко выраженной ростовой последовательной зональностью тем, что зоны иного состава образуются только вокруг части зерна или кристалла. Они представляют собой срастания двух зон блеклых руд разного состава: на однородное ядро блеклой руды одного (раннего) состава с одной или двух границ ядра нарастает однородная блеклая рудой другого (позднего) состава (фиг. 3б, 6а, б). В этих срастаниях наблюдались слабо проявленные коррозионные взаимоотношения между различными зонами: обнаружены проникновения периферической зоны в ядро. При этом почти на всем протяжении границ они ровные, обе зоны имеют также взаимные границы с другими сосуществующими минералами. Такие соотношения свидетельствуют о последовательной кристаллизации зон зерен блеклой руды одной генерации.

Описанные структуры срастаний встречаются в блеклых рудах всех трех генераций. Составы блеклой руды из этих структур приведены в таблице 2 и показаны на фиг. 9б. Среди блеклой руды-I (например, фиг. 6а) было обнаружено 3 зерна (обр. 208др84), в которых ядро сложено тетраэдритом, а на него нарастает теннантит. Контрасты в соотношениях $Sb/(Sb + As)$ значительны: максимальные изменения составили от 0.27 до 0.82. Вариации $Fe/(Fe + Zn)$ менее существенны: – от 0.20 до 0.39. Обнаружено, что начальный состав (ядро) блеклой руды – Zn-тетраэдрит, а периферия сложена Zn-теннантитом.

Обнаружено 5 зерен блеклой руды-II (например, фиг. 6б), в которых различаются составы их

ядра и частично обрастающих их периферических зон (4 зерна из обр. 1146др86 и 1 из обр. 93/05). Составы обеих зон проявляют разные соотношения $Sb/(Sb + As)$ и $Fe/(Fe + Zn)$. Ядро сложено Zn-тетраэдритом: максимальное значение $Sb/(Sb + As)$ достигает 0.77, а в краевых частях оно падает до 0, т.е. они сложены чистым теннантитом.

Поведение двухвалентных металлов различается в зональных зернах блеклой руды-II. В одних случаях на ядра Zn-тетраэдрита на периферии нарастает Fe-теннантит, а в других – Zn-теннантит. Составы блеклой руды II генерации изменяются наиболее значительно: соотношение $Sb/(Sb + As)$ – от 0 до 0.83, соотношение $Fe/(Fe + Zn)$ – от 0.13 до 1.00. Если на Zn-тетраэдрит нарастает Fe-теннантит, то максимальный разброс величин $Sb/(Sb + As)$ составил от 0.07 до 0.57, а значений $Fe/(Fe + Zn)$ – от 0.42 до 1.00. При нарастании на Zn-тетраэдрит Zn-теннантита максимальный разброс величин $Sb/(Sb + As)$ и $Fe/(Fe + Zn)$ изменялся соответственно – от 0 до 0.77 и от 0.13 до 0.43.

Обнаружено два зерна блеклой руды-III (обр. 93/05), в которых составы их ядра и периферических зон различаются (например, фиг. 3б). В одном из зерен ядро сложено Zn-тетраэдритом, а периферия – Fe-теннантитом, а в другом – на Fe-тетраэдрит с меньшим содержанием Fe нарастает почти чистый Fe-теннантит. Максимальное соотношение $Sb/(Sb + As)$ составило 0.63, а минимальное – 0.05. Соотношение $Fe/(Fe + Zn)$ в этих зонах меняется менее значительно: от 0.62 до 1.00. В обоих зернах содержание Fe в ядре ниже, а на него нарастает Fe-теннантит с более высоким количеством этого металла.

Таким образом, зерна блеклых руд, частично окруженные зоной блеклой руды иного состава, и зерна с ростовой последовательной зональностью отчетливо демонстрируют, что на месторождении

Таблица 2. Химический состав блеклой руды в структурах частичного обрастания

№ п/п	Минеральная разнородность видность (состав)	Концентрация элементов в блеклой руде, мас. %										Баланс валентностей	Формула, рассчитанная на 29 атомов	Sb/(As+Sb)	Fe/(Zn+Fe)	
		Ag	Cu	Zn	Fe	Sb	As	Bi	S	Сумма						
I генерация																
1	Zn–Tl (a)	1.58	37.41	5.99	2.38	22.88	3.72	0.08	24.92	98.97	102.01	(Cu _{9,73} Ag _{0,24} Fe _{0,96} (Zn _{1,51} Fe _{0,71}) _{2,22} (Sb _{3,11} As _{0,82} Bi _{0,01}) _{3,94} S _{12,84}	0.791	0.318		
2	Zn–Tl (б)	0.63	39.92	5.39	2.89	9.98	12.42	0.08	26.89	98.19	98.24	(Cu _{9,82} Ag _{0,09}) _{9,91} (Zn _{1,29} Fe _{0,81}) _{2,10} (Sb _{1,28} As _{2,59} Bi _{0,01}) _{3,88} S _{13,11}	0.331	0.385		
3	Zn–Tl (a)	0.80	37.04	7.65	1.62	23.39	3.57	0.10	25.08	99.25	102.51	(Cu _{9,60} Ag _{0,12}) _{9,72} (Zn _{1,93} Fe _{0,48}) _{2,41} (Sb _{3,16} As _{0,79} Bi _{0,01}) _{3,96} S _{12,89}	0.801	0.198		
4	Zn–Tl (a)	1.09	37.29	6.73	2.02	23.45	3.77	0.11	24.87	99.33	103.55	(Cu _{9,69} Ag _{0,17}) _{9,86} (Zn _{1,70} Fe _{0,60}) _{2,30} (Sb _{3,18} As _{0,83} Bi _{0,01}) _{4,02} S _{12,81}	0.793	0.260		
5	Zn–Tl (б)	0.49	39.37	6.67	2.51	11.99	11.23	0.13	25.95	98.33	102.80	(Cu _{9,81} Ag _{0,07}) _{9,88} (Zn _{1,61} Fe _{0,71}) _{2,32} (Sb _{1,56} As _{2,37} Bi _{0,01}) _{3,94} S _{12,81}	0.396	0.306		
6	Zn–Tl (a)	0.96	37.64	5.71	2.12	24.06	3.21	0.12	25.20	99.02	100.18	(Cu _{9,79} Ag _{0,15}) _{9,94} (Zn _{1,44} Fe _{0,63}) _{2,07} (Sb _{3,27} As _{0,71} Bi _{0,01}) _{3,99} S _{12,98}	0.822	0.303		
7	Zn–Tl (a)	0.91	38.12	5.77	2.06	23.53	3.58	0.04	25.29	99.30	100.20	(Cu _{9,85} Ag _{0,14}) _{9,99} (Zn _{1,45} Fe _{0,60}) _{2,05} (Sb _{3,17} As _{0,78}) _{3,95} S _{12,95}	0.802	0.294		
8	Zn–Tl (б)	0.30	41.46	5.64	2.54	8.42	13.78	0.06	26.94	99.13	99.78	(Cu _{10,05} Ag _{0,04}) _{10,09} (Zn _{1,33} Fe _{0,70}) _{2,03} (Sb _{1,07} As _{2,83}) _{3,90} S _{12,95}	0.273	0.345		
9	Zn–Tl (б)	0.31	41.00	5.58	2.65	9.27	13.41	0.05	26.83	99.11	100.31	(Cu _{9,97} Ag _{0,05}) _{10,02} (Zn _{1,32} Fe _{0,74}) _{2,06} (Sb _{1,18} As _{2,77}) _{3,95} S _{12,94}	0.298	0.358		
II генерация																
10	Zn–Tl (a)	–	40.44	4.82	3.02	17.45	8.07	–	25.11	98.91	105.02	Cu _{10,26} (Zn _{1,19} Fe _{0,87}) _{2,06} (Sb _{2,31} As _{1,74}) _{4,05} S _{12,63}	0.571	0.423		
11	Zn–Tl (a)	0.52	40.37	4.53	3.43	17.77	8.13	–	25.16	99.91	106.08	(Cu _{10,18} Ag _{0,08}) _{10,26} (Zn _{1,11} Fe _{0,98}) _{2,09} (Sb _{2,34} As _{1,74}) _{4,08} S _{12,57}	0.574	0.470		

12	Fe–Tn (б)	–	43.80	–	7.71	2.56	18.28	–	27.81	100.16	100.79	$\text{Cu}_{10,17}\text{Fe}_{2,04}(\text{Sb}_{0,31}\text{As}_{3,60})_{3,91}\text{S}_{12,80}$	0.079	1.000
13	Fe–Tn (б)	–	43.36	1.10	6.45	2.32	17.84	–	27.37	98.44	100.65	$\text{Cu}_{10,28}(\text{Zn}_{0,25}\text{Fe}_{1,74})_{1,99}(\text{Sb}_{0,29}\text{As}_{3,59})_{3,88}\text{S}_{12,86}$	0.074	0.873
14	Zn–Tn (а)	0.55	40.10	4.60	2.86	23.17	5.41	1.44	26.14	104.27	103.48	$(\text{Cu}_{9,93}\text{Ag}_{0,08})_{10,01}(\text{Zn}_{1,11}\text{Fe}_{0,81})_{1,92}(\text{Sb}_{3,00}\text{As}_{1,14}\text{Bi}_{0,11})_{4,25}\text{S}_{12,83}$	0.725	0.421
15	Fe–Tn (б)	0.47	41.72	4.20	3.68	13.39	11.30	1.50	26.46	102.72	104.51	$(\text{Cu}_{10,10}\text{Ag}_{0,07})_{10,17}(\text{Zn}_{0,99}\text{Fe}_{1,01})_{2,00}(\text{Sb}_{1,69}\text{As}_{2,32}\text{Bi}_{0,11})_{4,12}\text{S}_{12,70}$	0.422	0.506
16	Zn–Tn (а)	1.21	37.80	4.68	3.07	23.45	5.70	–	24.70	100.61	108.07	$(\text{Cu}_{9,74}\text{Ag}_{0,18})_{9,92}(\text{Zn}_{1,17}\text{Fe}_{0,90})_{2,07}(\text{Sb}_{3,15}\text{As}_{1,25})_{4,40}\text{S}_{12,61}$	0.717	0.434
17	Zn–Tn (б)	0.41	42.96	8.30	1.08	0.62	19.63	–	28.11	101.11	101.15	$(\text{Cu}_{9,95}\text{Ag}_{0,06})_{10,01}(\text{Zn}_{1,87}\text{Fe}_{0,29})_{2,16}(\text{Sb}_{0,08}\text{As}_{3,86})_{3,94}\text{S}_{12,91}$	0.019	0.132
18	Zn–Tn (а)	–	37.78	5.14	2.9	23.53	4.31	–	24.35	98.01	105.86	$\text{Cu}_{9,94}(\text{Zn}_{1,31}\text{Fe}_{0,87})_{2,18}(\text{Sb}_{3,23}\text{As}_{0,96})_{4,19}\text{S}_{12,69}$	0.771	0.398
19	Zn–Tn (б)	–	41.46	7.77	1.66	–	18.97	–	26.46	96.32	104.87	$\text{Cu}_{10,01}(\text{Zn}_{1,82}\text{Fe}_{0,46})_{2,28}\text{As}_{3,88}\text{S}_{12,66}$	0.000	0.200
20	Zn–Tn (а)	1.17	38.55	4.56	3.17	24.80	3.09	–	25.10	100.44	102.52	$(\text{Cu}_{9,93}\text{Ag}_{0,18})_{10,11}(\text{Zn}_{1,14}\text{Fe}_{0,93})_{2,07}(\text{Sb}_{3,33}\text{As}_{0,68})_{4,01}\text{S}_{12,81}$	0.832	0.449
21	Zn–Tn (б)	–	40.17	5.28	3.06	14.68	10.12	–	26.47	99.78	101.15	$\text{Cu}_{9,92}(\text{Zn}_{1,27}\text{Fe}_{0,86})_{2,13}(\text{Sb}_{1,89}\text{As}_{2,12})_{4,01}\text{S}_{12,95}$	0.472	0.404
III генерация														
22	Fe–Tn (а)	–	41.14	3.37	4.65	10.57	14.31	–	26.29	100.33	106.73	$\text{Cu}_{9,99}(\text{Zn}_{0,80}\text{Fe}_{1,28})_{2,08}(\text{Sb}_{1,34}\text{As}_{2,95})_{4,29}\text{S}_{12,65}$	0.312	0.618
23	Fe–Tn (б)	–	42.70	1.43	6.15	3.97	17.22	–	26.70	98.17	103.46	$\text{Cu}_{10,26}(\text{Zn}_{0,33}\text{Fe}_{1,68})_{2,01}(\text{Sb}_{0,50}\text{As}_{3,51})_{4,01}\text{S}_{12,72}$	0.124	0.834
24	Fe–Tn (а)	1.60	40.56	1.13	5.87	17.84	6.55	–	25.16	98.71	101.92	$(\text{Cu}_{10,31}\text{Ag}_{0,24})_{10,55}(\text{Zn}_{0,28}\text{Fe}_{1,70})_{1,98}(\text{Sb}_{2,37}\text{As}_{1,41})_{3,78}\text{S}_{12,68}$	0.626	0.859
25	Fe–Tn (б)	–	43.08	–	7.47	1.64	20.51	–	27.82	100.52	104.13	$\text{Cu}_{10,00}\text{Fe}_{1,97}(\text{Sb}_{0,20}\text{As}_{4,04})_{4,24}\text{S}_{12,80}$	0.047	1.000

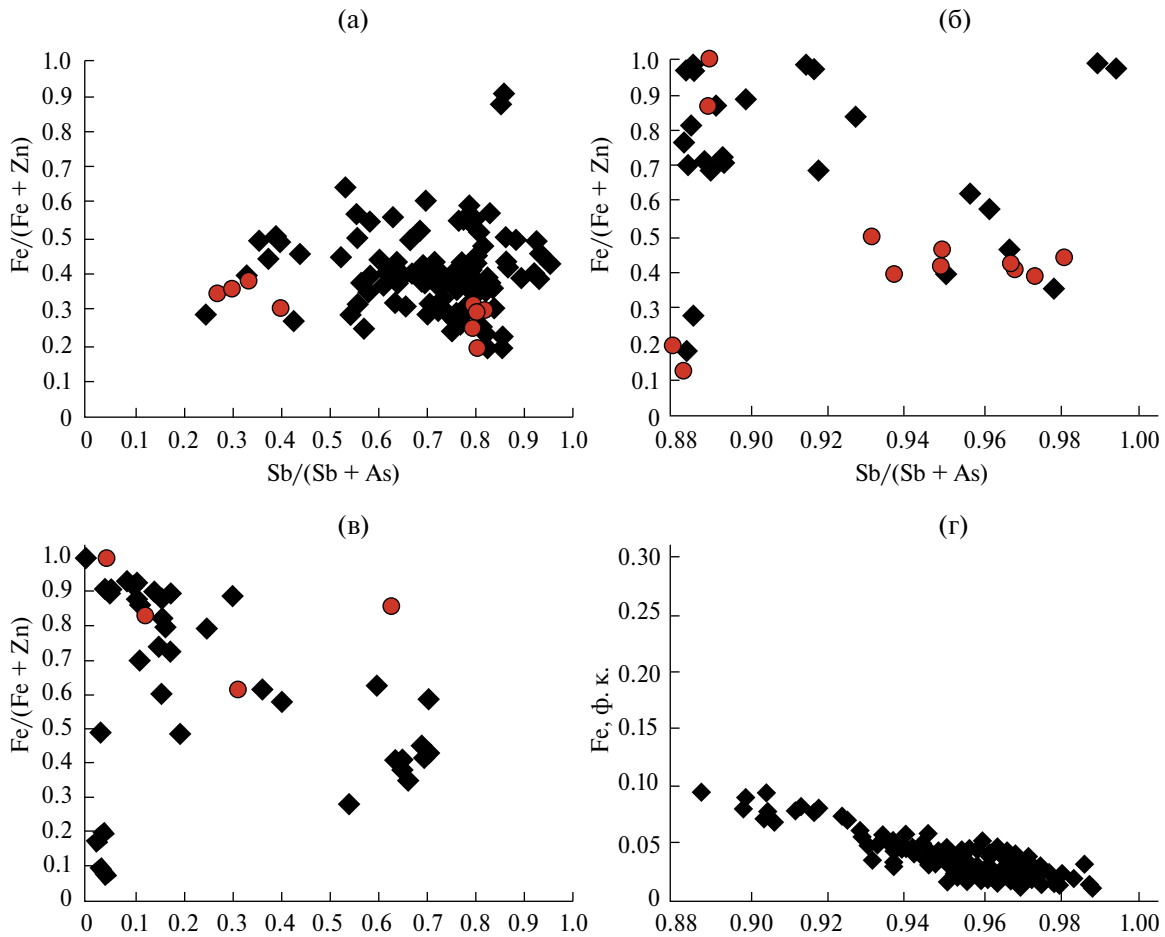
Примечание. Буквы в минеральной разновидности: а – ранняя блеклая руда, б – поздняя блеклая руда. Ан.14, 15, 19 с плохими суммами приведены для качественной оценки состава блеклой руды и анализа тенденций изменения ее состава и не учитываются при количественной обработке концентратов химических элементов. РСМА анализы: 1–9; СЭМ–ЭДС анализы: 10–25. Условия проведения РСМА-анализов см. в примечании к табл. 1.

Таблица 3. Химический состав разных генераций блеклой руды

№ п/п	Минеральная разновидность	Концентрация элементов в блеклой руде, мас. %							Баланс валентностей	Формула, рассчитанная на 29 атомов	Sb/(As+Sb)	Fe/(Zn+Fe)	
		Ag	Cu	Zn	Fe	Sb	As	Bi					S
I генерация													
1	Zn–Tl	3.41	35.04	4.90	3.18	27.78	0.90	0.10	24.83	100.30	101.25	0.950	0.432
2	Fe–Tl	0.59	37.37	0.72	5.92	24.48	2.52	1.15	25.86	99.07	96.03	0.857	0.906
3	Zn–Tl	0.64	37.23	7.07	1.47	24.24	3.20	0.11	25.51	99.80	99.86	0.823	0.195
4	Zn–Tl	0.80	37.81	4.63	2.99	23.83	4.00	0.09	25.14	99.41	102.00	0.786	0.430
5	Zn–Tl	0.93	37.61	6.18	2.12	20.69	5.37	0.06	25.40	98.55	100.54	0.704	0.287
6	Zn–Tl	2.22	36.96	4.21	3.52	19.83	6.11	0.07	25.79	98.93	98.98	0.666	0.495
7	Zn–Tl	0.63	39.08	6.68	1.88	17.10	7.95	-	26.26	99.79	99.73	0.570	0.248
8	Fe–Tl	-	41.79	3.15	4.84	16.12	8.70	-	25.85	100.45	103.74	0.533	0.643
9	Fe–Tl	0.22	40.80	4.37	3.74	11.94	11.41	0.14	26.48	99.36	100.84	0.392	0.501
10	Zn–Tl	0.08	41.13	6.06	2.07	7.62	14.39	-	27.46	99.17	97.59	0.246	0.286
II генерация													
11	Fe–Tl	1.38	37.09	0.22	6.76	28.99	1.14	-	24.73	100.31	104.05	0.940	0.973
12	Fe–Tl	0.77	36.63	0.10	6.75	28.22	1.82	-	24.69	98.98	103.66	0.905	0.988
13	Zn–Tl	0.48	38.94	5.27	2.47	25.36	3.73	-	24.65	100.90	106.72	0.807	0.354
14	Fe–Tl	0.55	39.37	3.25	4.55	19.69	7.09	-	25.71	100.21	103.26	0.631	0.621

15	Zn–Tl	0.53	40.69	5.41	3.01	17.78	7.90	-	24.66	99.98	108.75	$(\text{Cu}_{10.30}\text{As}_{0.08})_{10.38}(\text{Zn}_{1.33}\text{Fe}_{0.87})_{2.20}$ $(\text{Sb}_{2.35}\text{As}_{1.70})_{4.05}\text{S}_{12.38}$	0.581	0.394
16	Fe–Tn	-	40.35	1.40	6.15	12.79	12.46	-	26.09	99.24	105.20	$\text{Cu}_{9.95}(\text{Zn}_{0.34}\text{Fe}_{1.73})_{2.07}(\text{Sb}_{1.65}\text{As}_{2.61})_{4.26}\text{S}_{12.75}$	0.387	0.837
17	Fe–Tn	0.55	42.53	0.28	7.63	9.46	13.78	-	27.67	101.90	100.87	$(\text{Cu}_{10.00}\text{As}_{0.08})_{10.08}(\text{Zn}_{0.06}\text{Fe}_{2.04})_{2.10}$ $(\text{Sb}_{1.16}\text{As}_{2.75})_{3.91}\text{S}_{12.90}$	0.297	0.970
18	Fe–Tn	-	41.02	1.10	7.13	4.97	16.87	-	27.54	98.63	100.84	$\text{Cu}_{9.78}(\text{Zn}_{0.26}\text{Fe}_{1.93})_{2.19}(\text{Sb}_{0.62}\text{As}_{3.41})_{4.03}\text{S}_{13.01}$	0.153	0.884
19	Fe–Tn	-	43.41	0.16	7.94	1.38	18.50	-	26.94	101.00	105.49	$\text{Cu}_{10.22}(\text{Zn}_{0.04}\text{Fe}_{2.13})_{2.17}(\text{Sb}_{0.17}\text{As}_{3.69})_{3.86}\text{S}_{12.57}$	0.044	0.983
20	Zn–Tn	-	44.16	7.47	1.47	0.92	19.24	-	28.11	101.37	100.89	$\text{Cu}_{10.20}(\text{Zn}_{1.68}\text{Fe}_{0.39})_{2.07}(\text{Sb}_{1.11}\text{As}_{3.77})_{3.88}\text{S}_{12.86}$	0.029	0.187
21	Fe–Tn	-	42.99	2.65	5.39	0.99	20.28	-	28.11	101.33	101.91	$\text{Cu}_{9.93}(\text{Zn}_{0.60}\text{Fe}_{1.42})_{2.02}(\text{Sb}_{0.12}\text{As}_{3.97})_{4.09}\text{S}_{12.87}$	0.029	0.704
22	Zn–Tn	-	44.17	8.40	1.87	0.00	19.36	-	27.98	101.78	102.79	$\text{Cu}_{10.14}(\text{Zn}_{1.87}\text{Fe}_{0.49})_{2.36}(\text{Sb}_{0.00}\text{As}_{3.77})_{3.77}\text{S}_{12.73}$	0.000	0.207
III генерация														
23	Zn–Tl	-	38.92	5.31	3.41	21.18	5.48	1.64	25.04	100.98	106.39	$\text{Cu}_{9.92}(\text{Zn}_{1.32}\text{Fe}_{0.99})_{2.31}$ $(\text{Sb}_{2.82}\text{As}_{1.19}\text{Bi}_{0.13})_{4.14}\text{S}_{12.65}$	0.704	0.429
24	Fe–Tl	-	38.99	3.29	4.02	21.36	5.61	-	24.83	98.10	103.88	$\text{Cu}_{10.11}(\text{Zn}_{0.83}\text{Fe}_{1.19})_{2.02}(\text{Sb}_{2.89}\text{As}_{1.23})_{4.12}\text{S}_{12.76}$	0.701	0.589
25	Zn–Tl	-	40.29	6.25	2.06	16.19	8.46	2.07	25.97	101.29	102.86	$\text{Cu}_{10.04}(\text{Zn}_{1.51}\text{Fe}_{0.58})_{2.09}$ $(\text{Sb}_{2.11}\text{As}_{1.79}\text{Bi}_{0.16})_{4.06}\text{S}_{12.82}$	0.541	0.278
26	Fe–Tn	0.54	40.68	3.42	4.01	12.36	11.37	-	26.06	98.44	101.69	$(\text{Cu}_{10.11}\text{As}_{0.08})_{10.19}(\text{Zn}_{0.83}\text{Fe}_{1.14})_{1.97}$ $(\text{Sb}_{1.60}\text{As}_{2.40})_{4.00}\text{S}_{12.84}$	0.401	0.579
27	Fe–Tn	-	40.24	1.00	7.08	9.49	13.70	-	26.65	98.16	102.24	$\text{Cu}_{9.83}(\text{Zn}_{0.24}\text{Fe}_{1.97})_{2.21}(\text{Sb}_{1.21}\text{As}_{2.84})_{3.92}\text{S}_{12.91}$	0.299	0.892
28	Zn–Tn	0.10	40.49	4.38	3.51	6.40	16.07	0.39	27.20	98.92	100.38	$(\text{Cu}_{9.78}\text{As}_{0.01})_{9.79}(\text{Zn}_{1.03}\text{Fe}_{0.97})_{2.00}$ $(\text{Sb}_{0.81}\text{As}_{3.29}\text{Bi}_{0.03})_{4.13}\text{S}_{13.03}$	0.197	0.484
29	Fe–Tn	0.37	42.52	0.88	6.40	4.60	17.26	0.77	26.59	99.53	104.96	$(\text{Cu}_{10.20}\text{As}_{0.05})_{10.25}(\text{Zn}_{0.21}\text{Fe}_{1.75})_{1.96}$ $(\text{Sb}_{0.58}\text{As}_{3.51}\text{Bi}_{0.06})_{4.15}\text{S}_{12.64}$	0.141	0.895
30	Zn–Tn	-	42.64	7.28	0.49	1.32	19.16	-	27.04	100.80	103.07	$\text{Cu}_{10.16}(\text{Zn}_{1.69}\text{Fe}_{0.13})_{1.82}(\text{Sb}_{0.16}\text{As}_{3.87})_{4.03}\text{S}_{12.77}$	0.041	0.073
31	Zn–Tn	-	42.77	5.93	4.82	1.04	18.73	-	27.31	100.60	105.81	$\text{Cu}_{9.96}(\text{Zn}_{1.34}\text{Fe}_{1.28})_{2.62}(\text{Sb}_{0.13}\text{As}_{3.70})_{3.83}\text{S}_{12.60}$	0.033	0.488
32	Fe–Tn	-	42.98	-	8.65	0.06	19.47	-	28.21	99.37	100.42	$\text{Cu}_{9.95}\text{Fe}_{2.28}(\text{Sb}_{0.01}\text{As}_{3.82})_{3.83}\text{S}_{12.94}$	0.002	1.000

Примечание. В пределах каждой генерации анализы представлены по мере уменьшения сурьмянистости Sb/(Sb+As). Hg обнаружена в ан.19–0.54 мас.%, в ан.26–0.15 мас.%. Pb – в ан.1–10 в количестве от 0.05 до 0.23 мас.%, в ан.18–2.67 мас.%, в ан.28–2.87 мас.%. Во всех анализах Se не превышает 0.13 мас.%, Te – до 0.05 мас.%, Sn – до 0.07 мас.%, Cd – 0.20 мас.%. РСМА-анализы: 1–7, 9–10, 21, 28–29; СЭМ-ЭДС анализы: 8, 11–20, 22–27, 30–32. Условия проведения РСМА-анализов см. в примечание к табл. I.



Фиг. 10. Вариации состава однородной блеклой руды I, II и III генераций (а, б и в соответственно) и сфалерита I генерации (г) на месторождении Дарасун. Залитыми значками обозначена гомогенная блеклая руда, незалитыми – однородные участки блеклой руды в структурах частичного обрастания (а, б, в).

первоначально из флюида отлагался тетраэдритовый член теннантит-тетраэдритовой серии, а затем происходило образование зон с более высоким содержанием мышьяка, вплоть до тех, что состояли из практически крайнего члена – теннантита. Поведение двухвалентных металлов не столь однозначно: в блеклых рудах, в которых преобладает тетраэдритовый компонент, зависимость между соотношениями $Sb/(Sb + As)$ и $Fe/(Fe + Zn)$ не установлена, тогда как в теннантите по мере уменьшения в нем соотношения $Sb/(Sb + As)$ происходит закономерное увеличение соотношения $Fe/(Fe + Zn)$. Следует отметить, что эти тенденции проявлены в блеклой руде всех трех генераций. Различия состоят в том, что в первоначальном составе блеклой руды (в ядре) от I генерации через II к III обнаружено постепенное уменьшение соотношения $Sb/(Sb + As)$ и повышение соотношения $Fe/(Fe + Zn)$. Состав блеклой руды в структурах частичного обрастания II генерации проявляет наибольшие вариации отношений $Sb/(Sb + As)$ и $Fe/(Fe + Zn)$, которые лежат

соответственно между 0 и 0.83 и 0.13 и 1.00. Другими словами, проявляются тенденции, выявленные в блеклой руде как I, так и III генераций.

Эволюция химических составов блеклой руды различных генераций

Результаты РСМА и СЭМ-ЭДС блеклых руд месторождения приведены в табл. 3 и представлены на фиг. 10.

Блеклая руда I генерации

Содержание главных элементов в блеклой руде-I изменяется следующим образом (в мас.%): Cu 34.63–41.79, Ag н.п.о.– 0.43, Zn 0.72–7.65, Fe 1.47–6.22, Sb 7.62–27.78, As 0.90–14.39, Bi н.п.о.– 1.48 и S 24.18–27.46; ее формульные коэффициенты (apfu): Cu 9.62–10.32; Ag 0–0.62; Zn 0.18–1.93; Fe 0.43–1.85; Pb 0–0.13; Cd 0–0.09; Hg 0–0.01; Sb 0.96–3.82; As 0.20–2.94; Bi 0–0.12; S 12.63–13.33; Se 0–0.03; $\Sigma(Cu+Ag)$ 9.49–10.32; $\Sigma(Zn+Fe+Pb+Cd+Hg)$ 1.90–2.59; $\Sigma(Sb+As+Bi)$

3.88–4.37; $\Sigma(S+Se)$ 12.63–13.33 ($n = 140$). Соотношение $Sb/(Sb + As)$ в ней изменяется от 0.25 до 0.95 (фиг. 10а). В большей части проанализированных зерен блеклой руды-I ($n = 129$) преобладает тетраэдритовый компонент. Соотношение $Fe/(Fe + Zn)$ изменяется от 0.20 до 0.91, но в большинстве проанализированных зерен ($n = 121$) цинк преобладает над железом. В целом в блеклой руде-I ($n = 138$) не выявлена корреляция между соотношениями $Sb/(Sb + As)$ и $Fe/(Fe + Zn)$ ($r = -0.09$). Большинство анализов ($n = 138$) попадают в непрерывную область составов с соотношениями $Sb/(Sb + As)$ от 0.25 до 0.95 и $Fe/(Fe + Zn)$ от 0.20 до 0.64. Исключение – два анализа, которые отличаются преобладанием железа над цинком (соотношение $Fe/(Fe + Zn) = 0.88–0.91$) и соответствуют по составу Fe-тетраэдриту с соотношениями $Sb/(Sb + As) = 0.85–0.86$. Отметим, что этот Fe-тетраэдрит встречен в ассоциации с самородным висмутом.

Блеклая руда II генерации

Состав блеклой руды II генерации изменяется наиболее значительно (в мас. %): Cu 36.63–44.17, Ag н.п.о. – 1.38, Zn 1.08–7.94, Fe н.п.о. – 8.40, Sb н.п.о. – 28.99, As 1.14–20.73, Bi н.п.о. – 0.15 и S 24.35–28.11; ее формульные коэффициенты (арфу): Cu 9.65–10.38; Ag 0–0.21; Zn 0–1.87; Fe 0.29–2.13; Pb 0–0.19; Cd 0–0.01; Sb 0–3.96; As 0.25–4.05; Bi 0–0.01; S 12.38–13.05; $\Sigma(Cu+Ag)$ 9.77–10.38; $\Sigma(Zn+Fe+Pb+Cd+Hg)$ 1.91–2.45; $\Sigma(Sb+As+Bi)$ 3.77–4.40 ($n = 40$). Соотношение $Sb/(Sb + As)$ в ней лежит между 0 и 0.94, т.е. ее состав изменяется от крайнего теннантита до почти крайнего тетраэдрита (фиг. 8б). Отметим, что основное отличие блеклой руды-II от блеклой руды-I заключается в том, что в большей части проанализированных зерен ($n = 27$) мышьяк преобладает над сурьмой, т.е. среди них доминирует не теннантит, а железо, как правило, – над цинком (отношение $Fe/(Fe + Zn)$ от 0.13 до 1.00). Большинство анализов блеклой руды-II ($n = 31$) демонстрируют явную отрицательную корреляцию ($r = -0.81$) между соотношениями $Sb/(Sb + As)$ и $Fe/(Fe + Zn)$. Тем не менее, часть анализов не подчиняется этой закономерности: среди блеклой руды-II обнаружен теннантит, в котором Zn значительно преобладает над Fe, вплоть до почти чистого Zn-теннантита.

Блеклая руда III генерации

В блеклой руде-III содержание главных элементов изменяется также значительно (в мас. %): Cu 37.97–44.40, Ag н.п.о. – 2.51, Fe 0.49–8.65, Zn н.п.о. – 8.02, Sb 0.06–21.36, As 5.33–22.51, Bi н.п.о. – 2.96 и S 24.83–28.74; ее формульные коэффициенты (арфу): Cu 9.78–10.66; Ag 0–0.38; Zn 0–1.86; Fe 0.13–2.28; Pb 0–0.21; Cd 0–0.01;

Sb 0.01–2.89; As 1.15–4.04; S 12.52–13.28; $\Sigma(Cu+Ag)$ 9.78–10.50; $\Sigma(Zn+Fe+Pb+Cd+Hg)$ 1.76–2.62; $\Sigma(Sb+As)$ 3.64–4.29 ($n = 43$). Соотношение $Sb/(Sb + As)$ изменяется от 0.002 до 0.70, т.е. от крайнего теннантита до блеклой руды, с преобладанием тетраэдритового компонента (фиг. 8в). Блеклую руду-III от ранних генераций отличает значительное изменение соотношения $Fe/(Fe + Zn)$ – от 0.07 до 1.00, т.е. ее состав изменяется от крайних железистых до практически крайних цинкистых разновидностей. Среди блеклой руды этой генерации был также выявлен крайний мышьяковистый член. Однако в отличие от блеклой руды II генерации, III генерация – Fe-теннантит. Отметим также, что большинство анализов этой генерации ($n = 38$) демонстрирует отрицательную корреляцию ($r = -0.76$) отношений $Sb/(Sb + As)$ и $Fe/(Fe + Zn)$. Исключение составили 5 анализов, которые попали в область Zn-теннантита.

Таким образом, установлены различия в химическом составе разных генераций блеклых руд.

В составах гомогенных блеклых руд всех трех генераций выявлены области, в которых отсутствуют анализы с определенными соотношениями $Sb/(Sb + As)$: для блеклой руды-I – это диапазон величин от 0.44 до 0.52; для блеклой руды-II – от 0.39 до 0.58 и для блеклой руды-III – от 0.40 до 0.54. Они различаются незначительно. Являются ли эти данные свидетельством того, что в природном теннантит-тетраэдритовом твердом растворе при определенных физико-химических условиях существует разрыв смесимости – должно стать предметом дальнейших исследований.

В наиболее ранней генерации – блеклой руде-I – отчетливо преобладает тетраэдритовый компонент и отсутствует взаимосвязь между соотношениями $Sb/(Sb + As)$ и $Fe/(Fe + Zn)$.

Блеклая руда-II отличается от ранней тем, что ее состав изменяется от почти крайнего тетраэдрита (Zn-тетраэдрита) до почти крайнего теннантита (как Fe-теннантита, так и Zn-теннантита). В ее составе выявлен узкий интервал «несмесимости»: между значениями $Sb/(Sb + As)$ от 0.39 до 0.58). Большая часть анализов указывает на существование отрицательной корреляции между соотношениями $Sb/(Sb + As)$ и $Fe/(Fe + Zn)$.

Поздняя генерация – блеклая руда-III – демонстрирует наиболее широкие вариации состава как соотношений $Sb/(Sb + As)$, так и соотношений $Fe/(Fe + Zn)$. Она, как и блеклая руда-II, проявляет (судя по большинству проанализированных зерен) тенденцию к отрицательной корреляции между соотношениями $Sb/(Sb + As)$ и $Fe/(Fe + Zn)$. От ранних генераций ее отличает то, что в ее составе преобладает теннантитовый компонент. Среди блеклой руды-III, так же как и в блеклой руде-II,

Таблица 4. Химический состав сфалерита I генерации

№ п/п	Концентрация элементов в сфалерите, мас.%							Формула, рассчитанная на 2 атома	FeS, мол.%
	Zn	Fe	Cu	Cd	S	Mn	Сумма		
1	64.43	0.65	1.74	0.20	32.28	—	99.29	$(Zn_{0.97}Fe_{0.01}Cu_{0.03})_{1.01}S_{0.99}$	1.1
2	65.57	0.65	0.44	0.37	32.23	—	99.32	$(Zn_{0.99}Fe_{0.01}Cu_{0.01})_{1.01}S_{0.99}$	1.1
3	65.39	0.76	—	0.33	32.87	—	99.38	$(Zn_{0.98}Fe_{0.01})_{0.99}S_{1.00}$	1.3
4	63.87	0.89	0.46	0.30	33.34	0.06	98.94	$(Zn_{0.96}Fe_{0.02}Cu_{0.01})_{0.99}S_{1.02}$	1.6
5	65.53	1.14	0.08	—	33.63	—	100.79	$(Zn_{0.97}Fe_{0.02})_{0.99}S_{1.01}$	2.0
6	64.60	1.72	0.16	0.23	32.68	0.06	99.51	$(Zn_{0.97}Fe_{0.03})_{1.00}S_{1.00}$	3.0
7	65.45	1.73	0.06	0.23	32.55	0.18	100.26	$(Zn_{0.98}Fe_{0.03})_{1.01}S_{0.99}$	3.0
8	63.55	1.75	1.01	0.25	33.75	—	100.34	$(Zn_{0.94}Fe_{0.03}Cu_{0.02})_{0.99}S_{1.02}$	3.0
9	64.93	1.81	1.33	—	31.05	—	99.12	$(Zn_{0.99}Fe_{0.03}Cu_{0.02})_{1.04}S_{0.96}$	3.2
10	64.18	2.21	0.08	0.23	33.47	0.05	100.23	$(Zn_{0.95}Fe_{0.04})_{0.99}S_{1.01}$	3.8
11	63.43	2.98	—	0.68	31.8	—	98.89	$(Zn_{0.96}Fe_{0.05})_{1.01}S_{0.98}$	5.3
12	63.18	3.36	0.22	0.26	32.79	0.03	99.84	$(Zn_{0.94}Fe_{0.06})_{1.00}S_{1.00}$	5.8
13	61.88	3.42	0.30	0.29	32.71	0.18	98.81	$(Zn_{0.93}Fe_{0.06}Cu_{0.01})_{1.00}S_{1.00}$	6.0
14	60.52	3.93	1.14	0.24	32.85	0.11	98.83	$(Zn_{0.91}Fe_{0.07}Cu_{0.02})_{1.00}S_{1.00}$	6.9
15	62.03	4.67	0.10	0.28	32.97	0.12	100.23	$(Zn_{0.92}Fe_{0.08})_{1.00}S_{1.00}$	8.1
16	61.18	5.43	—	0.30	33.04	0.17	100.13	$(Zn_{0.90}Fe_{0.09})_{0.99}S_{1.00}$	9.4
17	59.64	5.42	0.85	0.28	32.98	0.08	99.29	$(Zn_{0.89}Fe_{0.09}Cu_{0.01})_{0.99}S_{1.00}$	9.4

Примечание. Анализы представлены по мере увеличения железистости (FeS) сфалерита. Во всех анализах Sn не превышает предела обнаружения (2σ), за исключением ан.5, в котором Sn — 0.36 мас.%. РСМА анализы: 1–8, 10, 12–17; СЭМ-ЭДС анализы: 9, 11. Условия проведения РСМА анализов см. в примечании к табл. 1. «←» — ниже предела обнаружения (2σ). П.о. для элементов-примесей (в мас.%) : Fe — 0.03, Cu — 0.04, Cd — 0.07, Mn — 0.03, Sn — 0.03.

выявлен крайний член Fe-теннантит и практически крайний член Zn-теннантит.

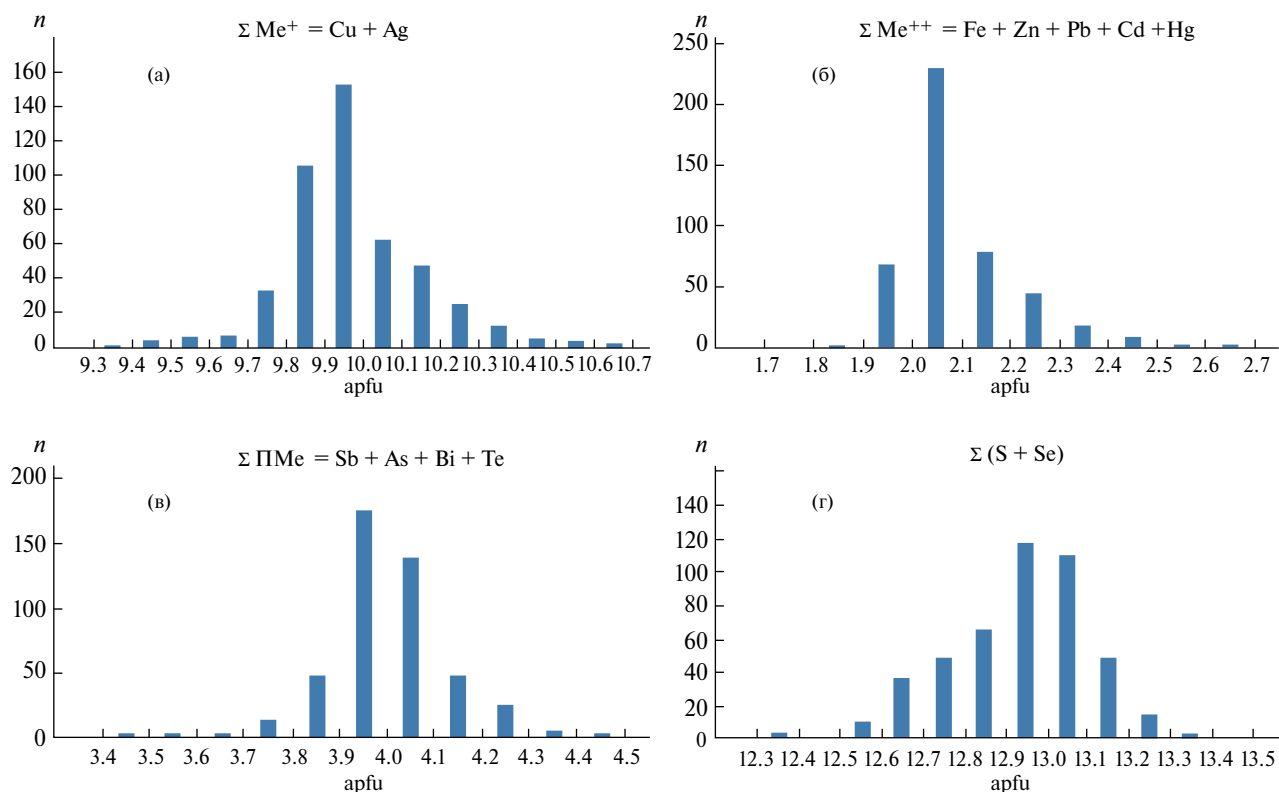
Таким образом, в более поздних генерациях блеклой руды более отчетливо проявляется тенденция к преобладанию мышьяка над сурьмой. Изменение соотношения железа и цинка в разных генерациях закономерно: в ранней генерации цинк преобладает над железом, в поздних проявляется тенденция к преобладанию железа над цинком.

Результаты изучения химического состава трех генераций блеклой руды выявили четкую закономерность в изменении их составов. Совершенно очевидно, что проявлены определенные тенденции в эволюции их составов. Наиболее значимым представляется то, что как в зональных зернах блеклых руд, так и в разных генерациях более ранняя блеклая руда — тетраэдрит сменяется более

поздним теннантитом, а в теннантите, как правило, проявляется корреляция между соотношениями $Sb/(Sb + As)$ и $Fe/(Fe + Zn)$.

Сфалерит

Химический состав сфалерита месторождения Дарасун представлен в табл. 4 и изменяется следующим образом (в мас.%) : Zn 59.64–66.25, Fe 0.45–5.43, Cu н.п.о.— 1.90, Cd н.п.о.— 0.73 и S 31.05–35.45; а формульные коэффициенты (арфу) — Zn 0.89–0.99; Fe 0.01–0.09; Cu 0–0.03; Cd 0–0.01; S 0.96–1.02; $\Sigma(Zn+Fe+Cu+Cd)$ 0.98–1.04 ($n = 169$). Другие изоморфные элементы в сфалерите присутствуют в незначительных концентрациях (в мас.%) : Ag до 0.05, Mn до 0.22, Sn до 0.36, Sb до 0.77, Hg до 0.08. Содержание железа в нем преимущественно ($n = 166$) низкое: от 0.45 до 4.71 мас.%



Фиг. 11. Гистограммы сумм формульных коэффициентов одновалентных металлов (а), двухвалентных металлов (б), полуметаллов (в) и серы (г) в блеклой руде Дарасунского месторождения.

(от 0.77 до 8.15 мол.% FeS) (фиг. 10г). Максимальное количество железа (Fe от 5.16 до 5.43 мас.% или от 9.00 до 9.44 мол.% FeS) было обнаружено в сфалерите ($n = 3$, обр. 74–05), который замещается халькопиритом. Содержание Cu в нем от 0.01 до 0.85 мас.% не взаимосвязано с повышением количества Fe, поэтому увеличение концентрации Fe не обусловлено «захватом» Cu и Fe из халькопирита при РСМА. Содержание Fe в сфалерите месторождения Дарасун согласуется с выводами о том, что содержание этого металла в золоторудных месторождениях обычно ≤ 6 мас.% Fe, редко достигает 10 мас.% Fe (Добровольская и др., 1991). В сфалерите содержание FeS может достигать 26 мол.%, но есть указания и на более высокие значения – до 56 мол.% (Wright, Gale, 2010). Интервал содержаний FeS в сфалерите располагается в поле составов синтезированного (Fe, Zn)S в равновесии с пиритом в соответствии с экстраполяцией фазовых соотношений в системе Zn–Fe–S в область низких температур (Barton, Toulmin, 1966). Такое соответствие может служить свидетельством того, что пирит-II и сфалерит-I, а, следовательно, и ассоциирующие с ними блеклая руда-I и арсенипирит-II, являются равновесной минеральной ассоциацией.

ОБСУЖДЕНИЕ

Стехиометрия блеклой руды

Обобщенная эмпирическая формула $Me_{(1.76-2.63)}^{+} PMe_{(3.42-4.41)} Me_{(9.38-10.56)}^{+} (S, Se)_{(12.38-13.47)}$ ($n = 459$), описывающая изменение химического состава блеклой руды месторождения Дарасун, указывает, что коэффициенты не соответствуют стехиометрическим значениям в формуле $(Cu, Ag)_{10}(Fe, Zn, Mn, Cd, Hg)_2(Sb, As, Bi, Te)_4(S, Se)_{13}$ (фиг. 11). Однако большая часть анализов хорошо соответствует требуемым ею отношениям Me^{+} : Me^{++} , Me : PMe и ΣMe : S .

Одновалентные металлы (Me^{+})

Сумма атомов (Cu + Ag) в формуле, как правило, оказалась меньше 10 атомов (минимальное значение 9.38 apfu), только в нескольких случаях – она выше 10 (максимальное значение – 10.56 apfu) (фиг. 11а). Было замечено, что недостаток одновалентных металлов взаимосвязан с избытком серы. При этом существенный вклад в эту корреляцию вносит содержание Cu, а не Ag. Минералы теннантит-тетраэдритовой серии, в которых сумма (Cu + Ag) более 10 атомов в формуле (Cu-excess

tennantite-tetrahedrite), описаны в нескольких месторождениях (Charlat, Lévy, 1974; Marcoux *et al.*, 1994; Catchpole *et al.*, 2012; Vassileva *et al.*, 2014; Repstock *et al.*, 2015). Этот избыток компенсируется замещением Cu^+ на Fe^{3+} в структуре блеклой руды (Makovicky *et al.*, 1990). Изучение ^{57}Fe в искусственном тетраэдрите с помощью мессбауэровской спектроскопии выявило вариации соотношения Fe^{2+} и Fe^{3+} , в результате чего в нем происходило изменение содержания Cu (Makovicky *et al.*, 1990). Максимальное содержание Cu может вырасти до 12 атомов в формуле. При наличии достаточного количества Fe^{2+} избыток Cu^+ будет скомпенсирован Fe^{3+} , пока содержание Fe не достигнет максимума в 1 арфу Fe , когда все железо станет трехвалентным, и формула приобретет вид $\text{Cu}_{11}\text{Fe}^{3+}(\text{As},\text{Sb})_4\text{S}_{13}$. Избыточная Cu будет находиться в двухвалентном состоянии. Двухвалентные металлы, в частности Zn^{2+} , могут изоморфно замещать Fe^{2+} . Поскольку валентность Fe определяется окислительно-восстановительными условиями, то избыток меди будет характерен для ассоциаций, отлагающихся при высоких фугитивностях кислорода и серы.

Двухвалентные металлы (Me^{++})

Сумма атомов ($\text{Fe} + \text{Zn}$) в формуле в большинстве анализов близка к теоретическим 2 атомам, но в части из них заметно отличается от этого числа: в одних она оказалась ниже (до 1.76 арфу – разновидности с избыточной Cu), а в других – выше (до 2.63 арфу) (фиг. 10б). Обнаруженные отклонения превышают аналитическую ошибку. Они также противоречат утверждению (Makovicky, Kagur-Möller, 1994), что наиболее приемлемыми для блеклых руд являются стехиометрические соотношения формально одно- и двухвалентных металлов, трехвалентных полуметаллов и серы $(\text{Cu}, \text{Ag})_{10}(\text{Fe}, \text{Zn}, \text{Hg}, \text{Cd})_2(\text{Sb}, \text{As}, \text{Bi})_4\text{S}_{13}$. Отметим, что избыток Me^{2+} свыше 2.5 атомов в формуле был обнаружен ранее в блеклых рудах других месторождений (Jonson *et al.*, 1988; Lynch, 1989; Kharbush *et al.*, 2007), а также в экспериментальных исследованиях обменных реакций Fe и Zn между сосуществующими сфалеритом и теннантит-тетраэдритом (Sack, Loucks, 1985). Состав синтетического теннантит-тетраэдрита соответствовал формуле $(\text{Cu}, \text{Ag})_{10-x}(\text{Fe}, \text{Zn})_{2+x}(\text{Sb}, \text{As})_4\text{S}_{13}$, где x изменяется от 0 до 0.8. Утверждается также, что отклонение соотношений металлов от стехиометрических значений не сказывается значительно на распределении Fe и Zn между сосуществующими блеклой рудой и сфалеритом. Указывалось также, что избыток двухвалентных металлов растет с увеличением доли тетраэдритового компонента (Kharbush *et al.*, 2007). На месторождении Дарасун такой зависимости не было

установлено – избыточное количество двухвалентных металлов одинаково распространено как в тетраэдритах, так и в теннантитах. Сумма атомов ($\text{Fe} + \text{Zn}$) в блеклой руде, ассоциирующей с халькопиритом, выше. Отмечалось, что как ионная (Pauling, Neuman, 1934), так и зонная (Jonson, Jeanloz, 1983) модели кристаллической структуры теннантит-тетраэдрита предсказывают, что замещения, связанные с вакансиями (\square), а именно: $\square\text{Fe}(\text{Cu}_2)_{-1}$ и $\square\text{Zn}(\text{Cu}_2)_{-1}$, обуславливают отклонение от «идеальной» стехиометрии (Sack, Loucks, 1985). Обнаружение избыточных содержаний Me^{2+} может указывать на то, что в некоторых образцах в блеклой руде присутствует только одновалентная Cu^+ в тетраэдрической и тригональной координациях (Kharbush *et al.*, 2007).

Изоморфизм в блеклой руде

В блеклой руде месторождения Дарасун широко изменяются соотношения $\text{Sb}/(\text{Sb} + \text{As})$, $\text{Bi}/(\text{Sb} + \text{As} + \text{Bi})$ и $\text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Zn})$, что указывает на изоморфные замещения между полуметаллами Sb , As и Bi и формально двухвалентными металлами Fe и Zn (фиг. 7). Между соотношениями $\text{Sb}/(\text{Sb} + \text{As})$ и $\text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Zn})$ наблюдается отрицательная корреляция ($r = -0.48$ для 459 анализов блеклой руды).

Изоморфизм полуметаллов (PMe)

Блеклая руда на месторождении представлена полной изоморфной серией: от чистого мышьякового члена – теннантита $\text{Cu}_{10.14}(\text{Fe}_{0.49}\text{Zn}_{1.87})_{\Sigma 2.36}\text{As}_{3.77}\text{S}_{12.73}$ – до почти крайнего сурьмяного члена – тетраэдрита $(\text{Cu}_{9.85}\text{Ag}_{0.30})_{\Sigma 10.15}(\text{Zn}_{1.43}\text{Fe}_{0.81}\text{Hg}_{0.05})_{\Sigma 2.29}(\text{Sb}_{3.71}\text{As}_{0.12})_{\Sigma 3.83}\text{S}_{12.63}$. Соотношение полуметаллов $\text{Sb}/(\text{Sb} + \text{As})$ лежит между 0 и 0.97, но среди них явно преобладает тетраэдрит с соотношениями $\text{Sb}/(\text{Sb} + \text{As}) \geq 0.6$. Отметим, что на верхних горизонтах месторождения теннантит не был установлен (Чжан Тау, 1960; Сахарова, 1966; Тимофеевский, 1972). Fe -теннантит – в одном из анализов отношение $\text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Zn}) = 1.00$ и $\text{Sb}/(\text{Sb} + \text{As}) = 0.02$, в другом – $\text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Zn}) = 0.95$ и $\text{Sb}/(\text{Sb} + \text{As}) = 0$ – был обнаружен при изучении руд нижних горизонтов (Филимонов, 2009; Спиридонов *и др.*, 2013). Нами установлено, что на месторождении Дарасун также присутствует Zn -теннантит, в котором минимальное отношение $\text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Zn})$ достигает 0.07 при $\text{Sb}/(\text{Sb} + \text{As}) = 0.04$ и $\text{Sb}/(\text{Sb} + \text{As}) = 0$ при $\text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Zn}) = 0.20$. Существование непрерывной изоморфной серии между теннантитом $(\text{Cu}, \text{Ag})_{10}(\text{Fe}, \text{Zn})_2\text{As}_4\text{S}_{13}$ и тетраэдритом $(\text{Cu}, \text{Ag})_{10}(\text{Fe}, \text{Zn})_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ обосновано многочисленными результатами РСМА (Мозгова, Цепин, 1984; Jonson *et al.*, 1984). Отмечалось, что теннантит встречается значительно реже тетраэдрита, а большинство анализов блеклых руд лежит между 0 и 20%

и 50 и 100% тетраэдритового компонента, что дало основание предположить разрыв смесимости в серии теннантит–тетраэдрит (Kharbish *et al.*, 2007). Непрерывный изоморфизм сурьмы и мышьяка в блеклой руде в одном месторождении обнаруживается крайне редко (месторождения Кофер (США), Шендленк (Австрия) (Miller, Craig, 1983; Kharbish *et al.*, 2007)). Следовательно, в месторождении Дарасун впервые выявлено непрерывное изменение состава от теннантита до тетраэдрита, и это месторождение является одним из немногих, где эта серия существует. При этом полная смесимость между теннантитом и тетраэдритом не обнаружена ни в одном из изученных образцов: в некоторых образцах не обнаружены блеклые руды с отношениями $Sb/(Sb + As)$ от 0.45 до 0.55 (208др84, 1145др86, 36-01, 20вд89, 10вд89) и от 0.25 до 0.35 (1144др86, 1146др86, 20вд89, 90-05). Это является свидетельством того, что состав блеклой руды определяется физико-химическими условиями кристаллизации и составом минералообразующего флюида.

Эти наблюдения дают основание высказать предположение, что в природе при определенных физико-химических условиях возможно отсутствие полной смесимости между теннантитом и тетраэдритом.

Изоморфизм металлов

Содержание Zn в формуле колеблется от 0 до 1.93 атомов в формуле (от 0 до 8.40 мас.%), Fe – от 0.13 до 2.28 атомов в формуле (от 0.49 до 8.65 мас.%). Соотношение Fe и Zn изменяется значительно: величина $Fe/(Fe+Zn)$ лежит между 0.07 и 1.00, т.е. проявлена изоморфная серия от $Cu_{10.16}(Zn_{1.69}Fe_{0.13}Pb_{0.21})_{\Sigma 2.03}(As_{3.87}Sb_{0.16})_{\Sigma 4.03}S_{12.77}$ до $Cu_{9.95}Fe_{2.28}(As_{3.82}Sb_{0.007})_{\Sigma 3.83}S_{12.94}$. Наибольшей распространенностью пользуется тетраэдрит с преобладанием Zn над Fe: отношение $Fe/(Fe + Zn)$ – между 0.2 и 0.5. В блеклых рудах месторождения выявлена обратная зависимость между содержаниями сурьмы и железа или прямая между мышьяком и железом, т.е. наиболее высокое количество железа обнаружено в теннантите. Содержание Zn в тетраэдрите из месторождения является близким к максимально известному значению в природе (Johnson *et al.*, 1986; Foit, Ulbricht, 2001; Kharbish *et al.*, 2007; Catchpole *et al.*, 2012).

Эволюция режима серы

Изменения химического состава сфалерита и блеклой руды из месторождения Дарасун свидетельствуют об эволюции физико-химических условий их кристаллизации из флюида, в котором также менялись физико-химические параметры и соотношение компонентов.

Железистость в сфалерите (содержание FeS в $(Zn, Fe)S$), ассоциирующем с блеклой рудой-I,

пиритом-II и арсенипиритом-II, меняется значительно: от 0.8 до 9.4 мол.% FeS. Содержание железа в сфалерите, ассоциирующем с сульфидами железа, является функцией температуры, давления и активности серы (Barton, Toulmin, 1966; Scott, Barnes, 1971) и часто используется для оценки режима серы при образовании гидротермальных месторождений (Добровольская и др., 1991). Следовательно, изменение содержания FeS в сфалерите отражало эволюцию температуры и активности серы (фугитивности $S_{2(газ)}$) при отложении этого минерала. Так как температура способствует увеличению изоморфной емкости минералов, справедливо допущение, что сфалерит с максимальным содержанием FeS отложился при более высоких температурах. Самую высокую температуру гомогенизации флюидных включений в сфалерите 383 °C (Prokofiev *et al.*, 2010), можно принять за минимальную начальную температуру кристаллизации этого минерала. В соответствии с экспериментальными данными (Barton, Toulmin, 1966), фугитивность серы ($fS_{2(газ)}$) при начальной кристаллизации сфалерита может оцениваться в $\sim 10^{-5}$ бар⁷. Падение температуры отложения минералов и активности серы во флюиде привело к образованию сфалерита с меньшими содержаниями FeS. При 160 °C (минимальной температуре гомогенизации флюидных включений в сфалерите (Prokofiev *et al.*, 2010)) и отложение этого минерала с содержанием FeS равным 0.8 мол.% могло произойти при фугитивности $S_{2(газ)} \sim 10^{-11}$ бар. Сценарий эволюции флюида, при котором сфалерит с минимальным содержанием FeS начал отлагаться при максимальной температуре в 383 °C и фугитивности $S_{2(газ)} \sim 10^{-4}$ бар, представляется менее вероятным. В этом случае снижение температуры при отложении сфалерита, что следует из результатов изучения флюидных включений в этом минерале, не могло бы привести к отложению сфалерита, содержащего 9.4 мол.% FeS, в поле устойчивости пирита ниже ~ 230 °C, что противоречит установленному факту – кристаллизации сфалерита до 160 °C (Прокофьев и др., 2000).

Высказывалось предположение о влиянии активности серы и температуры на соотношение мышьяка и сурьмы в блеклой руде (Mookherjee, Mishra, 1984). При помощи экспериментальных данных по составу теннантит-тетраэдритовой серии и сульфидов меди в системе Cu–As–Sb–S, было показано, что мышьяковистый член устойчив при меньших активностях серы, а сурьма может входить в состав этих минералов при повышении

⁷ Здесь и далее фугитивность серы была рассчитана с помощью уравнения $\log_{10} fS_2 = 11.01 - 9.49(1000/K) + [0.187 - 0.252(1000/K)] (\text{mol\% FeS}_{Sp}) + [0.35 - 0.2(1000/K)] (\text{mol\% CuS}_{Sp})$ (Lusk, Calder, 2004)

активности серы или/и снижении температуры. Из этого следует, что смена блеклых руд с преобладающим тетраэдритовым компонентом блеклыми рудами с доминированием теннантитовой составляющей могла быть обусловлена понижением активности серы. Это не противоречит ранее продемонстрированной эволюции флюида при отложении сфалерита.

Предложено иное объяснение взаимосвязи соотношений $Sb/(Sb + As)$ и $Fe/(Fe + Zn)$ (Sack, Loucks, 1985). Отрицательная корреляция между $Sb/(Sb + As)$ и $Fe/(Fe + Zn)$ может быть обусловлена тем, что заполнение позиций полуметаллов мышьяком или сурьмой оказывает решающее влияние на отношение Fe/Zn в блеклой руде, сосуществующей со сфалеритом, в котором отношение Fe/Zn не изменяется. Это связывается с дестабилизацией Fe относительно Zn из-за сжатия электронов в результате замещения сурьмы мышьяком.

Эволюция состава флюида и блеклой руды

На месторождении Дарасун выявлено разнообразие химического состава блеклой руды от Zn -тетраэдрита до Fe -теннантита и Zn -теннантита и структур сростаний контрастных по составу минералов этой серии: от однородных минеральных агрегатов до зональных зерен и крайне неоднородных агрегатов, образующих реакционные каймы вокруг однородных агрегатов, свидетельствующих, по-видимому, о реакциях растворения-переотложения между минералами разного состава. Это указывает на то, что блеклая руда отлагалась в различных условиях. Ее состав чутко реагировал на изменения как химического состава минералообразующего флюида, так и физико-химических условий кристаллизации. Можно сделать вывод о том, что образование блеклой руды происходило в результате двух контрастных механизмов: кристаллизации минералов из гидротермального флюида и преобразования, включая растворение-переотложение ранее отложившихся тетраэдрита и теннантита. В свою очередь, к кристаллизации теннантит-тетраэдритового твердого раствора из флюида также приводили два процесса: в результате одного из них отлагались различающиеся по составу однородные агрегаты разных генераций, в результате другого — зональные зерна, с разнообразными типами ростовой зональности: последовательной, осцилляторной и последовательно-осцилляторной. Ниже нами будут рассмотрены отложение однородных агрегатов и ростовая последовательная зональность зерен. Ростовые осцилляторная и последовательно-осцилляторная зональности и неоднородность контрастных по составу агрегатов блеклой руды будут описаны в другой статье (Любимцева и др., 2018, в печати).

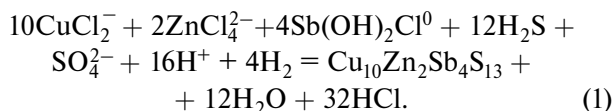
При кристаллизации минерала-твердого раствора изоморфные ионы обычно не входят в его кристаллическую структуру в тех же стехиометрических соотношениях, в которых они присутствуют в водных флюидах (Glynn, 2000; Glynn *et al.*, 1990; Prieto, 2009). Как следствие, составы кристаллизующихся твердых растворов и водных флюидов эволюционируют по мере протекания реакции. Поскольку скорости диффузии ионов в твердых фазах обычно очень малы, образующиеся кристаллы часто сохраняют первичную концентрационную гетерогенность. Эти кристаллы не становятся однородными, находясь в равновесии с флюидом даже в масштабах геологического времени. В системах твердый раствор-водный флюид происходит два крайних процесса кристаллизации в зависимости от степени достижения равновесия или нового равновесного состояния (Glynn *et al.*, 1990): (1) отложение типа Бергло-Нернста, если образуются однородные кристаллы в равновесии с раствором; (2) отложение типа Дернера-Хоскинса, если при росте кристалла в нем образуются последовательные зоны, причем каждая из поверхностей кристалла (растущих зон) равновесна с флюидом в момент отложения, но кристалл не в состоянии полностью перекристаллизоваться в однородную фазу, равновесную с поздней порцией эволюционировавшего флюида. Состав образующегося кристалла будет однородным, если он непрерывно реагирует с флюидом, в котором соотношение ионов, изоморфно входящих в твердый раствор, не изменяется в процессе его роста. Кристаллизация типа Бергло-Нернста может происходить при неизменных физико-химических параметрах в системе с низким отношением массы осажденных минералов к объему флюида, но состав флюида должен постоянно обновляться, тогда будет отлагаться однородный минерал (Glynn, 2000; Glynn *et al.*, 1990). Кристаллизация типа Бергло-Нернста происходит при незначительном пересыщении флюида, из которого отлагается небольшая масса минерала. Если кристаллизующийся минерал-твердый раствор непрерывно реагирует с флюидом, в результате образуется однородный кристалл, состав его будет определяться законом распределения Бергло-Нернста. В соответствии с ним, если элементы A и B образуют минерал-твердый раствор, который медленно отлагается из однородного флюида с концентрацией $M_{A^{+x}}^*$ молей A^{+x} и $M_{B^{+x}}^*$ молей B^{+x} , то в результате кристаллизуется некоторое количество кристаллов этого минерала (кр), содержащего $dM_{A^{+x}}^{kp}$ молей A^{+x} и $dM_{B^{+x}}^{kp}$ молей B^{+x} . Соотношение $(dM_{A^{+x}}^{kp}/dM_{B^{+x}}^{kp})$ в кристалле будет связано с отношением $(M_{A^{+x}}^*/M_{B^{+x}}^*)$ во флюиде коэффициентом распределения (K_D) Бергло-Нернста согласно уравнению:

$$(dM_{A+x}^{kp}/dM_{B+x}^{kp}) = K_D(M_{A+x}^*/M_{B+x}^*),$$

например, (Holland *et al.*, 1963). Коэффициент распределения определяется температурой, давлением, степенью пересыщения флюида, продуктами растворимости крайних членов твердого раствора, соотношением эффективных коэффициентов активностей крайних членов А и В в отложившемся кристалле и соотношением коэффициентов активности A^{+x} и B^{+x} во флюиде (Holland *et al.*, 1963).

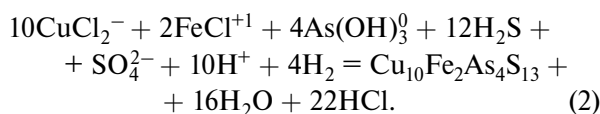
При этом надо иметь в виду, что равновесная кристаллизация твердого раствора из флюида является предельным случаем. В природных процессах кинетические явления могут оказывать влияние на межфазовые равновесия даже при кристаллизации по типу Бергто-Нернста, коэффициенты распределения не обязательно соответствуют константе равновесия (Plummer, Busenberg, 1987).

Эволюцию состава теннантит-тетраэдритового твердого раствора из гомогенных зернистых агрегатов и минералообразующего флюида можно также описать в виде серии последовательных реакций. Первоначально отлагался крайний член многокомпонентного твердого раствора $Cu_{10}(Fe, Zn)_2(Sb, As)_4S_{13}$ Zn-тетраэдрит:



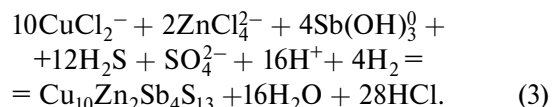
Реакция записана схематически в таком виде, полагая, что в высокотемпературных (300–400 °С) кислых (pH > 2–3) хлоридных концентрированных флюидах медь переносилась в виде хлоридных комплексов (Mountain, Seward, 2003), например $CuCl_2^-$, цинк – в виде комплекса $ZnCl_4^{2-}$ (Mei *et al.*, 2015), а сурьма могла мигрировать в виде смешанных гидроксид-хлоридных комплексов типа $Sb(OH)_2Cl^0$ и $Sb(OH)_3Cl^{-1}$ (Pokrovski *et al.*, 2006).

Процесс завершался в одном случае кристаллизацией крайнего члена – Fe-теннантита, согласно реакции:



Уравнение записано так, поскольку в умеренно- и низко концентрированных флюидах железо мигрирует в виде комплекса $FeCl^{+1}$ (Helgeson, 1969; Seward, Barnes, 1997), а мышьяк – гидроксокомплекса $As(OH)_3^0$ (Testemale *et al.*, 2004).

В других случаях, когда последним образовывался крайний Zn-тетраэдрит, реакцию можно записать:



Она записана так потому, что сурьма в момент отложения позднего Zn-тетраэдрита мигрировала в виде гидроксокомплекса $Sb(OH)_3^0$, устойчивого в низко концентрированных флюидах (Pokrovski *et al.*, 2006). В пользу этого свидетельствуют результаты изучения флюидных включений, выявившие изменение солености (снижение) в ходе отложения отдельных зерен сфалерита (Prokofiev *et al.*, 2010).

Состав промежуточных членов Fe-теннантит–Zn-тетраэдритового твердого раствора по мере его кристаллизации будет определяться коэффициентом распределения K_D Бергто-Нернста:

$$K_D = (dM_{A+x}^{kp}/dM_{B+x}^{kp}) / (M_{A+x}^*/M_{B+x}^*).$$

Однако это возможно, если масса первоначально кристаллизовавшихся минералов мала и достаточна для достижения первоначального насыщения. В этом случае относительные пропорции ионов, находящихся во флюиде и входящих в твердый раствор, будут эквивалентны оригинальным соотношениям в зародышах твердой фазы. Принимая во внимание, что в реальных процессах кристаллизация минералов первоначально происходит из пересыщенных флюидов, то соотношение двухвалентных металлов и полуметаллов могло отличаться от соотношения концентраций металлов во флюиде.

Кристаллизация зерен блеклой руды, обладающей ростовой последовательной зональностью, происходила по типу Дернера–Хоскинса (Glynn, 2000; Glynn *et al.*, 1990; Prieto *et al.*, 2009). Кристаллизация этого типа более обычна для трудно растворимых соединений (McIntire, 1963). Она происходит, если скорость кристаллизации достаточно высока, чтобы препятствовать перекристаллизации растущего кристалла, но достаточно низкая для того, чтобы установилось равновесие между обрастающей зоной кристалла и флюида в момент ее образования. Составы кристалла и растущих зон контролируются кинетическими процессами. Закон распределения Дернера–Хоскинса, хорошо известный для идеальных твердых растворов (McIntire, 1963; Glynn *et al.*, 1990; Prieto *et al.*, 2009), представляется уравнением:

$$\ln(m_{B, aq(ini)}/m_{B, aq(fin)}) = \lambda_0 \ln(m_{C, aq(ini)}/m_{C, aq(fin)}),$$

где $m_{B, aq}$ и $m_{C, aq}$ молярные концентрации компонентов В и С в начальном (*ini*) и конечном (*fin*) водном растворе (*aq*), λ_0 – коэффициент фракционирования Дернера–Хоскинса. Его называют логарифмическим коэффициентом распределения, потому что получают его путем интегрирования

дифференциального уравнения Рэлеевского типа (Prieto, 2009):

$$dm_{BA}/dm_{CA} = -dm_{Baq}/-dm_{Caq} = \lambda_0(m_{Baq}/m_{Caq}),$$

где BA и CA – чистые твердые фазы, а m_{BA} и m_{CA} мольные доли BA и CA в твердом растворе (B, C)A. Это уравнение описывает эволюцию состава от ядра к краю кристалла, то есть зональности, когда химическое равновесие устанавливается между каждой нарастающей зоной кристалла и составом раствора в момент его отложения.

В системах твердый раствор–флюид с низкой степенью изначального пересыщения коэффициенты распределения λ_0 Дернера-Хоскинса и K_D Бергло-Нернста практически идентичны. Уравнение Дернера-Хоскинса предполагает, что состав каждой нарастающей зоны твердого раствора контролируется распределением Бергло-Нернста и не зависит от состава предшествующей и последующей отлагающейся зоны. Состав флюида может быть единственным фактором, контролирующим в момент отложения состав любой нарастающей зоны. Процесс образования роста кристалла с отложением разного числа зон продолжается до тех пор, пока не будет достигнуто равновесие между внешней зоной кристалла и флюидом.

Установлены некоторые фундаментальные закономерности кристаллизации и растворения в системе твердый раствор – водный раствор (флюид) – “SS-AS systems” (Glynn, 2000; Glynn *et al.*, 1990; Prieto *et al.*, 2009). Отложение минерала всегда приводит к тому, что флюид обогащается более растворимым из компонентов, входящих в состав твердого раствора. Чем выше первоначальное произведение растворимости твердого раствора, тем большая масса минералов отложится, а это вызовет более значительное изменение состава флюида. Если содержание ионов во флюиде, равновесном с кристаллом, очень низкое, а масса минерала превышает объем флюида, то система контролируется составом твердого тела (“solid-controlled”). Напротив, если количества образовавшегося последнего кристалла (внешней зоны) бесконечно малы, то и состав флюида, из которого он отлагался, будет очень близким к первоначальному составу (Glynn *et al.*, 1990). Если масса первоначально кристаллизовавшихся минералов мала и достаточна для достижения первоначального насыщения, то относительные пропорции ионов во флюиде и ионов, входящих в твердый раствор, будут эквивалентны оригинальным соотношениям в зародышах твердой фазы. В этой ситуации равновесие соответствует первоначальному насыщению, т.е. первому состоянию, достигнутому при конгруэнтном растворении твердого раствора, при

котором водный раствор становится насыщенным относительно вновь образованной второй твердой фазы–зоны кристалла–твердого раствора иного состава (Glynn, Reardon, 1990). При первичном насыщении флюид находится в термодинамическом равновесии с вновь образованной зоной, но остается ненасыщенным относительно первичного растворяющегося минерала (центральной зоны кристалла). Отложение по типу Дернера-Хоскинса всегда приводит к более значительному обогащению флюида более растворимым компонентом. Если скорость отложения минерала очень велика, а образование адсорбированного слоя твердой фазы на его поверхности не приводит к предпочтительному разделению компонентов между флюидом и растущим кристаллом (Glynn *et al.*, 1990; McIntire, 1963), то состав образовавшегося кристалла практически совпадает с составом флюида (конгруэнтное отложение минерала).

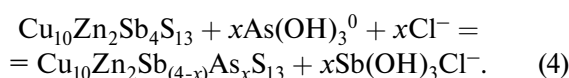
В системе твердый раствор–флюид (SS-AS) последовательность реакций и момент достижения окончательного равновесия зависят от стартовых количеств (масс) твердого вещества и водного раствора (Prieto, 2009). Если масса или объем системы исчерпываются в процессе роста, то составы и кристалла и флюида изменяются. Это происходит потому, что изоморфные ионы не входят в структуру твердой фазы в стехиометрических соотношениях, соответствующих соотношению концентраций (активностей) этих ионов во флюиде. Индивидуальные кристаллы растут таким образом, что зоны (слои), непосредственно нарастающие на поверхность зерна минерала, препятствуют контакту внутренних зон (ядра кристалла) с водным раствором. Это приводит к эволюции состава от ядра к краю кристалла, то есть к образованию зональности. В процессе этой эволюции химическое равновесие может устанавливаться между раствором и каждой нарастающей зоной кристалла в момент его отложения. Кристаллизация типа Дернера-Хоскинса происходит при крайних малых скоростях роста кристалла и низкой степени пересыщения флюида.

Образование зональных зерен теннантит-тетраэдритового твердого раствора начинается с отложения ядра (зародыша), состав которого близок к крайнему члену Zn-тетраэдриту, а затем на него нарастает несколько зон, содержание теннантитового компонента в которых повышается. В некоторых случаях образование зональности не происходило, но на раннее ядро Zn-тетраэдрита нарастало вновь образованное зерно теннантит-тетраэдритового твердого раствора, состав которого был обогащен мышьяком относительно раннего минерала.

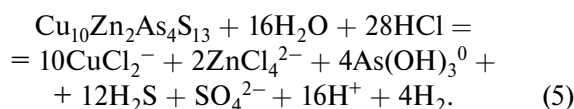
Процесс образования зональности можно представить как серию последовательных реакций, которые протекали в соответствии с концепцией

«частичного равновесия», когда в системе достиглось равновесие, по крайней мере, при протекании одной из реакций, но другие процессы или реакции происходили в неравновесном состоянии (Helgeson, 1968).

Кристаллизация Zn-тетраэдрита из гидротермального флюида описана реакцией (1). Его отложение вызовет изменение соотношения Sb и As во флюиде (сурьма удаляется из флюида в минерал), что «запустит» обменную реакцию между кристаллизующимся твердым раствором иного состава $\text{Cu}_{10}\text{Zn}_2\text{Sb}_{4-x}\text{As}_x\text{S}_{13}$ и флюидом с более высоким содержанием мышьяка, который переносится в гидротермальных флюидах в виде гидроксокомплекса $\text{As}(\text{OH})_3^0$ (Pokrovski *et al.*, 2006):



Кристаллизация будет продолжаться до тех пор, пока состав флюида и кристаллизующаяся последней зона не достигнут равновесия согласно реакции:



Предложенное объяснение сопряженной эволюции состава флюида и блеклых руд при образовании Дарасунского месторождения развивает модель фракционной кристаллизации этого минерала соответственно из стационарного или восходящего эволюционирующего флюида (Hackbarth, Petersen, 1984). Эта модель объясняет последовательное изменение состава блеклой руды от центра кристалла, обогащенного As и Cu, к его периферии, где преобладали Sb и Ag. Фракционная кристаллизация минерала стала причиной смены теннантита, распространенного на глубоких горизонтах жил, тетраэдритом с высоким содержанием Ag в их верхних частях. Согласно этой модели, первоначально соотношения $\text{Ag}/(\text{Cu} + \text{Ag})$ и $\text{Sb}/(\text{Sb} + \text{As})$ во флюиде были низкими и увеличивались в нем и, как следствие, в кристаллизующихся минералах по мере кристаллизации из него блеклых руд.

Мы полагаем, что обменные реакции между флюидом и кристаллизующимся из него многокомпонентным теннантит-тетраэдритовым твердым раствором во многом будут определяться температурой, соленостью флюида и составом комплексов, в виде которых переносились Ag, Cu, Zn, Fe, As и Sb, а также механизмами отложения минералов, такими как «вскипание» флюида или смешение флюидов, которые могли обусловить резкие изменения физико-химических параметров. Изменение температуры, солености, pH

флюида, в свою очередь, оказывало влияние на коэффициент распределения между твердым раствором и флюидом, степень пересыщения флюида и скорость кристаллизации. Разработка количественной модели эволюции состава блеклых руд станет возможной после того, как будут получены надежные термодинамические данные для теннантит-тетраэдритового твердого раствора и условий его растворимости в высокотемпературных флюидах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сосуществующие сфалерит и блеклая руда месторождения Дарасун проявляют значительное разнообразие структур сростаний и вариаций химического состава. Содержание FeS в сфалерите изменялось от 0.8 до 9.4 мол.%. Впервые на месторождении выявлено существование полной изоморфной серии между Fe-тетраэдритом—Zn-тетраэдритом—Fe-теннантитом—Zn-теннантитом, проявившееся в изменении соотношений $\text{Sb}/(\text{Sb} + \text{As})$ от 0 до 0.97 и $\text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Zn})$ от 0.07 до 1.00. В подавляющем большинстве анализов выявлена отрицательная взаимосвязь между $\text{Sb}/(\text{Sb} + \text{As})$ и $\text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Zn})$.

Выявлены структуры сростаний контрастных по составу теннантит-тетраэдритовых твердых растворов (от гомогенных минеральных агрегатов до зональных зерен и крайне неоднородных агрегатов, образующих реакционные неоднородные каймы вокруг гомогенных агрегатов), которые позволяют понять, что блеклые руды отлагались в различных условиях.

Выявлены три генерации блеклой руды, различающиеся химическим составом и трендами изменения состава. Установлено снижение содержания сурьмы — ранее отложенные Zn-тетраэдриты сменяются в последующем, как правило, Fe-теннантитом и в редких случаях — Zn-теннантитом. В зональных зернах и в структурах обрастания Zn-тетраэдрит сменяется Fe-теннантитом.

Отложение сфалерита происходило на фоне снижения температуры и фугитивности серы, а состав теннантит-тетраэдритового твердого раствора контролировался обменными реакциями с флюидом, который по мере отложения Zn-тетраэдрита обогащался мышьяком по сравнению с сурьмой, что привело к образованию теннантита.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность М.Г. Добровольской и А.В. Мохову за полезные замечания и обсуждения различных вопросов при написании статьи. А также Л.О. Магазиной за анализы,

выполненные на энерго-дисперсионном спектрометре. Работа выполнена в соответствии с НИОКТР № АААА-А18-118021590135-0 “Структурно-химические неоднородности и парагенетические ассоциации минералов как отражение процессов минералообразования”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Беневольский Б.И.* Золото России: проблемы использования и воспроизводства минерально-сырьевой базы. М.: Геоинформмарк, 2002.
- Бортников Н.С., Евстигнеева Т.Л.* Кристаллохимия, устойчивость и условия образования сульфидов со сфалеритоподобной кристаллической структурой // Геология руд. месторождений. 2003. Т. 45. № 2. С. 152–172.
- Бортников Н.С., Заозерина О.Н., Генкин А.Д., Муравицкая Г.Н.* Станнин-сфалеритовые сростания – возможные показатели условий рудообразования // Геология руд. месторождений. 1990. Т. 32. № 5. С. 32–45.
- Гамянин Г.Н., Аникина Е.Ю., Бортников Н.С.* Минеральный парагенезис как отражение условий минералообразования // Рудогенез. Сборник научных статей: Материалы международной конференции. Миасс-Екатеринбург: УрО РАН, 2008. С. 65–68.
- Гамянин Г.Н., Бортников Н.С.* Особенности химического состава блеклых руд из месторождений золота различных рудных формаций Восточной Якутии // Геология руд. месторождений. 1989. Т. 31. № 2. С. 50–62.
- Добровольская М.Г., Бортников Н.С., Наумов В.Б.* Железистость сфалерита как показатель режима серы при формировании рудных месторождений // Геология руд. месторождений. 1991. № 5. С. 80–93.
- Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. 4-е издание. М.: Химия, 1971.
- Любимцева Н.Г., Прокофьев В.Ю., Викентьева О.В.* Первая находка раклиджита на месторождении золота Дарасун (Восточное Забайкалье, Россия) // Новые идеи в науках о Земле: Докл. XI Междунар. конф. М.: МГРИ-РГГРУ, 2013. Т. 1. С. 188–190.
- Ляхов Ю.В.* Температурная зональность Дарасунского месторождения // Геология руд. месторождений. 1975. № 2. С. 28–36.
- Мозгова Н.Н., Цепин А.И.* Блеклые руды (особенности химического состава и свойств). М.: Наука, 1983.
- Прокофьев В.Ю., Бортников Н.С., Зорина Л.Д., Куликова З.И., Матель Н.Л., Колпакова Н.Н., Ильина Г.Ф.* Генетические особенности золото-сульфидного месторождения Дарасун (Восточное Забайкалье, Россия) // Геология руд. месторождений. 2000. № 6. С. 526–548.
- Прокофьев В.Ю., Бортников Н.С., Игнатенко К.И.* Зональность Зырянского колчеданно-полиметаллического месторождения по данным исследования минералов переменного состава и флюидных включений // Геология руд. месторождений. 1988. № 6. С. 91–99.
- Прокофьев В.Ю., Бортников Н.С., Коваленкер В.А., Винокуров С.Ф., Зорина Л.Д., Чернова А.Д., Кряжев С.Г., Краснов А.Н., Горбачева С.А.* Золоторудное месторождение Дарасун (Восточное Забайкалье, Россия): химический состав, распределение редких земель, изучение стабильных изотопов углерода и кислорода в карбонатах рудных жил // Геология руд. месторождений. 2010. Т. 52. № 2. С. 91–125.
- Прокофьев В.Ю., Бортников Н.С., Волков А.В.* Вкрапленные руды месторождения золота Дарасун (Восточное Забайкалье) и их генезис // ДАН. 2008. Т. 422. № 2. С. 214–217.
- Сахарова М.С.* О зависимости состава блеклых руд от условий минералообразования // Очерки геохимии эндогенных и гипергенных процессов. М.: Наука, 1966. С. 109–118.
- Сахарова М.С.* Основные вопросы изоморфизма и генезиса блеклых руд // Геология руд. месторождений. 1966. № 1. С. 23–40.
- Сахарова М.С.* Минералогия золота Дарасунского месторождения (Восточное Забайкалье) // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1968. № 11. С. 51–68.
- Сахарова М.С.* Стадийность процесса рудообразования и вопросы зональности на Дарасунском золоторудном месторождении (Восточное Забайкалье) // Рудообразование и его связь с магматизмом. М.: Наука, 1972.
- Спиридонов Э.М.* Типоморфные особенности блеклых руд некоторых плутоногенных, вулканогенных, телетермальных месторождений золота // Геология руд. месторождений. 1987. Т. 29. № 6. С. 83–92.
- Спиридонов Э.М., Кривицкая Н.Н., Городецкая М.Д., Иванова Ю.Н., Япаскурт В.О.* О механизмах и условиях образования мышьяковистых и сурьмянистых блеклых руд // Известия высших учебных заведений. Геология и разведка. 2013. № 5. С. 30–36.
- Тимофеевский Д.А.* Геология и минералогия Дарасунского золоторудного региона. М.: Недра, 1972.
- Филимонов С.В.* Минералы группы блеклых руд – индикаторы рудогенеза (на примере гидротермальных месторождений): Дисс. ... канд. геол.-мин. наук. М.: МГУ, 2009.
- Фогельман Н.А.* Типы глубинных разломов Забайкалья и их роль в тектоническом развитии области // Геол. сб. Львов. геол. о-ва. 1965. № 9. С. 171–180.
- Чернышев И.В., Прокофьев В.Ю., Бортников Н.С., Чугаев А.В., Гольцман Ю.В., Лебедев В.А., Ларионова Ю.О., Зорина Л.Д.* Возраст гранодиорит-порфиров и березитов Дарасунского золоторудного поля (Восточное Забайкалье, Россия) // Геология руд. месторождений. 2014. Т. 56. № 1. С. 3–18.
- Чжан Тау.* Вещественный состав и текстурно-структурные особенности первичных руд некоторых жил Дарасунского месторождения СССР: Дисс. ... канд. геол.-мин. наук. М.: АН СССР ИГЕМ, 1960.
- Barton P.B., Bethke P.M., Roedder E.* Environment of ore deposition in the Creede mining district, San Juan Mountains, Colorado; Part III: Progress toward interpretation of the chemistry of the ore-forming fluid for the OH Vein // Econ. Geol. 1977. V. 72. № 1. P. 1–24.
- Barton P.B., Toulmin P.* Phase relations involving sphalerite in the Fe-Zn-S system // Econ. Geol. 1966. V. 61. № 5. P. 815–849.

- Barton P.B., Bethke P.M., Toulmin P.* Equilibrium in ore deposits // Spec. Pap. Mineral. Soc. Am. 1963. V. 1. P. 117–185.
- Basu K., Bortnykov N., Mookherjee A., Mozgova N., Tsepina A.* Rare minerals from Rajpura-Dariba, Rajasthan, India. Part III: Plumbian tetrahedrite // Neues Jahrb. Mineral. Abh. 1981. V. 141. P. 280–289.
- Bishop A.C., Criddle A.J., Clark A.M.* Plumbian tennantite from Sark, Channel Islands // Mineral. Mag. 1977. V. 41. № 317. P. 59–63.
- Bortnikov N.S., Dobrovol'skaya M.G., Genkin A.D., Naumov V.B., Shapenko V.V.* Sphalerite-galena geothermometers: distribution of cadmium, manganese, and the fractionation of sulfur isotopes // Econ. Geol. 1995. V. 90. № 1. P. 155–180.
- Bortnikov N.S., Genkin A.D., Dobrovol'skaya M.G., Muravitskaya G.N., Filimonova A.A.* The nature of chalcopyrite inclusions in sphalerite: exsolution, coprecipitation, or “disease”? // Econ. Geol. 1991. V. 86. № 5. P. 1070–1082.
- Breskovska V., Tarkian M.* Compositional variation in Bi-bearing fahlores // Neues Jahrbuch für Mineralogie-Monatshefte. 1994. № 5. P. 230–240.
- Catchpole H., Kouzmanov K., Fontbote L.* Copper-excess stannoidite and tennantite-tetrahedrite as proxies for hydrothermal fluid evolution in a zoned Cordilleran base metal district, Morococha, central Peru // Can. Mineral. 2012. V. 50. P. 719–743.
- Charlat M., Lèvy C.* Substitutions multiples dans la série tennantite-tétraédrite // Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr. 1974. V. 97. P. 241–250.
- Foit F.F., Ulbricht M.E.* Compositional variation in mercurian tetrahedrite-tennantite from the epithermal deposits of the Steens and Pueblo mountains, Harney county, Oregon // Canadian Mineralogist. 2001. V. 39. P. 819–830.
- George L.L., Cook N.J., Crowe B.B.P., Ciobanu C.L.* Trace elements in hydrothermal chalcopyrite // Mineral. Mag. 2017 (in press).
- Glynn P.* Solid-solution solubilities and thermodynamics: sulfates, carbonates and halides // Rev. Mineral. Geochem. 2000. V. 40. № 1. P. 481–511.
- Glynn P.D., Reardon E.J.* Solid-solution aqueous-solution equilibria: thermodynamic theory and representation // American J. of Sci. 1990. V. 290. № 2. P. 164–201.
- Glynn P.D., Reardon E.J., Plummer L.N., Busenberg E.* Reaction paths and equilibrium end-points in solid-solution aqueous-solution systems // Geochim. Cosmochim. Acta. 1990. V. 54. № 2. P. 267–282.
- Hackbarth C.J., Petersen U.* A fractional crystallization model for the deposition of argentian tetrahedrite // Econ. Geol. 1984. V. 79. P. 448–460.
- Helgeson H.C.* Evaluation of irreversible reactions in geochemical processes involving minerals and aqueous solutions – I. Thermodynamic relations // Geochim. Cosmochim. Acta. 1968. V. 32. № 8. P. 853–877.
- Helgeson H.C.* Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures // Am. J. Sci. 1969. V. 267. № 7. P. 729–804.
- Holland H.D., Borcsik M., Munoz J., Oxburgh U.M.* The coprecipitation of Sr^{+2} with aragonite and of Ca^{+2} with strontianite between 90° and 100 °C // Geochim. Cosmochim. Acta. 1963. V. 27. № 9. P. 957–977.
- Johnson M.L., Jeanloz R.* A Brillouin zone model for compositional variation in tetrahedrite // Amer. Mineral. 1983. V. 68. P. 220–226.
- Johnson N.E., Craig J.R., Rimstidt J.D.* Compositional trends in tetrahedrite // Can. Mineral. 1986. V. 24. № 2. P. 385–397.
- Johnson N.E., Craig J.R., Rimstidt J.D.* Crystal chemistry of tetrahedrite // Amer. Mineral. 1988. V. 73. P. 389–397.
- Kharbush S., Götzinger M., Beran A.* Compositional variations of fahlore group minerals from Austria // Aust. J. Earth Sci. 2007. V. 100. P. 44–52.
- Kharbush S., Libowitzky E., Beran A.* The effect of As-Sb substitution in the Raman spectra of tetrahedrite-tennantite and pyrrargyrite-proustite solid solutions // European J. Mineral. 2007. V. 19. № 4. P. 567–574.
- Kharbush S.* A Raman spectroscopic investigation of Fe-rich sphalerite: effect of Fe-substitution // Physics and Chemistry of Minerals. 2007. V. 34. № 8. P. 551–558.
- Klünder M.H., Karup-Möller S., Makovicky E.* Exploratory studies on substitutions in the tetrahedrite-tennantite solid solution series. Part III: The solubility of bismuth in tetrahedrite-tennantite containing iron and zinc // Neues Jahrbuch für Mineralogie-Monatshefte. 2003. V. 2003. № 4. P. 153–175.
- Krismser M., Tropper P.* Reactions involving famatinite and Fe-Zn tetrahedrite: thermochemical evaluation of phase relations in the Cu-Fe-Sb-S and Cu-Zn-Sb-S end-member systems // European J. Mineral. 2013. V. 25. № 2. P. 155–163.
- Krismser M., Vavtar F., Tropper P., Kaindl R., Sartory B.* The chemical composition of tetrahedrite-tennantite ores from the prehistoric and historic Schwaz and Brixlegg mining areas (North Tyrol, Austria) // European J. Mineral. 2011. V. 23. № 6. P. 925–936.
- Loucks R.R., Petersen U.* Polymetallic epithermal fissure vein mineralization, Topia, Durango, Mexico. Part II: Silver mineral chemistry and high resolution patterns of chemical zoning in veins // Econ. Geol. 1988. V. 83. № 8. P. 1529–1558.
- Lusk J., Calder B.O.E.* The composition of sphalerite and associated sulfides in reactions of the Cu-Fe-Zn-S, Fe-Zn-S and Cu-Fe-S systems at 1 bar and temperatures between 250 and 535 °C // Chem. Geol. 2004. V. 203. № 3. P. 319–345.
- Lynch J.V.G.* Large-scale hydrothermal zoning reflected in the tetrahedrite-freibergite solid solution, Keno Hill Ag-Pb-Zn district, Yukon // Can. Mineral. 1989. V. 27. P. 383–400.
- Makovicky E., Karup-Möller S.* Exploratory studies on substitution of minor elements in synthetic tetrahedrite. Part I: Substitution by Fe, Zn, Co, Ni, Mn, Cr, V, and Pb. Unit-cell parameter changes on substitution and the structural role of “ Cu^{2+} ” // Neues Jahrbuch für Mineralogie Abhandlungen. 1994. V. 167. P. 247–261.
- Makovicky E., Forcher K., Lottermoser W., Amthauer G.* The role of Fe^{2+} and Fe^{3+} in synthetic Fe-substituted tetrahedrite // Mineral. Petrol. 1990. V. 43. P. 73–81.
- Marcoux E., Milési J.P., Moëlo Y.* Vincienite and Cu-excess tennantite from Layo (Cu, Sn, As, Au) epithermal deposits (southern Peru) // Mineral. Petrol. 1994. V. 51. P. 21–36.
- McIntire W.L.* Trace element partition coefficients – a review of theory and applications to geology // Geochim. Cosmochim. Acta. 1963. V. 27. № 12. P. 1209–1264.

- Mei Y., Sherman D.M., Liu W., Etschmann B., Testemale D., Brugger J.* Zinc complexation in chloride-rich hydrothermal fluids (25–600°C): a thermodynamic model derived from ab initio molecular dynamics. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2015. V. 150. P. 265–284.
- Miller J.W., Craig J.R.* Tetrahedrite-tennantite series compositional variations in the Cofer Deposit, Mineral District, Virginia // *Amer. Miner.* 1983. V. 68. P. 227–234.
- Mishra B., Mookherjee A.* Analytical formulation of phase equilibria in two observed sulfide-sulfosalt assemblages in the Rajpura-Dariba polymetallic deposit, India // *Econ. Geol.* 1986. V. 81. № 3. P. 627–639.
- Mookherjee A., Mishra B.* «Derived» and «observed» sulfosalt-sulfide phase assemblages compared – a case study from Rajpura-Dariba, India. *Mineral Deposita.* 1984. V. 19. P. 112–117.
- Mountain B.W., Seward T.M.* The hydrosulfide/sulfide complexes of copper (I): Experimental confirmation of the stoichiometry and stability of $\text{Cu}(\text{HS})_2$ – to elevated temperatures. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2003. V. 67. P. 3005–3014.
- Novák F., Jansa J., David J.* Roquesite from the Sn–W deposit of Cínovec in Krušné Hory Mts. (Czechoslovakia) // *Vestník Ústředního ústavu geologického.* 1991. V. 66. P. 173–182.
- O’Leary M.J., Sack R.O.* Fe–Zn exchange reaction between tetrahedrite and sphalerite in natural environments // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1987. V. 96. P. 415–425.
- Pauling L., Neuman E.W.* The crystal structure of binnite, $(\text{Cu}, \text{Fe})_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$, and the chemical composition and structure of minerals of tetrahedrite group // *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials.* 1934. V. 88. № 1–6. P. 54–62.
- Plummer L.N., Busenberg E.* Thermodynamics of aragonite-strontianite solid solutions: results from stoichiometric solubility at 25 and 76 C // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1987. V. 51. № 6. P. 1393–1411.
- Pokrovski G.S., Borisova A.Y., Roux J., Hazemann J.L., Petdang A., Tella M., Testemale D.* Antimony speciation in saline hydrothermal fluids: A combined X-ray absorption fine structure spectroscopy and solubility study // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2006. V. 70. № 16. P. 4196–4214.
- Prieto M.* Thermodynamics of solid solution-aqueous solution systems // *Rev. Mineral. Geochem.* 2009. V. 70. № 1. P. 47–85.
- Prokofiev V. Yu., Garofalo P.S., Bortnikov N.S., Kovalenker V.A., Zorina L.D., Crichuk D.V., Selektor S.L.* Fluid inclusion constraints on the genesis of gold in the Darasun District (Eastern Transbaikalia), Russia // *Econ. Geol.* 2010. V. 105. № 2. P. 395–416.
- Repstock A., Voudouris P., Kolitsch U.* New occurrences of watanabeite, colusite, “arsenosulvanite” and Cu-excess tetrahedrite-tennantite at the Pefka high-sulfidation epithermal deposit, northeastern Greece // *Neues Jahrbuch für Mineralogie (Abh).* 2015. V. 192. P. 135–149.
- Sack R.O.* Fahlore thermochemistry: Gaps inside the $(\text{Cu}, \text{Ag})_{10}(\text{Fe}, \text{Zn})_2(\text{Sb}, \text{As})_4\text{S}_{13}$ cube // *Petrology.* 2017. V. 25. № 5. P. 498–515.
- Sack R.O., Brackebusch F.W.* Fahlore as an indicator of mineralization temperature and gold fineness // *CIM Bulletin.* 2004. V. 97. P. 78–83.
- Sack R.O., Fredericks R., Hardy L.S., Ebel D.S.* Origin of high-Ag fahlores from the Galena mine, Wallace, Idaho, USA // *Amer. Miner.* 2005. V. 90. № 5–6. P. 1000–1007.
- Sack R.O., Lichtner P.C.* Constraining compositions of hydrothermal fluids in equilibrium with polymetallic ore-forming sulfide assemblages // *Econ. Geol.* 2009. V. 104. № 8. P. 1249–1264.
- Sack R.O., Loucks R.R.* Thermodynamic properties of tetrahedrite-tennantites: constraints on the interdependence of the $\text{Ag} \leftrightarrow \text{Cu}$, $\text{Fe} \leftrightarrow \text{Zn}$, $\text{Cu} \leftrightarrow \text{Fe}$, and $\text{As} \leftrightarrow \text{Sb}$ exchange reactions // *Amer. Miner.* 1985. V. 70. P. 1270–1289.
- Sack R.O., Ebel D.S., O’Leary M.J.* Tennantite thermochemistry and metal zoning // *Chemical Transport in Metasomatic Processes.* Springer, Dordrecht, 1987. P. 701–731.
- Scott S.D.* Experimental calibration of the sphalerite geobarometer // *Econ. Geol.* 1973. V. 68. № 4. P. 466–474.
- Scott S.D., Barnes H.L.* Sphalerite geothermometry and geobarometry // *Econ. Geol.* 1971. V. 66. P. 653–669.
- Seal R.R., Essene E.J., Kelly W.C.* Tetrahedrite and tennantite: evaluation of thermodynamic data and phase equilibria // *Canad. Mineral.* 1990. V. 28. № 4. P. 725–738.
- Seward T.M., Barnes H.L.* Metal transport by hydrothermal ore solutions. In: Barnes H.L. (Ed.) // *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits (Third Edition)*, Wiley-Interscience, Inc., New York, 1997. Chapter 9. P. 435–486.
- Skinner B.J., Luce F.D., Makovicky E.* Studies of the sulfosalts of copper. Part III: phases and phase relations in the system Cu–Sb–S // *Econ. Geol.* 1972. V. 67. № 7. P. 924–938.
- Testemale D., Hazemann J.L., Pokrovski G.S., Joly Y., Roux J., Argoud R., Geaymond O.* Structural and electronic evolution of the $\text{As}(\text{OH})_3$ molecule in high temperature aqueous solutions: an X-ray absorption investigation // *J. Chem. Phys.* 2004. V. 121. № 18. P. 8973–8982.
- Vassileva R.D., Atanasova R., Kouzmanov K.* Tennantite-tetrahedrite series from the Madan Pb–Zn deposits, Central Rhodopes, Bulgaria // *Mineral. Petrol.* 2014. V. 108. № 4. P. 515–531.
- Wright K., Gale J.D.* A first principles study of the distribution of iron in sphalerite // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2010. V. 74. № 12. P. 3514–3520.
- Wu I., Petersen U.* Geochemistry of tetrahedrite-tennantite at Casapalca, Peru // *Econ. Geol.* 1977. V. 72. P. 993–1016.
- Zorin Y.A., Zorina L.D., Spiridonov A.M., Rutshtein I.G.* Geodynamic setting of gold deposits in eastern and central Transbaikalia (Chita region, Russia) // *Ore. Geol. Rev.* 2001. V. 17. № 4. P. 215–232.