

УДК 553.21/24

БЛЕКЛАЯ РУДА И СФАЛЕРИТ ЗОЛОТОРУДНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ДАРАСУН (ВОСТОЧНОЕ ЗАБАЙКАЛЬЕ, РОССИЯ). ЧАСТЬ 2: РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА И ЦИНКА, ФЛЮИДНЫЕ ВКЛЮЧЕНИЯ, УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ

© 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 15.01.2018 г.

Изучено распределение Fe и Zn между сосуществующими блеклой рудой и сфалеритом и флюидные включения в сфалерите из золоторудного месторождения Дарасун. Распределение Fe и Zn между сосуществующей парой использовано для оценки температур образования минералов с помощью сфалерит-блеклорудного геотермометра. Рассчитанные температуры кристаллизации 175–355 °С близки к температурам гомогенизации флюидных включений в сфалерите – 225–385 °С. Оценено давление при захвате флюидных включений – 340–1420 бар. Фугитивность серы, рассчитанная по содержанию FeS в сфалерите, ассоциирующем с пиритом, и полученным температурам, составила от $10^{-5.5}$ до 10^{-11} бар.

Ключевые слова: месторождение Дарасун, блеклая руда, сфалерит, сосуществующие минералы, распределение Fe и Zn, сфалерит-блеклорудный геотермометр, флюидные включения, условия образования.

DOI: 10.7868/S0016777018030036

ВВЕДЕНИЕ

Температура является важнейшим физическим параметром, контролирующим процессы рудоотложения. Прежде всего, это обусловлено тем, что она определяет концентрацию и условия переноса переходных металлов (Fe, Mn, Zn и Pb) и в меньшей мере Cu в хлоридных флюидах: по мере падения температуры их растворимость значительно снижается (Kouzmanov, Pokrovski, 2012; Yardley, 2005; Yardley, Bodnar, 2014). В природных гидротермальных флюидах содержание металлов зависит также от их солёности, pH, окислительно-го потенциала (Seward *et al.*, 2014; Barnes, 2015), но главную роль играет температура. Влияние температуры на процессы образования минералов и их последовательность отложения подмечено давно, поэтому взаимосвязь между ней и глубиной образования руд использовалась в генетических классификациях месторождений полезных ископаемых (Lindgren, 1937), и ее изменением объяснялась зональность рудных тел и месторождений (Emmons, 1936). В последующем было показано, что образование зональности в магматогенно-гидротермальных системах – процесс более сложный

(Смирнов С.С., 1937; Смирнов В.И., 1965) и обусловлен как пульсационным отделением флюидов от магматического очага, так и условиями отложения минералов, благодаря смене физико-химических условий по мере удаления флюидов от их источника. В последнем случае, по мнению ряда исследователей (Barnes, 1975; Susak, Crerar, 1982), зональность контролируется многими физико-химическими параметрами, включая температуру, давление, фугитивность серы, состав и pH флюидов, относительную концентрацию в них металлов (эффект действия масс), относительную устойчивость растворенных комплексов металлов, взаимодействии флюида с вмещающими породами и др. Тем не менее, температурная зональность выявлена на многих месторождениях, в том числе и на месторождении Дарасун (Ляхов, 1975). Очевидно, что определение температуры отложения минералов имеет практический интерес, т.к. может позволить оценить, насколько эродировано месторождение, и перспективы его глубоких горизонтов.

Существуют различные методы определения температуры отложения минералов в гидротермальных месторождениях: минеральные

геотермометры и микротермометрические исследования флюидных включений в минералах. Последний метод широко применяется для решения этой задачи. С его помощью установлены температуры образования минералов из руд многих месторождений (Наумов и др., 2014; Vodnar *et al.*, 2014). Однако надо иметь в виду, что температуры гомогенизации флюидных включений измеряются в жильных минералах: кварце, карбонатах, флюорите, барите и др., и реже в прозрачных рудных минералах: касситерите, шеелите, сфалерите с крайне низким содержанием железа. Сульфиды, сульфосоли, самородные минералы (включая самородное золото), являющиеся источниками цветных, благородных и высокотехнологичных металлов, отлагаются позже жильных минералов, а, следовательно, не всегда условия отложения жильных и рудных минералов одинаковы. Например, были обнаружены различия в концентрациях металлов во флюидах, захваченных кварцем и сфалеритом (Wilkinson *et al.*, 2009). Температуры гомогенизации флюидных включений далеко не всегда идентичны реальным температурам отложения минералов, они скорее соответствуют их минимальным значениям (Реддер, 1987).

Для оценки температуры отложения рудных минералов весьма перспективной представляется идея использовать закономерности распределения элементов и фракционирования стабильных изотопов между сосуществующими сульфидами (Бортников и др., 1990; Некрасов и др., 1976; Bethke, Barton, 1971; Bortnikov *et al.*, 1995; McIntire, 1963; Ohmoto, 1986). Применение геотермометрии с использованием распределения элементов между сосуществующими минералами основывается на фундаментальном законе Бергто-Нернста (Перчук, 1970; Перчук, Рябчиков, 1976; McIntire, 1963), в соответствии с которым в условиях равновесия коэффициент распределения компонента i (D_i) между двумя фазами А и В величина постоянная и определяется соотношением:

$$D_i = A_i / B_i.$$

Первоначально он был предложен для описания распределения элементов между кристаллом и жидкостью.

Этот принцип применим для реакций межфазового обмена элементами i и j , с коэффициентом распределения D , который для конкретной реакции является константой равновесия K_D и запишется так:

$$K_D^{A/B}(i/j)_D = D_i^{A/B} / D_j^{A/B} = (A_i / B_i) / (A_j / B_j).$$

Коэффициент распределения является функцией температуры, давления и состава сосуществующих фаз (McIntire, 1963). При постоянных

давлении и составе зависимость константы равновесия от температуры описывается соотношением:

$$d \log K_D / d(1/T) = -\Delta \bar{H} / 2.3R,$$

где $\Delta \bar{H}$ — разница парциальных молярных энтальпий реагирующих веществ и продуктов обменной реакции, R — газовая постоянная и T — температура Кельвина.

Чтобы использовать геотермометр, основанный на зависимости распределения элементов между сосуществующими минералами от температуры, должны удовлетворяться следующие условия: 1) сосуществующие минералы отложились в равновесных условиях; 2) состав минералов не изменился со времени их отложения; 3) малые концентрации элементов-примесей не оказывали существенного влияния на равновесные соотношения (Перчук, 1970; Перчук, Рябчиков, 1976; Ghosh-Dastidar *et al.*, 1970). Равновесная кристаллизация обычно постулируется для минералов, отложившихся одновременно в соответствии с их структурными взаимоотношениями (Barton *et al.*, 1963). Химическое и изотопное равновесие между сосуществующими минералами доказать крайне сложно (Бортников и др., 1990; Bortnikov *et al.*, 1995). На практике применяется “принцип локального равновесия” Д.С. Коржинского, когда допускается, что в природных неравновесных минералообразующих процессах химическое равновесие может быть достигнуто в крайне малых объемах (Коржинский, 1973).

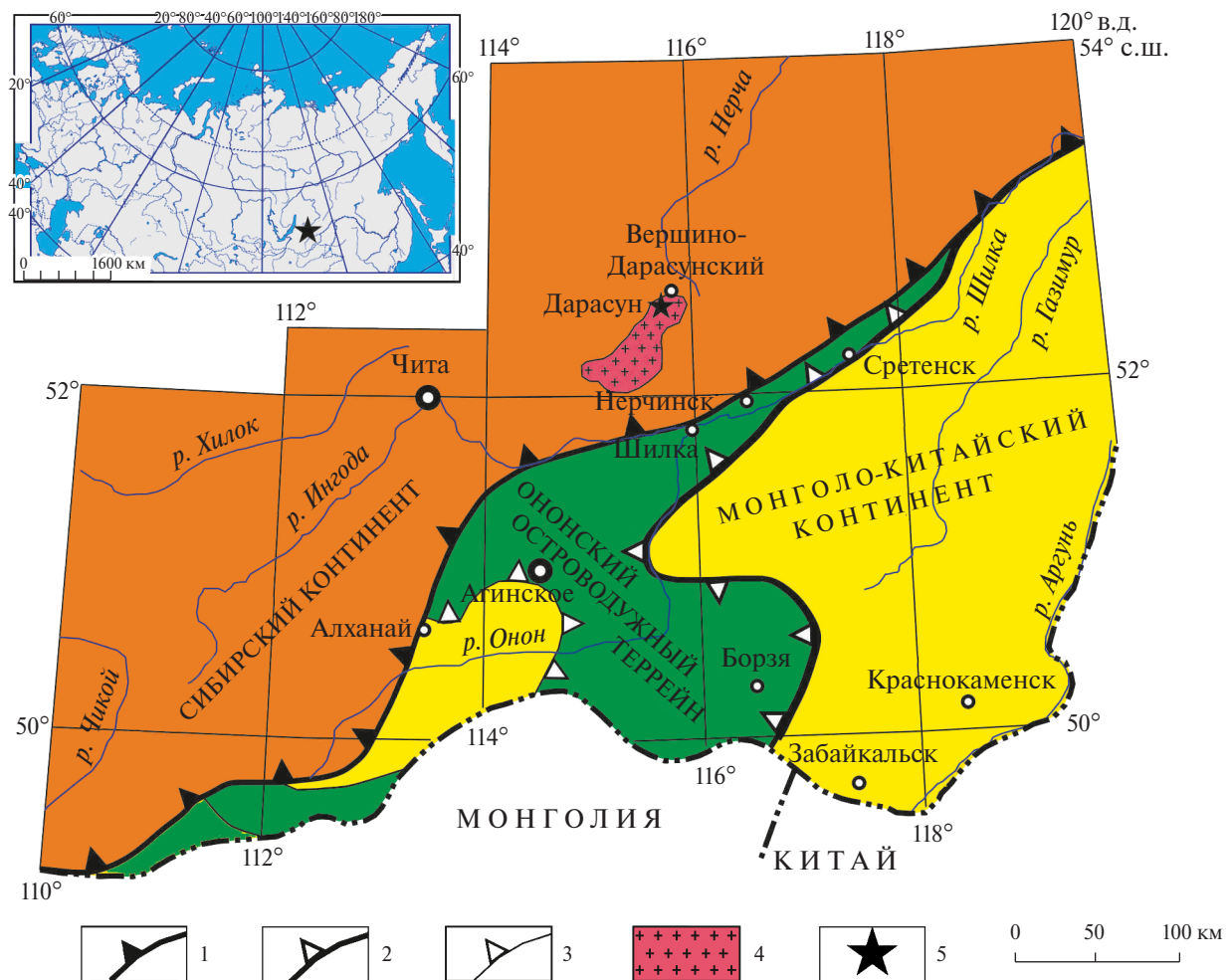
Сфалерит и блеклая руда считаются “упорными” минералами, т.е. сохраняющими свои составы и свойства, отражающие первоначальные условия кристаллизации, даже при наложении последующих процессов (Barton *et al.*, 1963; Bortnikov *et al.*, 1995; Skinner *et al.*, 1972), что делает эту пару минералов крайне привлекательной для оценки условий кристаллизации. На практике сфалерит-блеклорудный геотермометр использовался редко, но полученные результаты были обнадеживающими (Raabe, Sack, 1984; O’Leary, Sack, 1987; Vikent’eva *et al.*, 2017). В предлагаемой статье излагаются результаты изучения распределения Fe и Zn между сосуществующими блеклой рудой и сфалеритом и флюидных включений в сфалерите из золоторудного месторождения Дарасун. С использованием сфалерит-блеклорудного геотермометра рассчитаны температуры кристаллизации указанных минералов. Проведено сравнение полученных расчетных температур с температурами гомогенизации флюидных включений в сфалерите, сосуществующем с блеклой рудой. Фугитивность серы при отложении руд была рассчитана с учетом содержания FeS в сфалерите, ассоциирующем с пиритом, и полученных температур.

ГЕОЛОГО-МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Месторождение Дарасун ($52^{\circ}22' \text{ с.ш.}$ и $115^{\circ}30' \text{ в.д.}$) расположено в 260 км к северо-востоку от г. Чита в Восточном Забайкалье (фиг. 1). Оно локализовано в блоке магматических пород палеозойского возраста на пересечении глубинных разломов северо-восточного и северо-западного простирания (Фогельман, 1965). На месторождении известна серия (более 200) протяженных крутопадающих золоторудных кварцевых жил и минерализованных зон. Они группируются вокруг субвулканического штока гранодиорит-порфиров (J_2-K_1) в габброидах и гранитоидах палеозойского возраста (Тимофеевский, 1972). Минеральный состав жил сложный, в них обнаружено более 100 минералов. Кварц – преобладающий нерудный минерал. Карбонаты, турмалин, серицит и хлорит

встречаются реже. Пирит, арсенопирит, халькопирит, сфалерит, галенит, пирротин преобладают среди рудных минералов жил. Антимонит и висмутин встречаются реже. На месторождении широко распространены сульфосоли: блеклые руды, сульфантимониты свинца, сульфовисмутиты свинца; теллуриды Pb, Bi, Ag, Au и сульфотеллуриды Bi (Сахарова, 1968; Тимофеевский, 1972; Prokofiev *et al.*, 2006; Спиридонов и др., 2010).

Сфалерит и блеклая руда встречены в массивных галенит-сфалеритовых и блеклорудно-халькопиритовых агрегатах, в которых также обнаружены пирит, арсенопирит, кварц, самородное золото и другие минералы. Блеклая руда широко распространена, но не образует больших скоплений. Выявлено три генерации этого минерала. Химические составы и структуры сростаний сфалерита и особенно блеклых руд на месторождении крайне



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

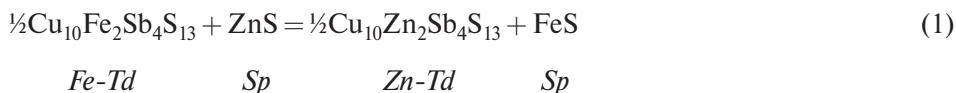
Монголо-Охотская сutura: 1 – основная ветвь сутуры; 2 – Ононская ветвь сутуры; 3 – фрагменты Ононского надвига, ограничивающие эрозионные окна. 4 – массивы PZ-MZ гранитов и гранодиоритов, к которым приурочено месторождение Дарасун; 5 – месторождение Дарасун.

разнообразны (Любимцева и др., 2018). Было установлено, что содержание главных компонентов блеклых руд изменяется значительно, а именно (в мас.%): Cu 34.63–45.27; Ag н.п.о.¹ – 4.03; Fe 0.49–8.65; Zn н.п.о. – 8.40; Sb н.п.о. – 28.99; As 0.53–20.73; Bi н.п.о. – 2.96 и S 23.99–28.94; а пропорции атомов в формуле (apfu): Cu 9.08–10.50; Ag 0–0.62; Fe 0.13–2.28; Zn 0–1.93; 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 ($n = 458$). На месторождении выявлен полный твердый раствор между теннантитом и тетраэдритом с непрерывными изоморфными замещениями между железом и цинком. Установлено, что преобладают цинкистые разновидности тетраэдрита. Агрегаты и зерна блеклой руды нередко проявляют неоднородность, ростовую последовательную и осцилляторную зональности, явления растворения и переотложения (Любимцева и др., 2018). Сфалерит в различных количествах встречается во всех жилах месторождения. Химический состав сфалерита 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 пропорции атомов в формуле (apfu) – Zn 0.89–0.99; Fe 0.01–0.09; Cu 0–0.03; Cd 0–0.01; S 0.96–1.02; $\Sigma(\text{Zn}+\text{Fe}+\text{Cu}+\text{Cd})$ 0.98–1.04 ($n = 169$).

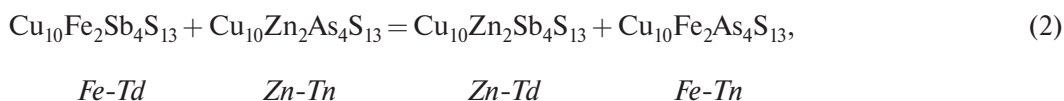
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ СФАЛЕРИТ-БЛЕКЛУРУДНОГО ГЕОТЕРМОМЕТРА

Применение сфалерит-блеклорудного геотермометра основывается на зависимости распределения Fe и Zn между сосуществующими минералами от температуры (Sack, Loucks, 1985). Оно стало возможным благодаря экспериментальным и термодинамическим исследованиям (Raabe, Sack, 1984; Sack, Loucks, 1985; O'Leary, Sack, 1987; Sack *et al.*, 1987; Sack, 1992, 2017). Сфалерит-блеклорудный геотермометр откалиброван по данным экспериментального определения изотерм обмена Fe и Zn между сфалеритом и тетраэдритом, сфалеритом и теннантит-тетраэдритом, содержащим 35 мол.% тетраэдрита, и сфалеритом и теннантитом при 500 °С, а также предварительным данным о положении этих же изотерм при 365 и 435 °С (Sack, Loucks, 1985). Дополнительно к этому учитывались составы сосуществующих блеклой руды и сфалерита из различных природных ассоциаций и температуры их отложения, полученные при изучении флюидных включений, главным образом, в кварце, ассоциирующем с ними (Raabe, Sack, 1984; O'Leary, Sack, 1987).

Распределение Fe и Zn между сосуществующими блеклой рудой и сфалеритом было представлено в виде реакции обмена Fe и Zn между тетраэдритом и сфалеритом



и взаимной реакции



которые описывают изменение состава в изоморфной серии теннантит-тетраэдрит.

Используя эти данные, была сформулирована термодинамическая модель для твердого раствора блеклой руды с формулой $(\text{Ag}, \text{Cu})_6^{\text{TRG}}(\text{Cu}_{2/3}(\text{Fe}, \text{Zn})_{1/3})_6^{\text{TET}}(\text{Sb}, \text{As})_4^{\text{SM}}\text{S}_{13}$, соответствующей идеализированной кристаллической структуре с 208 валентными электронами в элементарной ячейке и полным заполнением 6 позиций с тройной координацией плоскостей (TRG), 6 позиций

с четверной координацией плоскостей (TET), 4 позиций полуметаллов (SM) в формуле с 13 атомами S (Johnson, Jeanloz, 1983).

Теннантит-тетраэдритовый твердый раствор, не содержащий серебро, был описан обобщенной формулой $\approx \text{Cu}_6^{\text{TRG}}(\text{Cu}_{2/3}(\text{Fe}, \text{Zn})_{1/3})_6^{\text{TET}}(\text{Sb}, \text{As})_4^{\text{SM}}\text{S}_{13}$, состав его в термодинамической модели был выражен двумя переменными $X_2 = \text{Zn}/(\text{Zn} + \text{Fe})$ и $X_3 = \text{As}/(\text{As} + \text{Sb})$ (Sack, 1992).

Условия равновесного обмена Fe и Zn между теннантит-тетраэдритом и сфалеритом были выражены как разница между химическими потенциалами (μ)

¹ Н.п.о. – ниже предела обнаружения (2 σ). Значения п.о. для элементов указаны в примечании к табл. 1.

Fe-крайних членов: $\text{Cu}_{10}\text{Fe}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ и $\text{Cu}_{10}\text{Fe}_2\text{As}_4\text{S}_{13}$, и Zn-крайних членов: $\text{Cu}_{10}\text{Zn}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ и $\text{Cu}_{10}\text{Zn}_2\text{As}_4\text{S}_{13}$, твердого раствора $\text{Cu}_{10}(\text{Fe},\text{Zn})_2(\text{Sb},\text{As})_4\text{S}_{13}$ и сфалерита $(\text{Fe},\text{Zn})\text{S}$ (Sack *et al.*, 1987; Sack, 1992):

$$\mu_{\text{Zn}(\text{Fe})_{-1}}^{\text{Td-Tn}} = \mu_{\text{Zn}(\text{Fe})_{-1}}^{\text{Sp}}, \text{ где}$$

$$\begin{aligned} \mu_{\text{Zn}(\text{Fe})_{-1}}^{\text{Td-Tn}} &= \frac{1}{2}(\mu_{\text{Cu}_{10}\text{Zn}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}} - \mu_{\text{Cu}_{10}\text{Fe}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}}) = \\ &= \bar{G}_{\text{Zn}(\text{Fe})_{-1}}^{\circ} + RT \ln[X_2/(1 - X_2)] + \\ &+ \frac{1}{2}[\Delta\bar{G}_{23}^{\circ}(X_3) + \Delta\bar{G}_{24}^{\circ}(X_4)] + W_{\text{FeZn}}^{\text{TET}}(1 - 2X_2), \text{ где} \end{aligned}$$

T – температура Кельвина;

R – универсальная газовая постоянная (1.987 кал/К*моль);

$$X_2 = 3\text{Zn}/(\text{Zn} + \text{Fe})^{\text{Fhl}}; X_3 = \text{As}/(\text{As} + \text{Sb})^{\text{Fhl}};$$

$$X_4 = \text{Ag}/(\text{Ag} + \text{Cu})^{\text{Fhl}};$$

$\bar{G}_{\text{Zn}(\text{Fe})_{-1}}^{\circ}$ – стандартная энергия Гиббса обменной реакции (1);

$\Delta\bar{G}_{23}^{\circ}$ и $\Delta\bar{G}_{24}^{\circ}$ – стандартные энергии Гиббса взаимных реакций, соответственно (2) и $\text{Cu}_{10}\text{Zn}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13} + \text{Ag}_6\text{Cu}_4\text{Fe}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13} = \text{Cu}_{10}\text{Fe}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13} + \text{Ag}_6\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{As}_4\text{S}_{13}$ (3);

$W_{\text{FeZn}}^{\text{TET}}$ – член в уравнении, который описывает отклонение от линейности вибрационной энергии Гиббса между крайними членами, отличающимися только концентрациями Fe и Zn,

и

$$\begin{aligned} \mu_{\text{Zn}(\text{Fe})_{-1}}^{\text{Sp}} &= \mu_{\text{ZnS}}^{\text{oSp}} - \mu_{\text{FeS}}^{\text{oSp}} + \\ &+ RT \ln(X_{\text{ZnS}}^{\text{Sp}}/X_{\text{FeS}}^{\text{Sp}}) - RT \ln(\gamma_{\text{FeS}}^{\text{Sp}}/\gamma_{\text{ZnS}}^{\text{Sp}}), \end{aligned} \quad (4)$$

где $\gamma_{\text{FeS}}^{\text{Sp}}$ и $\gamma_{\text{ZnS}}^{\text{Sp}}$ соответственно коэффициенты активностей FeS и ZnS в сфалерите – $(\text{Zn},\text{Fe})\text{S}$.

Выражение

$$\left(\gamma_{\text{FeS}}^{\text{Sp}} / \gamma_{\text{ZnS}}^{\text{Sp}}\right) = W(X)(1 - 2X_{\text{FeS}}^{\text{Sp}}), \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \text{где } W(X) &= 0.7285 - 0.9186(X_{\text{FeS}}^{\text{Sp}}) - 0.5295(X_{\text{FeS}}^{\text{Sp}})^2 - \\ &- 0.1772(X_{\text{FeS}}^{\text{Sp}})^3, \end{aligned} \quad (6)$$

было получено для 500 °C (Sack, Loucks, 1985) с использованием зависимости активности FeS в сфалерите ($a_{\text{FeS}}^{\text{Sp}}$) от состава ($X_{\text{FeS}}^{\text{Sp}}$), где $X_{\text{FeS}}^{\text{Sp}}$ мольная доля FeS в сфалерите ((Fe,Zn)S) при 850 °C, полагая, что на это соотношение не влияет температура, по крайней мере в интервале ее значений от 340 до 850 °C (Barton, Toulmin, 1966).

Условия равновесного обмена Fe и Zn между теннантит-тетраэдритом и сфалеритом были записаны через константу равновесия (K_D) обменной (1) и взаимных (2 и 3) реакций:

$$\begin{aligned} RT \ln K_D &\equiv RT \ln(X_{\text{Fe}}^{\text{TET}}/X_{\text{Zn}}^{\text{TET}}) = RT \ln(\gamma_{\text{FeS}}^{\text{Sp}}/\gamma_{\text{ZnS}}^{\text{Sp}}) + \\ &+ \bar{G}_{\text{Zn}(\text{Fe})_{-1}}^{\circ} + \frac{1}{2}[\Delta\bar{G}_{23}^{\circ}(X_3) + \Delta\bar{G}_{24}^{\circ}(X_4)] + \\ &+ W_{\text{FeZn}}^{\text{TET}}(1 - 2X_2), \end{aligned} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \text{где } \bar{G}_{\text{Zn}(\text{Fe})_{-1}}^{\circ} &= \frac{1}{2}(\bar{G}_{\text{Cu}_{10}\text{Zn}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}}^{\circ} - \bar{G}_{\text{Cu}_{10}\text{Fe}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}}^{\circ}) + \\ &+ (\bar{G}_{\text{FeS}}^{\circ} - \bar{G}_{\text{ZnS}}^{\circ}). \end{aligned} \quad (8)$$

Согласно данным экспериментальных исследований взаимных реакций между сфалеритом и теннантит-тетраэдритом при 500 °C, величина $W_{\text{FeZn}}^{\text{TET}}$ незначительна (т.е. ≈ 0) и лежит в области аналитической неопределенности, описание обменного равновесия при условии $X_4 = 0$ является необходимым и достаточным, величина левой части уравнения (5) постоянна при данной X_3 (Sack *et al.*, 1987). Из экспериментальных результатов при 500 °C были также определены значения $\Delta\bar{G}_{(\text{Zn})\text{Fe}}^{\circ} = 2.07 \pm 0.07$ Ккал/моль, $\Delta\bar{G}_{23}^{\circ} = 2.59 \pm 0.14$ Ккал/моль и $\Delta\bar{G}_{24}^{\circ} = 3.0 \pm 1.5$ Ккал/моль (Sack, Loucks, 1985). Эксперименты показали, что при определенном отношении Fe/Zn в сфалерите существует прямая корреляция между отношениями Fe/Zn и As/Sb в серии теннантит-тетраэдрит, т.е. Fe/Zn в теннантите > Fe/Zn в тетраэдрите. Было заключено, что в пределах точности полученных значений разница в относительных энергиях Fe и Zn в чистых идеальных тетраэдрите и теннантите – $[\bar{G}_{\text{Cu}_{10}\text{Zn}_2\text{As}_4\text{S}_{13}}^{\circ} - \bar{G}_{\text{Cu}_{10}\text{Fe}_2\text{As}_4\text{S}_{13}}^{\circ}] - [\bar{G}_{\text{Cu}_{10}\text{Zn}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}}^{\circ} - \bar{G}_{\text{Cu}_{10}\text{Fe}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}}^{\circ}]$ – не зависит от температуры в интервале 200–500 °C (Raabe, Sack, 1984). Результаты этих исследований позволили более точно описать распределение Fe и Zn между сосуществующими сфалеритом и теннантит-тетраэдритом, содержащим низкие концентрации Ag, в интервале температур 200–325 °C, поскольку энтропии реакций (1) и (2) незначительны и могут не приниматься в расчет (Sack *et al.*, 1987).

Состав синтезированных блеклых руд не соответствовал идеализированной формуле $\text{Cu}_{10}(\text{Fe},\text{Zn})_2(\text{Sb},\text{As})_4\text{S}_{13}$. Пересчет всей совокупности результатов рентгеноспектральных анализов на 4 атома полуметаллов (Sb + As) дал “усредненную” формулу $\text{Cu}_{9.72(0.21)}(\text{Fe},\text{Zn})_{2.273(0.167)}(\text{Sb},\text{As})_4\text{S}_{13.008(0.148)}$ ². Вариации их составов описывались формулой

² В скобках указаны стандартные отклонения. Формула взята из работы (Sack, Loucks, 1985).

$\text{Cu}_{(10-x)}(\text{Fe}, \text{Zn})_{2+x}(\text{Sb}, \text{As})_4\text{S}_{13}$, где x изменялось от 0 до 0.8 (Sack, Loucks, 1985). Сфалерит, сосуществующий с блеклой рудой, содержал до 0.31 мас.% Cu. Тем не менее, было высказано заключение, что отклонения от стехиометрического состава блеклых руд и содержания серебра в них менее ≈ 4 мас.% (или $\text{Ag}/(\text{Ag}+\text{Cu})$ менее 0.1), а также низкие содержания Cu в сфалерите не оказывают существенного влияния на термодинамические параметры

обменного равновесия, поэтому ими можно пренебречь (Sack, Loucks, 1985).

Для того чтобы рассчитывать температуры по сфалерит-блеклорудному геотермометру, решим уравнение (7) относительно температуры (T , K), заменив в нем $(\gamma_{\text{FeS}}^{\text{Sp}}/\gamma_{\text{ZnS}}^{\text{Sp}})$ выражением (5) и расписав $W(X)$, как в выражении (6). В результате имеем уравнение

$$T = \frac{\Delta \bar{G}_{\text{Zn(Fe)}}^{\circ} + \frac{1}{2} * \Delta \bar{G}_{23}^{\circ} * X_{\text{As}}^{\text{Fhl}}}{R \left(\ln K_{\text{D}} + (1 - 2 X_{\text{FeS}}^{\text{Sp}}) \left(0.7285 - 0.9186 (X_{\text{FeS}}^{\text{Sp}}) - 0.5295 (X_{\text{FeS}}^{\text{Sp}})^2 - 0.1772 (X_{\text{FeS}}^{\text{Sp}})^3 \right) \right)} \quad (9)$$

Подставив в уравнение (9) численные значения $\bar{G}_{\text{Zn(Fe)}}^{\circ} = 2.07 \pm 0.07$ Ккал/моль, $\Delta \bar{G}_{23}^{\circ} = 2.59 \pm 0.14$ Ккал/моль и расписав K_{D} , получаем уравнение

$$T = \frac{(2.07 \pm 0.07) + (1.30 \pm 0.14) * X_{\text{As}}^{\text{Fhl}}}{R \left(\ln \left[\left(\frac{X_{\text{Fe}}^{\text{Fhl}}}{X_{\text{Zn}}^{\text{Fhl}}} \right) \left(\frac{X_{\text{ZnS}}^{\text{Sp}}}{X_{\text{FeS}}^{\text{Sp}}} \right) \right] + (1 - 2 X_{\text{FeS}}^{\text{Sp}}) \left(0.7285 - 0.9186 (X_{\text{FeS}}^{\text{Sp}}) - 0.5295 (X_{\text{FeS}}^{\text{Sp}})^2 - 0.1772 (X_{\text{FeS}}^{\text{Sp}})^3 \right) \right)}, \quad (10)$$

в котором T – температура Кельвина; $X_{\text{As}}^{\text{Fhl}}$, $X_{\text{Zn}}^{\text{Fhl}}$ и $X_{\text{Fe}}^{\text{Fhl}}$ – отношения $\text{As}/(\text{As}+\text{Sb})$, $\text{Zn}/(\text{Fe}+\text{Zn})$ и $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Zn})$ в теннантит-тетраэдрите, соответственно; $X_{\text{FeS}}^{\text{Sp}} = \text{FeS}/(\text{FeS}+\text{ZnS})$, $X_{\text{ZnS}}^{\text{Sp}} = \text{ZnS}/(\text{FeS}+\text{ZnS})$ – соответственно мольные доли FeS и ZnS в сфалерите; $R = 1.987$ кал/К*моль – универсальная газовая постоянная.

Изложенные выше результаты экспериментальных и термодинамических исследований были использованы при расчетах температур отложения сосуществующих блеклой руды и сфалерита на месторождении Дарасун.

СРАСТАНИЯ СФАЛЕРИТА И БЛЕКЛОЙ РУДЫ

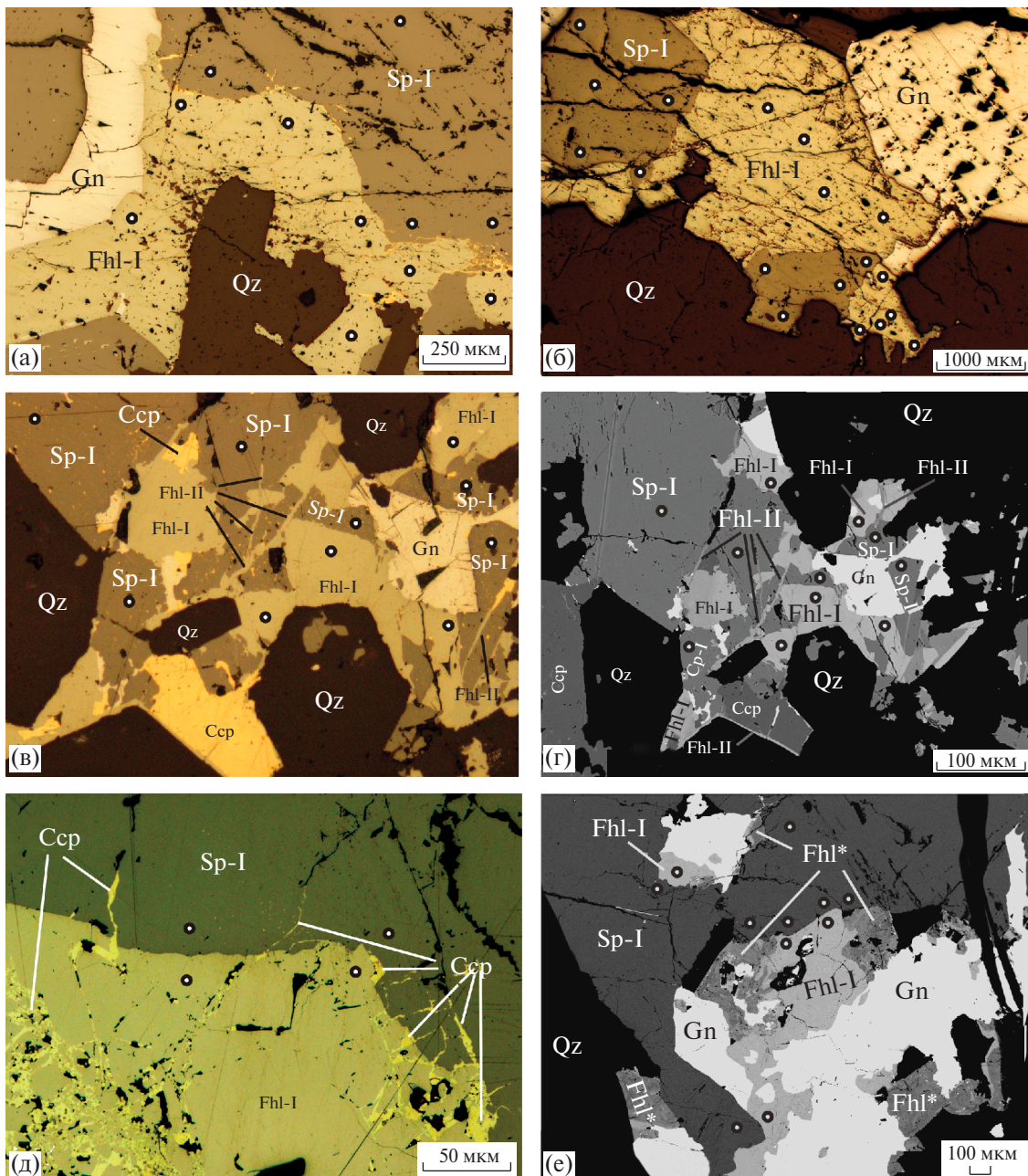
В минеральных агрегатах второй продуктивной стадии, изученных нами, блеклая руда-I, сфалерит-I и галенит обычно заполняют пространства между зернами кварца (Любимцева и др., 2018). В этой ассоциации часто встречается халькопирит, количество которого менялось от образца к образцу. В некоторых из них (обр. 36–01) халькопирит практически отсутствует, в других – этот минерал обнаружен в незначительном количестве (обр.1144др86). Он слагает крупные

самостоятельные выделения (обр.1146др86), мелкие зерна и тончайшие прожилки, которые располагаются преимущественно вдоль контактов сфалерита и блеклой руды, реже проникают вглубь, пронизывая зерна блеклой руды, в меньшей мере сфалерита (обр.208др84). Вместе с халькопиритом в сфалерит-блеклорудных агрегатах встречалась и блеклая руда-II, которая образовалась позже, поскольку в незначительной степени замещает блеклую руду-I и сфалерит-I (обр. 1146др86).

При микроскопических исследованиях и изучении изображений в обратно-рассеянных электронах, полученных с помощью рентгеноспектрального микроанализатора, были выделены четыре типа сростаний сосуществующих блеклой руды и сфалерита.

Тип 1. Агрегаты блеклой руды-I, сфалерита-I и галенита, в которых границы зерен ровные, выполняют интерстиции между зернами кварца, признаки коррозии или замещения между собой и другими минералами отсутствуют (фиг. 2а–г). Ровные границы между указанными минералами, а также отсутствие в сростаниях замещения, совместное выполнение межзерновых пространств позволяет предполагать одновременную кристаллизацию в условиях равновесия.

Тип 2. Агрегаты блеклой руды-I, сфалерита-I и галенита (тип 1) подверглись последующим изменениям. Они проявились в виде интенсивного



Фиг. 2. Срастания сосуществующих блеклой руды и сфалерита

Fhl и Fhl* – гомотенная и неоднородная блеклая руда соответственно; Sp – сфалерит; Gn – галенит; Ccp – халькопирит; Qz – кварц. Римская цифра после названия минерала – генерация. Кружки – точки анализов. Типы срастаний: 1 – а, б; 1* – в, г; 2 – д; 3 – е. Изображения выполнены: а, б, в, д – в отраженном свете; г, е – в обратно-рассеянных электронах.

а – агрегат сфалерита-I, блеклой руды-I, галенита и кварца. На контакте сфалерита и блеклой руды присутствует незначительное количество халькопирита (обр. 1144др86).

б – агрегат сфалерита-I, блеклой руды-I и галенита выполняет промежутки между зернами кварца, ровные границы между рудными минералами свидетельствуют об одновременной их кристаллизации (обр. 1144др86).

в, г – агрегат сфалерита-I, блеклой руды-I, галенита и халькопирита выполняет промежутки между зернами кварца. Халькопирит и блеклая руда-II замещают ранее образованные минералы сфалерит-I и блеклую руду-I и секут их прожилками (обр. 1146др86).

д – агрегат сфалерита-I и блеклой руды-I рассекается сетью тонких прожилков халькопирита (обр. 208др84).

е – агрегат сфалерита-I, блеклой руды-I, галенита и кварца. Гомотенная блеклая руда-I по краям замещается агрегатом более поздней крайне неоднородной блеклой рудой (обр. 36–01).

замещения блеклой руды халькопиритом, образовавшим секущие прожилки, а также частично сфалерита, в котором возникли выклинивающиеся прожилки и эмульсионная вкрапленность халькопирита (фиг. 2д). Такие сростания сфалерита и халькопирита интерпретировались как структуры замещения (Bortnikov *et al.*, 1991). Обнаружено замещение блеклой руды-I и сфалерита-I халькопиритом, сопряженное с тонкими прожилками блеклой руды-II. Поздние процессы могли привести к изменению химического состава блеклых руд и сфалерита и нарушить ранее достигнутое равновесное состояние между ними в местах интенсивного их проявления, но сохранить в участках, не затронутых этими явлениями.

Тип 3. Среди агрегатов блеклых руд-I, сфалерита-I и галенита (тип 1), вдоль границ агрегатов или зерен блеклой руды-I (однородного тетраэдритового состава) обнаружены тонкозернистые “мелко-мозаичные” агрегаты блеклой руды-II, состав которой изменяется внутри них (т.е. проявляется неоднородность агрегатов по составу) (фиг. 2е). Такие структурные взаимоотношения позволяют предположить, что ранняя блеклая руда-I (тетраэдрит) оказалась неустойчивой при наложении поздних процессов. Она подверглась разложению или замещению более поздним неоднородным по составу агрегатом блеклой руды-II (преимущественно, теннантита). Несмотря на то, что ранняя блеклая руда-I подверглась частичному замещению (или разложению), мы допускаем, что незатронутые изменениями агрегаты могли сохранить первоначальные составы, равновесные с сосуществующим сфалеритом-I.

Тип 4. Наблюдалось частичное обрастание одного зерна блеклой руды другим иного состава с признаками замещения раннего зерна (как правило, поздняя блеклая руда окаймляет часть зерна ранней блеклой руды), но границы их зерен с сосуществующим сфалеритом ровные, без признаков реакционных взаимоотношений (фиг. 3). Такие соотношения возможно интерпретировать как “частичное равновесие”, т.е. в системе достигалось равновесие по крайней мере при протекании одной из реакций, но другие процессы или реакции происходили в неравновесных условиях (Helgeson, 1968). В приведенном случае блеклые руды разного состава неравновесны относительно друг друга, как, например, соседние зоны в зональных кристаллах (Barton *et al.*, 1963), но обе могли отлагаться в условиях равновесия со сфалеритом.

Таким образом, сростания сфалерита-I и блеклой руды-I позволяют предположить одновременную кристаллизацию этих минералов и равновесное распределение Fe и Zn между ними. Локальные замещения блеклой руды-I халькопиритом и неоднородным агрегатом поздних блеклых руд не привели к перераспределению этих двух металлов

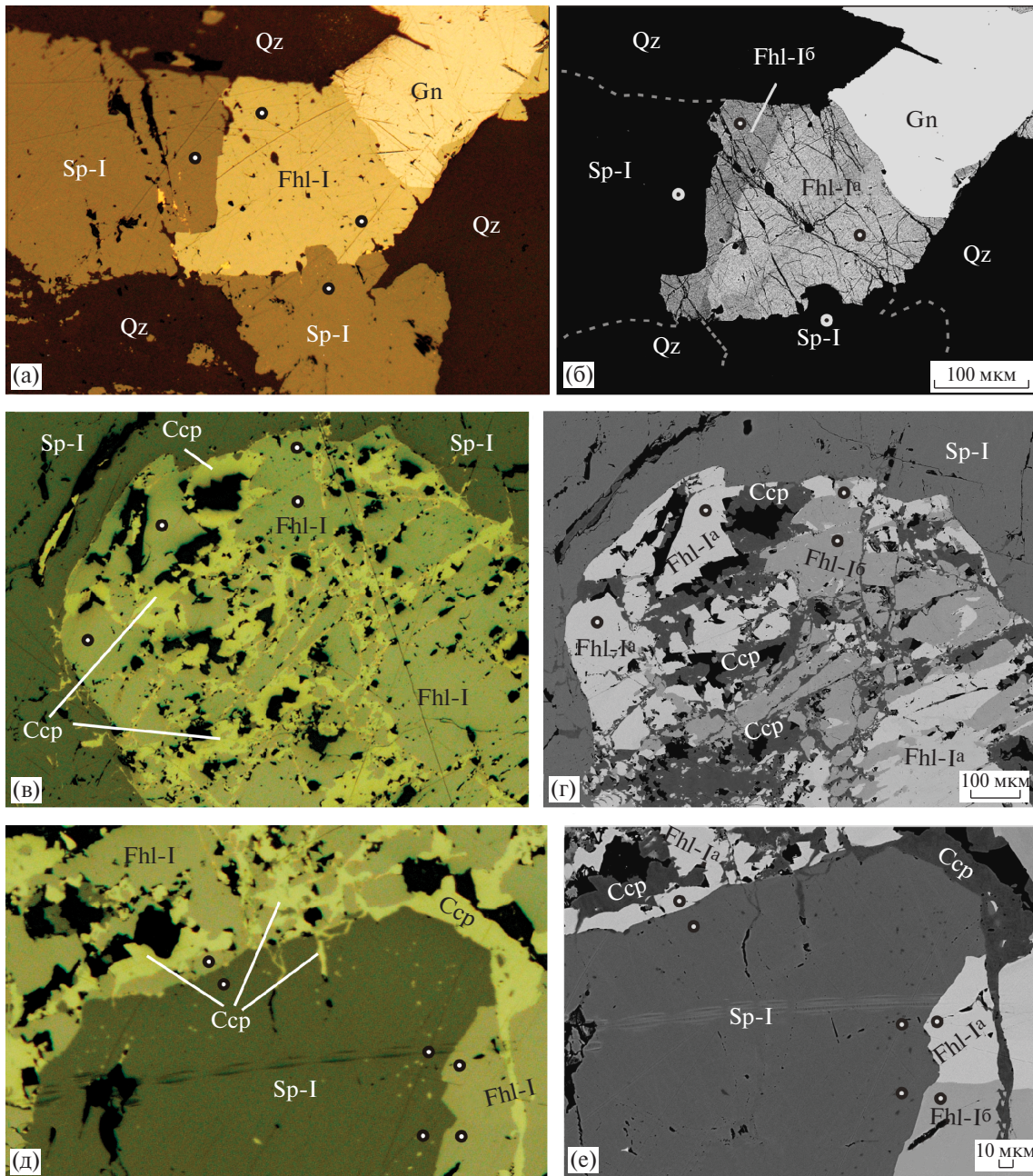
в неизменной блеклой руде-I и сфалерите-I. Следовательно, составы сосуществующих минералов могут быть использованы для оценки температур их кристаллизации с помощью сфалерит-блеклорудного геотермометра.

СОСТАВЫ СОСУЩЕСТВУЮЩИХ СФАЛЕРИТА И БЛЕКЛОЙ РУДЫ

Для того чтобы оценить температуры сокристаллизации блеклой руды и сфалерита, был проведен рентгеноспектральный микроанализ однородных по химическому составу агрегатов. Анализы проводились вблизи границы зерен этой пары минералов (на расстоянии не менее 5 мкм от контакта³) и в центре зерен. В одном полированном шлифе было исследовано несколько участков агрегатов сосуществующих блеклых руд и сфалерита, причем анализ проведен в нескольких точках. Были изучены 24 участка в 4 образцах (4–8 участков в образце) и выполнены 67 анализов блеклой руды (1–9 точек в одном участке) и 75 анализов сфалерита (1–9 точек в одном участке). Расхождения в результатах анализов находились в пределах стандартных отклонений, поэтому эти данные усреднялись, и для расчета температур использовались средние содержания элементов. Учтены только результаты анализов, суммы которых находятся в пределах 100 ± 2 мас.%. Не принимались в расчет данные о содержании Fe в сфалерите, в агрегате которого рентгеноспектральным анализом было выявлено содержание Cu выше 0.9 мас.%, чтобы тем самым исключить анализы с возможным захватом халькопирита. Более высокое содержание Cu до 0.85 мас.% в изученном сфалерите, чем в синтетическом (0.31 мас.%, Sack, Loucks, 1985) не взаимосвязано с повышением количества Fe в нем, поэтому увеличение концентрации Fe в нем не обусловлено “захватом” Cu и Fe из халькопирита при анализе (Любимцева и др., 2018).

Содержание главных компонентов блеклой руды, сосуществующей со сфалеритом, изменяется следующим образом (в мас.%): Cu 37.06–41.46; Ag 0.30–1.46; Fe 1.62–3.29; Zn 4.19–7.65; Sb 8.42–25.43; As 2.98–13.78 и S 24.87–26.94; или в атомных пропорциях в формуле (apfu): Cu 9.60–10.05; Ag 0.04–0.23; Fe 0.48–0.98; Zn 1.05–1.93; Sb 1.07–3.42; As 0.65–2.83 и S 12.80–13.18 (n = 67) (табл. 1). Другие обычные для блеклых руд изоморфные элементы присутствуют в очень низких концентрациях (в мас.%): Bi до 0.29, Pb до 0.23, Cd до 0.19, Se до 0.12 и Hg до 0.06. Очевидно, что в блеклой руде, сосуществующей со сфалеритом, сурьма значительно преобладает

³ Расстояние в 5 мкм было выбрано, чтобы избежать флуоресцентного возбуждения элементов из ассоциирующих минералов (Рид, 1979).



Фиг. 3. Срастания сосуществующих блеклой руды и сфалерита, содержащие структуры частичного обрастания. Обозначения те же что на фиг. 2. Fhl^a и Fhl^b – ранняя и поздняя блеклая руда соответственно. Изображения выполнены: а, в, д – в отраженном свете; б, г, е – в обратно-рассеянных электронах.

а, б – агрегат сфалерита-I, блеклой руды-I и галенита в интерстициях кварца, характерный для 1 типа срастаний. Блеклая руда-I неоднородна: однородное ядро Zn-тетраэдрита ($Sb/(Sb + As) = 0.84$; $Fe/(Fe + Zn) = 0.33$) с одной стороны обрастается блеклой рудой менее сурьмянистого и менее железистого состава ($Sb/(Sb + As) = 0.77$; $Fe/(Fe + Zn) = 0.30$) (обр.1146др86).

в, г, д, е – агрегат сфалерита-I, блеклой руды-I и халькопирита, характерный для 2 типа срастаний. Блеклая руда-I неоднородна и представлена двумя составами: Zn-тетраэдритом (Fhl-I^a) и Zn-теннантитом (Fhl-I^b). Более поздний Zn-теннантит залечивает по прожилкам Zn-тетраэдрит. Обе разновидности блеклой руды-I рассекаются прожилками халькопирита (обр.208др84).

над мышьяком: отношение $Sb / (Sb + As)$ в блеклой руде меняется несущественно – преимущественно от 0.70 до 0.84, и только в двух анализах (обр. 1146др86 и 208др84) отношение $Sb / (Sb + As)$ достигает меньших значений – 0.57 и 0.61, соответственно. В двух анализах блеклой руды из “структур

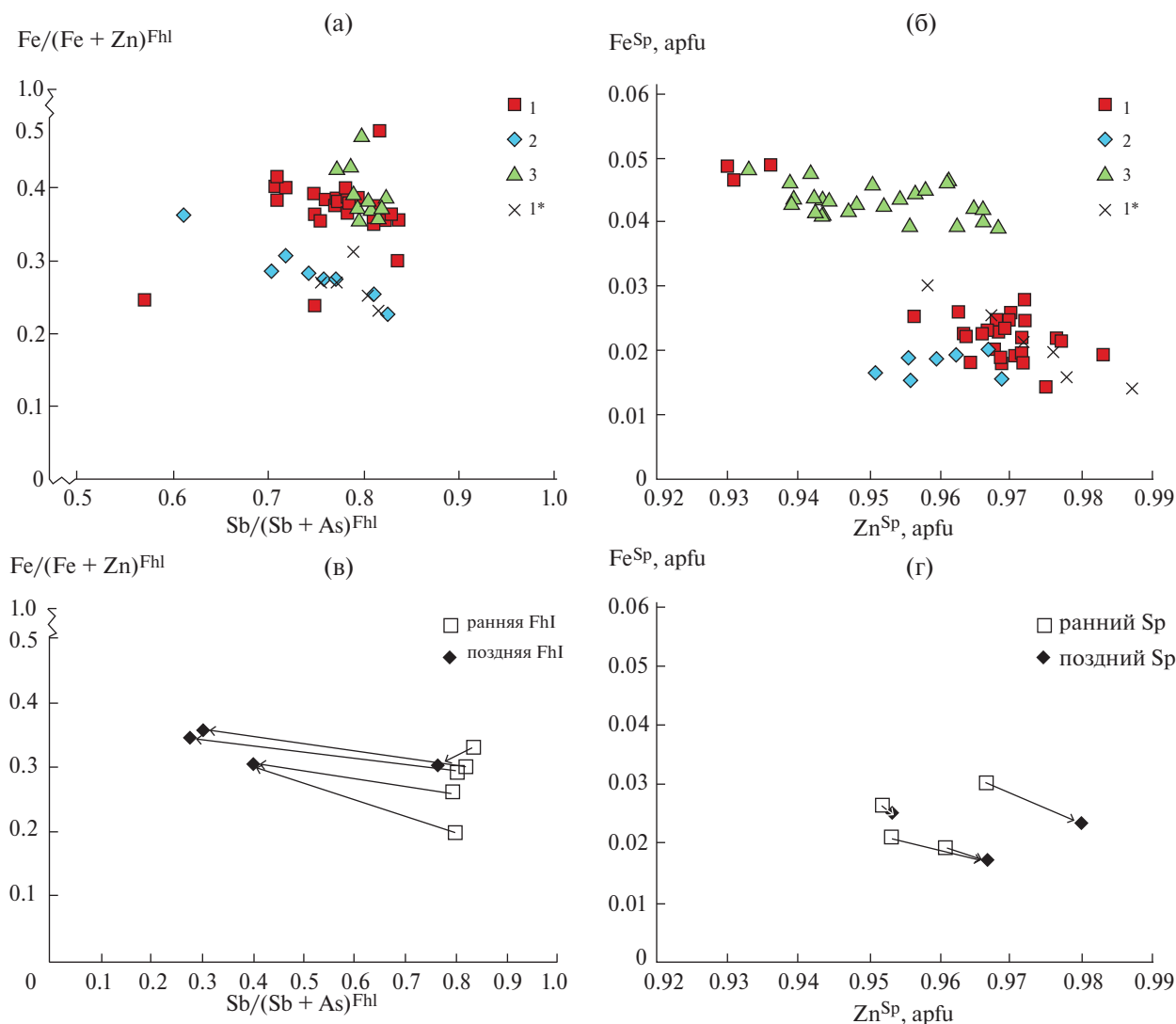
частичного обрастания” отношение $Sb / (Sb + As)$ равно 0.29 и 0.40, т.е. ее состав соответствует теннантиту. В проанализированной блеклой руде цинк преобладает над железом: отношение $Fe / (Fe + Zn)$ изменялось от 0.20 до 0.48, т.е. она является Zn-тетраэдритом (фиг. 4а).

Таблица 1. Химический состав блеклой руды, сосуществующей со сфалеритом

№ п/п	Минеральная разновидность	Концентрация элементов, мас. %								Баланс в-лентностей	Формула, рассчитанная на 29 атомов	Sb/(Sb+As)	Fe/(Fe+Zn)		
		Ag	Cu	Zn	Fe	Pb	Sb	As	Bi					S	
<i>1 тип срастания</i>															
1	Zn-Td	0.67	38.33	5.72	2.11	0.10	24.61	2.98	0.09	25.52	100.17	99.69	$(Cu_{9,86}Ag_{0,10})_{9,96}(Zn_{1,43}Fe_{0,62})_{2,05}(Sb_{3,30}As_{0,65})_{3,95}S_{13,01}$	0.84	0.30
2	Zn-Td	0.58	37.78	5.09	2.40	0.12	25.43	3.08	0.08	25.59	100.19	99.78	$(Cu_{9,74}Ag_{0,09})_{9,83}(Zn_{1,28}Fe_{0,70})_{1,98}(Sb_{3,42}As_{0,67})_{4,10}S_{13,08}$	0.84	0.36
3	Zn-Td	0.68	37.99	5.04	2.47	0.11	24.58	3.10	0.08	25.32	99.47	99.92	$(Cu_{9,85}Ag_{0,10})_{9,95}(Zn_{1,27}Fe_{0,73})_{2,00}(Sb_{3,33}As_{0,68})_{4,01}S_{13,01}$	0.83	0.36
4	Zn-Td	1.28	38.06	4.19	3.29	0.13	24.35	3.36	0.14	25.43	100.24	100.55	$(Cu_{9,80}Ag_{0,19})_{9,99}(Zn_{1,05}Fe_{0,96})_{2,01}(Sb_{3,27}As_{0,73})_{4,01}S_{12,97}$	0.84	0.48
5	Zn-Td	0.89	37.93	6.38	1.63	0.16	23.97	3.35	0.06	25.48	99.86	99.75	$(Cu_{9,78}Ag_{0,14})_{9,92}(Zn_{1,60}Fe_{0,48})_{2,08}(Sb_{3,23}As_{0,73})_{3,96}S_{13,02}$	0.82	0.23
6	Zn-Td	0.99	38.44	5.68	2.20	0.11	23.04	3.80	0.08	25.29	99.73	100.64	$(Cu_{9,90}Ag_{0,15})_{10,06}(Zn_{1,42}Fe_{0,64})_{2,07}(Sb_{3,10}As_{0,83})_{3,93}S_{12,92}$	0.79	0.31
7	Zn-Td	0.41	38.29	5.01	2.65	0.12	22.38	4.34	0.05	25.57	99.00	99.07	$(Cu_{9,86}Ag_{0,06})_{9,92}(Zn_{1,25}Fe_{0,77})_{2,03}(Sb_{3,01}As_{0,95})_{3,96}S_{13,05}$	0.76	0.38
8	Zn-Td	0.53	38.87	5.31	2.49	0.13	22.86	4.60	0.06	26.01	100.86	99.71	$(Cu_{9,83}Ag_{0,08})_{9,91}(Zn_{1,31}Fe_{0,72})_{2,02}(Sb_{3,02}As_{0,99})_{4,01}S_{13,04}$	0.75	0.35
9	Zn-Td	0.91	38.45	6.64	1.78	0.14	22.03	4.55	0.13	25.54	100.23	100.85	$(Cu_{9,82}Ag_{0,14})_{9,95}(Zn_{1,65}Fe_{0,52})_{2,16}(Sb_{2,94}As_{0,99})_{3,92}S_{12,93}$	0.75	0.24
10	Zn-Td	1.26	37.84	4.77	2.71	0.19	21.87	5.29	0.10	25.57	99.63	100.56	$(Cu_{9,71}Ag_{0,19})_{9,90}(Zn_{1,19}Fe_{0,79})_{1,98}(Sb_{2,93}As_{1,15})_{4,08}S_{13,01}$	0.72	0.40
11	Zn-Td	0.51	38.63	4.93	2.82	0.11	21.51	5.48	0.07	26.00	100.08	99.63	$(Cu_{9,79}Ag_{0,08})_{9,87}(Zn_{1,22}Fe_{0,81})_{2,03}(Sb_{2,85}As_{1,18})_{4,02}S_{13,06}$	0.71	0.40
12	Zn-Td	0.63	39.08	6.68	1.88	0.16	17.10	7.95	-	26.26	99.79	99.73	$(Cu_{9,78}Ag_{0,09})_{9,87}(Zn_{1,62}Fe_{0,53})_{2,16}(Sb_{2,23}As_{1,69})_{3,92}S_{13,03}$	0.57	0.25
<i>2 тип срастания</i>															
13	Zn-Td	0.66	37.78	7.40	1.84	0.21	23.85	3.08	0.05	24.96	99.91	103.14	$(Cu_{9,77}Ag_{0,10})_{9,87}(Zn_{1,86}Fe_{0,54})_{2,40}(Sb_{3,22}As_{0,68})_{3,90}S_{12,80}$	0.83	0.23
14	Zn-Td	0.67	38.21	5.93	1.91	-	22.64	4.14	0.07	25.03	98.70	101.24	$(Cu_{9,93}Ag_{0,10})_{10,04}(Zn_{1,50}Fe_{0,57})_{2,06}(Sb_{3,07}As_{0,91})_{3,98}S_{12,90}$	0.77	0.27
15	Zn-Td	1.05	38.39	5.56	2.11	0.18	20.99	5.07	0.10	25.23	98.78	100.45	$(Cu_{9,92}Ag_{0,16})_{10,08}(Zn_{1,40}Fe_{0,62})_{2,02}(Sb_{2,83}As_{1,11})_{3,94}S_{12,92}$	0.72	0.31
16	Zn-Td	0.62	38.66	5.96	2.91	0.17	18.33	7.17	0.05	25.93	99.90	101.41	$(Cu_{9,72}Ag_{0,09})_{9,82}(Zn_{1,46}Fe_{0,83})_{2,29}(Sb_{2,41}As_{1,53})_{3,94}S_{12,92}$	0.61	0.36

3 тип сростания															
17	Zn-Td	0.99	37.51	5.04	2.71	0.17	24.50	3.24	0.07	25.22	99.63	100.76	(Cu _{9,73} Ag _{0,15}) _{9,88} (Zn _{1,27} Fe _{0,80}) _{2,07} (Sb _{3,32} As _{0,71}) _{4,03} S _{12,97}	0.82	0.39
18	Zn-Td	1.02	37.50	5.03	2.42	0.15	24.66	3.43	0.07	25.26	99.68	100.73	(Cu _{9,73} Ag _{0,16}) _{9,89} (Zn _{1,27} Fe _{0,71}) _{1,98} (Sb _{3,34} As _{0,76}) _{4,10} S _{13,00}	0.82	0.36
19	Zn-Td	1.46	37.06	4.27	3.29	0.16	23.91	3.74	0.13	24.89	99.04	102.25	(Cu _{9,69} Ag _{0,23}) _{9,91} (Zn _{1,08} Fe _{0,98}) _{2,06} (Sb _{3,26} As _{0,83}) _{4,09} S _{12,90}	0.80	0.47
20	Zn-Td	0.44	37.93	5.79	2.74	0.18	24.46	3.88	-	25.71	101.21	102.02	(Cu _{9,64} Ag _{0,07}) _{9,71} (Zn _{1,43} Fe _{0,79}) _{2,22} (Sb _{3,25} As _{0,84}) _{4,08} S _{12,96}	0.80	0.36
21	Zn-Td	0.67	38.13	4.69	3.00	0.10	23.23	4.23	0.14	25.36	99.60	101.25	(Cu _{9,82} Ag _{0,10}) _{9,92} (Zn _{1,17} Fe _{0,88}) _{2,05} (Sb _{3,12} As _{0,92}) _{4,05} S _{12,95}	0.77	0.43
4 тип сростания															
22	Zn-Td ^a	0.61	38.44	5.34	2.26	0.23	24.47	2.98	-	25.11	99.67	100.66	(Cu _{9,97} Ag _{0,09}) _{10,06} (Zn _{1,35} Fe _{0,67}) _{2,01} (Sb _{3,31} As _{0,66}) _{3,97} S _{12,90}	0.84	0.33
23	Zn-Td ^b	0.54	38.82	5.74	2.13	0.16	22.73	4.29	0.08	25.96	100.56	98.83	(Cu _{9,85} Ag _{0,08}) _{9,93} (Zn _{1,42} Fe _{0,61}) _{2,03} (Sb _{3,01} As _{0,92}) _{3,94} S _{13,06}	0.77	0.30
24	Zn-Td ^a	0.96	37.64	5.71	2.12	0.16	24.06	3.21	0.12	25.20	99.30	100.18	(Cu _{9,78} Ag _{0,15}) _{9,93} (Zn _{1,44} Fe _{0,63}) _{2,07} (Sb _{3,26} As _{0,71}) _{3,97} S _{12,98}	0.82	0.30
25	Zn-Tn ^b	0.30	41.46	5.64	2.54	0.10	8.42	13.78	0.06	26.94	99.34	99.78	(Cu _{10,05} Ag _{0,12}) _{9,72} (Zn _{1,93} Fe _{0,48}) _{2,41} (Sb _{1,07} As _{2,83}) _{3,90} S _{12,95}	0.27	0.35
26	Zn-Td ^a	0.80	37.04	7.65	1.62	0.16	23.39	3.57	0.10	25.08	99.49	102.51	(Cu _{9,60} Ag _{0,12}) _{9,72} (Zn _{1,93} Fe _{0,48}) _{2,41} (Sb _{3,16} As _{0,79}) _{3,95} S _{12,89}	0.80	0.20
27	Zn-Tn ^b	0.49	39.37	6.67	2.51	0.12	11.99	11.23	0.13	25.95	98.63	102.80	(Cu _{9,81} Ag _{0,07}) _{9,88} (Zn _{1,61} Fe _{0,71}) _{2,33} (Sb _{1,56} As _{2,37}) _{3,93} S _{12,81}	0.40	0.31

Примечание. В пределах каждого типа сростания анализы представлены по мере уменьшения сурьмянистости Sb/(Sb+As). “-” – ниже предела обнаружения (п.о. по критерию 2б). П.о. для элементов-примесей (в мас. %): Ag – 0.04, Bi – 0.05, Se – 0.05, Cd присутствует в анализах (в мас. %): 3, 19, 22–0.09; 7–0.14; 17–0.13; 18–0.12; 27–0.22. Se присутствует в анализах (в мас. %): 9, 14, 17–0.05; 15, 25–0.10; 16, 23, 27–0.07; 22–0.12; 24–0.06. Количество Pb, Cd, Bi и Se не превышает 0.02 ариф, поэтому для простоты восприятия эти элементы не вписаны в формулу блеклой руды. В 4 типе сростаний буквы в минеральной разновидности обозначают: а – ранняя, б – поздняя блеклая руда. Анализы 1, 5–6, 9, 12, 22–23 из обр. 1146др86; 2–4, 7–8, 10–11 – обр.1144др86; 13–16, 24–27 – обр. 208др84; 17–20 – обр. 36–01. Анализы выполнялись в Центре коллективного пользования “ИГЕМ-аналитика” (ИГЕМ РАН). РСМА анализы проводились при ускоряющем напряжении 20 кВ, токе зонда на цилиндре Фарадея 20 нА, диаметре зонда 1 мкм. Время экспозиции при анализе основных элементов составляло 10–20 сек, элементов-примесей – 20–40 сек. Использовались следующие аналитические линии: L α для Sb, Se, Ag, As, Te, Sn; K α для Zn, S, Cu, Fe, Ni, Co, Mn; M α для Hg, Bi, Pb; L β 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, Cu₂FeSn₄ 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. 4. Вариации составов сосуществующих блеклой руды ($Fe/(Fe + Zn)$ vs $Sb/(Sb + As)$) и сфалерита ($Fe, apfu$ vs $Zn, apfu$) для разных типов сростаний: а, б – блеклая руда и сфалерит из 1–3 сростаний, соответственно; в, г – блеклая руда и сфалерит из 4 типа сростаний, соответственно.

Химический состав сфалерита, сосуществующего с блеклой рудой, следующий (в мас.%): Zn 62.10–65.76; Fe 0.79–2.80; Cu н.п.о.–0.94; S 31.95–33.98; или в атомных пропорциях в формуле (apfu): Zn 0.93–0.99; Fe 0.01–0.05; Cu 0–0.02; S 0.98–1.02 ($n = 75$) (табл. 2). Из примесей присутствуют Cd до 0.39 мас.%, Mn до 0.18 мас.%, Sn до 0.31 мас.% и Hg до 0.07 мас.%. Содержание FeS в сфалерите, сосуществующем с блеклой рудой, изменяется преимущественно от 1.4 до 3.0 мол.% (обр.1144др86, 1146др86 и 208др84). Только в обр.36–01 оно выше почти в два раза – от 3.9 до 4.9 мол.% (фиг. 4б).

В “структурах частичного обрастания” в поздней блеклой руде повышается доля теннантитового компонента (табл. 1, ан. № 22–27 и фиг. 4в):

соотношение $Sb/(Sb + As)$ изменяется незначительно (от 0.84 до 0.77 в обр. 1146др86) или существенно (от 0.81 до 0.29 в обр. 208др84). Соотношение железа и цинка в ней также изменяется: в блеклой руде из обр. 208др84 обнаружено повышение соотношения $Fe/(Fe + Zn)$ по мере снижения значения $Sb/(Sb + As)$, т.е. увеличения в ней теннантитового компонента, тогда как соотношения $Fe/(Fe + Zn)$ и $Sb/(Sb + As)$ в блеклой руде из обр. 1146др86 – обратные. Содержание FeS в сфалерите, сосуществующем с блеклой рудой из этих сростаний, изменяется (табл. 2, ан. № 22–27 и фиг. 4г): максимальные различия 0.66 мол.%, а минимальные – 0.12 мол.%. Возможно, что активность FeS во флюиде не оставалась постоянной при кристаллизации ранней и поздней блеклых руд и сосуществующего с ними сфалерита, а снижалась. Это объясняет

Таблица 2. Химический состав сфалерита, сосуществующего с блеклой рудой

№ п/п	Концентрация элементов, мас.%							Формула, рассчитанная на 2 атома	FeS, мол.%
	Zn	Fe	Cu	Cd	S	Mn	Сумма		
<i>1 тип сростания</i>									
1	62.10	2.78	0.84	0.25	32.87	0.12	98.99	$(Zn_{0.93}Fe_{0.05}Cu_{0.01})_{0.99}S_{1.00}$	4.9
2	64.84	1.73	0.11	0.22	33.39	0.08	100.40	$(Zn_{0.96}Fe_{0.03})_{0.99}S_{1.01}$	3.0
3	65.05	1.59	-	0.30	32.66	0.10	99.77	$(Zn_{0.97}Fe_{0.03})_{1.009}S_{1.00}$	2.8
4	64.77	1.45	-	0.28	33.72	-	100.26	$(Zn_{0.96}Fe_{0.03})_{0.98}S_{1.02}$	2.5
5	65.33	1.33	-	-	33.29	-	100.28	$(Zn_{0.97}Fe_{0.02})_{0.99}S_{1.01}$	2.3
6	65.50	1.13	0.34	0.19	32.80	0.04	100.00	$(Zn_{0.98}Fe_{0.02}Cu_{0.01})_{1.00}S_{1.00}$	2.0
7	65.41	1.10	-	0.39	32.42	-	99.35	$(Zn_{0.98}Fe_{0.02})_{1.00}S_{0.99}$	1.9
8	64.99	1.05	-	0.25	33.52	0.04	99.88	$(Zn_{0.96}Fe_{0.02})_{0.98}S_{1.01}$	1.8
9	64.42	0.79	0.94	0.28	32.17	0.05	98.68	$(Zn_{0.97}Fe_{0.01}Cu_{0.01})_{1.00}S_{0.99}$	1.4
10	65.64	0.79	0.25	0.21	32.37	0.03	99.30	$(Zn_{0.99}Fe_{0.01})_{1.00}S_{0.99}$	1.4
<i>2 тип сростания</i>									
11	65.10	1.16	0.19	0.17	33.28	-	99.93	$(Zn_{0.97}Fe_{0.02})_{0.99}S_{1.01}$	2.0
12	63.88	1.06	0.28	0.17	33.09	0.15	98.62	$(Zn_{0.96}Fe_{0.02})_{0.98}S_{1.01}$	1.9
13	64.34	0.96	0.70	0.29	33.74	0.10	100.18	$(Zn_{0.95}Fe_{0.02}Cu_{0.01})_{0.98}S_{1.02}$	1.7
14	65.01	0.88	0.07	0.12	33.32	0.08	99.46	$(Zn_{0.97}Fe_{0.02})_{0.99}S_{1.01}$	1.5
<i>3 тип сростания</i>									
15	63.13	2.79	0.11	0.24	33.60	0.12	100.00	$(Zn_{0.93}Fe_{0.05})_{0.98}S_{1.01}$	4.8
16	63.26	2.73	-	0.22	33.20	0.03	99.49	$(Zn_{0.94}Fe_{0.05})_{0.99}S_{1.01}$	4.8
17	64.26	2.66	0.20	0.26	32.29	0.09	99.80	$(Zn_{0.96}Fe_{0.05})_{1.01}S_{0.99}$	4.7
18	63.85	2.63	0.27	0.33	32.81	0.04	99.92	$(Zn_{0.95}Fe_{0.05})_{1.00}S_{1.00}$	4.6
19	63.36	2.37	0.10	0.25	33.24	0.08	99.48	$(Zn_{0.94}Fe_{0.04})_{0.99}S_{1.01}$	4.1
20	63.69	2.25	0.37	0.28	32.56	0.03	99.17	$(Zn_{0.96}Fe_{0.04}Cu_{0.01})_{1.00}S_{1.00}$	3.9
21	64.36	2.22	0.09	0.22	32.20	0.07	99.19	$(Zn_{0.97}Fe_{0.04})_{1.01}S_{0.99}$	3.9
<i>4 тип сростания</i>									
22	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
23	65.40	1.34	0.18	0.24	32.39	0.08	99.65	$(Zn_{0.98}Fe_{0.02})_{1.01}S_{0.99}$	2.4
24	63.47	1.50	0.56	0.26	32.99	0.08	98.86	$(Zn_{0.95}Fe_{0.03}Cu_{0.01})_{0.99}S_{1.01}$	2.6
25	64.44	1.46	0.23	0.34	33.60	0.09	100.14	$(Zn_{0.95}Fe_{0.03})_{0.98}S_{1.01}$	2.5
26	63.60	1.19	0.60	0.34	33.13	0.05	98.92	$(Zn_{0.95}Fe_{0.02}Cu_{0.01})_{0.98}S_{1.01}$	2.1
27	64.71	0.98	0.27	0.33	33.10	0.03	99.42	$(Zn_{0.97}Fe_{0.02})_{0.99}S_{1.01}$	1.7

Примечание. Анализы представлены по мере уменьшения железистости (FeS) в сфалерите. Во всех анализах Sn не превышает предела обнаружения (п.о., 2σ), за исключением ан. 5, в котором Sn – 0.27 мас.%. Hg присутствует в анализах (в мас.%): 1, 3–0.04; 5, 16, 22–0.05; 19–0.07. 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, Hg – 0.04. Анализы 1, 15–21 из обр. 36–01; 2–3, 6, 9–10, 22–23 – обр. 1146др86; 4–5, 7–8 – обр. 1144др86; 11–14, 24–27 – обр. 208др84.

обратную корреляцию между соотношениями $Fe / (Fe + Zn)$ и $Sb / (Sb + As)$ в блеклой руде из обр. 1146др86 по сравнению с той, что была выявлена при экспериментальных исследованиях, когда при данном Fe / Zn соотношении в сфалерите увеличение As / Sb сопровождалось возрастанием Fe / Zn в сосуществующей блеклой руде (Sack, Loucks, 1985). Сопряженные изменения в составах сосуществующих блеклой руды и сфалерита из сростаний типа 4 позволяют предполагать тенденцию к достижению химического равновесия между флюидом и отлагавшимся из него минералом.

РАСЧЕТНЫЕ ТЕМПЕРАТУРЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ БЛЕКЛЫХ РУД И СФАЛЕРИТА

На основании результатов рентгеноспектрально-микроанализа сосуществующих блеклой руды и сфалерита были рассчитаны 27 значений температур кристаллизации этих минералов, которые расположились в области от 175 до 370 °С (табл. 3). Эти величины, рассчитанные для разных образцов, разных типов сростаний и минеральных ассоциаций, различаются.

Температуры кристаллизации пары сфалерит и блеклая руда из сростаний типа 1 (ровные без признаков замещения границы между блеклой рудой, сфалеритом и галенитом) изменялись от 175 до 325 °С. При самых низких температурах (175–200 °С) отложились сфалерит и блеклая руда, обнаруженные в обр. 1144др86. Более высокие температуры отложения пары сфалерит и блеклая руда получены при изучении других образцов: от 245 до 315 °С (обр. 1146др86) и 325 °С (обр. 36–01).

Температуры отложения пары сфалерит и блеклая руда в сростаниях типа 2 (замещение блеклой руды халькопиритом) изменяются от 200 до 285 °С (обр. 208др84). Эти величины располагаются в интервале значений, рассчитанных для пары из сростаний типа 1. Это дает основание полагать, что замещение блеклой руды халькопиритом не привело к перераспределению Fe и Zn в блеклой руде, сохранился ее равновесный состав со сфалеритом, а полученные значения соответствуют температурам отложения минералов.

Более высокие температуры отложения 285 до 355 °С (обр. 36–01) получены для пары блеклая руда и сфалерит в сростаниях типа 3, где ранняя блеклая руда частично подверглась перекристаллизации с образованием “мелко-мозаичных” структур сростания поздних тетраэдрита и теннантита. Кажется маловероятным, чтобы поздние низкотемпературные локальные преобразования могли сдвинуть обменные реакции между сосуществующими блеклой рудой и сфалеритом в сторону более

высокотемпературных составов. Следовательно, полученные значения могут соответствовать температуре кристаллизации минералов.

Рассчитанные температуры последовательной кристаллизации сфалерита и блеклых руд разного состава из “структур частичного обрастания” лежат между 270 и 275 °С (обр. 1146др86) и 295 и 370 °С (обр. 208др84). Величины, рассчитанные для пары из обр. 1146др86, находятся в хорошем соответствии со значениями 245–315 °С, рассчитанными для сосуществующей пары минералов из сростаний типа 1 в этом же образце. Температуры (295–370 °С) последовательно отложившихся сосуществующих пар минералов из обр. 208др84 оказались выше значений (максимальная величина 285 °С), полученных для кристаллизующихся сфалерита и блеклой руды из сростаний типа 2. Более того, в одном из случаев поздняя блеклая руда оказалась низкотемпературной (295 °С) по сравнению с ранним зерном (330 °С), а в другом случае тенденция обратная: ядро отложилось при 295 °С, а обрастающее его зерно – при 370 °С. Поскольку подток высокотемпературных флюидов был маловероятен, то полученную температуру кристаллизации 370 °С следует считать некорректной, т.к. равновесие между сосуществующими сфалеритом и теннантитом не было достигнуто.

Таким образом, температура совместной кристаллизации сосуществующей блеклой руды, главным образом Zn -тетраэдрита, рассчитанная с помощью сфалерит-блеклорудного геотермометра, изменялась от 175 до 355 °С. Она различна как для пары минералов из одного образца, так и из разных образцов. Погрешность температур, вычисленных с помощью сфалерит-блеклорудного геотермометра, оценивается в ± 20 °С⁴. Следовательно, различия в рассчитанных температурах отложения этих минералов превышают это значение. Можно полагать, что температуры, рассчитанные для пар как из одного образца, так и из разных образцов, отражают реальные изменения в условиях их кристаллизации.

ФЛЮИДНЫЕ ВКЛЮЧЕНИЯ В СФАЛЕРИТЕ

Микротермометрические исследования флюидных включений выполнены в лаборатории геологии рудных месторождений ИГЕМ РАН при помощи микротермокамеры THMSG-600 фирмы “Linkam” (Англия).

В сфалерите, сосуществующем с блеклой рудой, из двух образцов (36–01 и 1146др86) были

⁴ Погрешность температуры определена исходя из значения величин $\Delta\bar{G}_{(Zn)Fe-1} = 2.07 \pm 0.07$ Ккал/моль и $\Delta\bar{G}_{23}^{\circ} = 2.59 \pm 0.14$ Ккал/моль, входящих в уравнение (9, 10).

Таблица 3. Усредненные анализы сосуществующих блеклой руды и сфалерита, температура и фугитивность серы при их сокристаллизации

№ пары	Тип срастания	№ образца	Минерал	n	Концентрация элементов, мас. %											Sb/(Sb+As) ^{Fhl}	Fe/(Fe+Zn) ^{Fhl}	FeS ^{Sp} , мол. %	CuS ^{Sp} , мол. %	T, °C	log f _{S2}
					Ag	Cu	Zn	Fe	Pb	Cd	Sb	As	Bi	S	Сумма						
1	1	1146	Td	2	0.63	38.54	5.55	2.28	0.11	0.03	24.29	3.22	0.10	25.49	100.25	0.82	0.33			245	-8.1
	3		Sp	0.07	65.07	1.44	0.27	0.09	23.86	3.92	0.06	33.15	99.86	0.79	0.37	2.5	0.1			180	-10.7
2	1	1144	Td	9	0.56	38.50	5.07	2.54	0.09	0.09	23.86	3.92	0.06	25.66	100.60	0.79	0.27			280	-6.7
	9		Sp	0.02	65.17	1.22	0.22	0.02	23.25	3.87	0.06	32.80	99.73	0.78	0.38	2.1	0.5			180	-10.7
3	1*	1146	Td	5	0.91	38.26	6.19	1.92	0.16	0.02	23.25	3.87	0.06	25.62	100.33	0.78	0.38			200	-9.9
	6		Sp	0.29	65.19	1.20	0.23	0.05	23.57	3.99	0.05	33.20	99.99	0.76	0.38	2.2	0.0			175	-11.0
4	1	1144	Td	7	0.58	38.12	4.96	2.57	0.11	0.05	23.57	3.99	0.05	25.74	99.66	0.76	0.38			325	-6.0
	4		Sp	0.02	65.22	1.25	0.29	0.05	23.33	4.15	0.04	33.20	99.87	0.66	0.24	1.8	1.2			315	-5.5
5	1	1144	Td	6	0.53	38.43	4.89	2.59	0.13	0.05	23.33	4.15	0.04	25.58	100.02	0.76	0.42			285	-6.5
	4		Sp	0.05	65.00	1.19	0.30	0.02	22.96	4.39	0.17	33.32	99.57	0.76	0.27	1.9	0.4			235	-8.2
6	1	1144	Td	3	0.54	38.48	5.02	2.64	0.13	0.02	22.96	4.39	0.17	25.33	99.23	0.74	0.28			210	-9.1
	4		Sp	1.13	62.78	2.76	0.30	0.02	19.56	6.25	0.08	32.34	99.04	0.66	0.24	1.5	0.1			260	-7.3
7	1	36-01	Td	4	0.77	38.76	6.66	1.83	0.15	0.02	23.73	3.25	0.07	24.98	99.80	0.82	0.24			220	-8.9
	2		Sp	0.70	64.62	1.02	0.27	0.06	20.99	5.07	0.10	33.07	98.73	0.72	0.31	1.9	0.3			200	-9.6
8	1	1146	Td	2	0.70	37.81	7.09	1.91	0.17	0.06	23.73	3.25	0.07	25.33	99.23	0.74	0.28			220	-8.9
	2		Sp	0.29	64.01	1.07	0.26	0.09	22.44	4.46	0.09	33.74	100.09	0.74	0.28	1.9	0.3			260	-7.3
9	2	208	Td	1	0.70	37.63	6.01	1.94	0.18	0.09	22.44	4.46	0.09	25.33	99.23	0.74	0.28			210	-9.1
	1		Sp	0.70	64.34	0.96	0.29	0.06	21.82	4.64	0.03	33.32	99.38	0.74	0.28	1.5	0.1			260	-7.3
10	2	208	Td	1	0.69	38.63	5.93	2.01	0.09	0.06	21.67	4.75	0.06	25.21	98.62	0.74	0.28			210	-9.1
	1		Sp	0.80	64.11	1.10	0.12	0.02	20.99	5.07	0.10	33.07	98.73	0.72	0.31	1.9	0.3			260	-7.3
11	2	208	Td	2	0.80	37.91	6.05	2.02	0.11	0.02	21.67	4.75	0.06	25.21	98.62	0.74	0.28			210	-9.1
	1		Sp	1.05	63.87	0.89	0.30	0.00	20.99	5.07	0.10	33.34	98.87	0.72	0.31	1.6	0.7			200	-9.6
12	2	208	Td	1	0.62	38.66	5.96	2.91	0.17	0.02	18.33	7.17	0.05	25.93	99.90	0.61	0.36			220	-8.9
	1		Sp	0.19	65.10	1.16	0.17	0.02	18.33	7.17	0.05	33.28	99.92	0.61	0.36	2.0	0.3			220	-8.9

Таблица 3. Окончание

№ пары	Тип срастания	№ образца	Минерал	n	Концентрация элементов, мас. %											Sb/(Sb+As) ^{Fhl}	Fe/(Fe+Zn) ^{Fhl}	FeS ^{Sp} , мол. %	CuS ^{Sp} , мол. %	T, °C	log f _{S2}
					Ag	Cu	Zn	Fe	Pb	Cd	Sb	As	Bi	S	Сумма						
15	3	36-01	Td	1	1.12	37.66	4.96	2.55	0.20	0.15	24.55	3.33	0.12	25.37	100.05	0.38	4.7	0.3	355	-5.1	
					0.18	0.18	63.13	2.72	0.24	0.24	0.12	33.41	99.71								
16	3	36-01	Td	4	1.00	37.57	4.98	2.59	0.17	0.08	24.41	3.48	0.12	25.26	99.69	0.38	4.3	0.2	325	-5.9	
					0.11	0.11	63.51	2.46	0.29	0.29	0.12	33.26	99.66								
17	3	36-01	Td	1	0.69	38.22	5.16	2.61	0.15	0.10	24.11	3.55	0.08	25.25	99.92	0.37	4.5	0.5	340	-5.5	
					0.34	0.34	63.70	2.56	0.26	0.26	0.10	32.26	99.13								
18	3	36-01	Td	1	1.02	37.87	4.76	2.53	0.10	0.09	24.42	3.64	0.10	25.16	99.69	0.38	4.4	0.1	325	-5.9	
					0.08	0.08	63.60	2.51	0.28	0.28	0.10	33.39	99.90								
19	3	36-01	Td	1	1.46	37.06	4.27	3.29	0.16	0.09	23.91	3.74	0.13	24.89	99.04	0.47	4.3	0.6	230	-9.2	
					0.39	0.39	63.52	2.44	0.31	0.31	0.13	32.56	99.24								
20	3	36-01	Td	3	0.57	38.05	5.21	2.79	0.13	0.06	23.85	3.98	0.09	25.36	100.11	0.39	4.1	0.3	300	-6.6	
					0.21	0.21	64.21	2.31	0.30	0.30	0.09	32.30	99.34								
21	3	36-01	Td	1	0.80	37.81	4.63	2.99	0.10	0.00	23.83	4.00	0.09	25.14	99.41	0.43	4.6	0.2	285	-7.2	
					0.12	0.12	63.94	2.61	0.25	0.25	0.09	32.52	99.46								
22	4a	1146	Td	1	0.61	38.44	5.34	2.26	0.23	0.09	24.47	2.98	0.04	25.11	99.67	0.33	3.0	0.3	275	-7.1	
					0.16	0.16	64.60	1.72	0.23	0.23	0.04	32.68	99.45								
23	4б	208	Td	1	0.54	38.82	5.74	2.13	0.16	0.04	22.73	4.29	0.08	25.96	100.56	0.30	2.4	0.3	270	-7.1	
					0.18	0.18	65.40	1.34	0.24	0.24	0.08	32.39	99.57								
24	4a	208	Td	2	0.94	37.88	5.74	2.09	0.15	0.10	23.79	3.40	0.08	25.25	99.48	0.30	2.6	0.9	295	-6.4	
					0.56	0.56	63.47	1.50	0.26	0.26	0.08	32.99	98.78								
25	4б	208	Tn	2	0.31	41.23	5.61	2.60	0.11	0.07	8.85	13.60	0.05	26.88	99.39	0.35	2.5	0.3	370	-4.2	
					0.23	0.23	64.44	1.46	0.34	0.34	0.05	33.60	100.05								
26	4a	208	Td	2	0.94	37.17	7.19	1.82	0.14	0.08	23.42	3.67	0.10	24.98	99.53	0.23	2.0	0.7	330	-5.2	
					0.45	0.45	63.88	1.14	0.28	0.28	0.10	33.14	98.89								
27	4б	208	Tn	1	0.49	39.37	6.67	2.51	0.12	0.11	11.99	11.23	0.13	25.95	98.63	0.31	1.7	0.4	295	-6.1	
					0.27	0.27	64.71	0.98	0.33	0.33	0.13	33.10	99.39								

Примечание. Тип срастания: 1 – агрегаты (Fhl+Sp+Gn) в интрегстициях кварца; 2 – агрегаты (Fhl+Sp+Gn), подвергшиеся замещению халькопиритом; 3 – агрегаты (Fhl+Sp+Gn), в которых Fhl-I замещается агрегатом неоднородной Fhl-II; 4 – агрегаты (Fhl+Sp+Gn), в которых наблюдались структуры частичного обрастания одного зерна блеклой руды (Fhl₀) другим (Fhl_n). n – количество усредненных анализов. В пределах каждого типа срастания анализы представлены по мере уменьшения сурьмянистости Sb/(Sb+As). 1* – в агрегате (Fhl+Sp+Gn) присутствует некоторое количество халькопирита и блеклой руды-II, которые замещают Fhl-I и Sp-I. Для типа срастания 4: а, б – ранние и поздние минералы соответственно.

обнаружены двухфазовые флюидные включения. Они имеют форму отрицательных кристаллов, а их размеры – от 3 до 25 мкм. Флюидные включения равномерно распределены по объему сфалерита и являются первичными (Реддер, 1987). При комнатной температуре во флюидных включениях содержится водно-солевой раствор и пузырек пара. Результаты микротермометрических исследований этих образцов приведены в табл. 4.

Флюидные включения гомогенизировались в жидкость в области температур от 224 до 255 °С. Плавление льда в них начиналось около –30 °С. Это ниже температур эвтектики в системах H₂O–NaCl (–21.2 °С) и H₂O–NaCl–KCl (–22.9 °С), но выше температур эвтектики в системах H₂O–MgCl₂ и H₂O–NaCl–MgCl₂, соответственно

–33.6 °С и –35 °С (Bakker, Baumgartner, 2012) и –37 °С в системе H₂O–NaCl–FeCl₂ (Борисенко, 1977). Это может свидетельствовать о том, что включения содержат щелочно-хлоридный раствор, в котором помимо NaCl и KCl присутствуют другие соли, возможно, FeCl₂ и MgCl₂ (Борисенко, 1977). Плавление кристаллов льда происходило от –3.9 до –5.3 °С. Соленость такого флюида соответствует 6.2–8.2 мас.% экв. NaCl (Bodnar, Vityk, 1994). Плотность водно-солевого раствора, рассчитанная с использованием программы FLINCOR (Brown, 1989), составила 0.87–0.90 г/см³.

Полученные нами параметры флюидных включений в сфалерите согласуются с ранее опубликованными данными о них в этом минерале из месторождения Дарасун: температура гомогенизации

Таблица 4. Результаты термо- и криометрических исследований индивидуальных флюидных включений в сфалерите месторождения Дарасун

№ образца	Тип флюидных включений*	n	T _{гом} , °С	T _{эвт} , °С	T _{пл. льда} , °С	C, мас.% экв. NaCl	d, г/см ³	P, бар
36–01	1, П	5	228	–30	–5.3	8.2	0.90	–
	1, П	3	255	–30	–5.3	8.2	0.87	1418
1146др86	1, П	7	241	–31	–5.0	7.8	0.89	1104
	1, П	4	224	–30	–3.9	6.2	0.89	343
76	1, П	2	383	–40	–6.6	10.0	0.68	–
	1, П	2	381	–39	–5.6	8.9	0.66	–
	1, 2 П	20	367	–54	–13.5	16.8	0.72	190
	1, 2 П	5	333	–39	–5.4	8.4	0.75	130
	1, П	3	318	–54	–6.5	9.5	0.80	–
	1, 2 П-В	14	318	–52	–8.6	12.4	0.83	105
	1, 2 П-В	7	288	–53	–9.7	13.6	0.88	70
	1, П-В	2	274	–50	–9.8	13.7	0.90	–
	1, 2 П-В	23	268	–42	–5.1	8.0	0.85	50
	1, П-В	19	261	–52	–9.8	13.7	0.91	–
	2 П-В	2	260 Г	–27	0.4	0.7	–	40
	1, П-В	2	259	–51	–10.0	13.9	0.92	–
	1, В	3	226	–52	–9.5	13.4	0.92	–
	1, В	16	169	–32	–1.1	1.9	0.92	–
1, В	2	164	–42	–6.4	9.7	0.98	–	
1, В	6	163	–42	–6.4	9.7	0.98	–	
284	1, П	7	299	–35 –31	–5.1	8.0	0.81	–
194 др	1, П	3	204	–34	–5.8	9.0	0.93	–
	1, П-В	8	160	–30	–5.1	8.0	0.97	–
	1, В	5	118	–30	–3.6	5.9	0.99	–

Примечание. *Тип флюидных включений: 1 – двухфазовые газовой-жидкие, 2 – газовые, П – первичные, П-В – первично-вторичные, В – вторичные. n – количество включений. Обр. 36–01 и 1146др86 – данные авторов; обр. 76 – результаты из (Прокофьев, Брусницына, 2001), 284 и 194 др – результаты из (Prokofiev *et al.*, 2010). Давления для обр. 36–01 и 1146др86 рассчитаны по уравнению (Zhang, Frantz, 1987); для обр. 76 – по двухфазовым водно-солевым и существенно газовым флюидным включениям, указывающим на существование двухфазового равновесия.

280–175 °С, соленость 8.2–8.9 мас.% экв. NaCl (сфалерит из галенит-сфалеритовой ассоциации), 205–120 °С и 5.8–12.8 мас.% экв. NaCl (сфалерит из ассоциации с сульфосолями) (Прокофьев и др., 2000), 383–163 °С и 0.7 до 16.8 мас.% экв. NaCl (Prokofiev *et al.*, 2010) и 280–240 °С (Bortnikov *et al.*, 1995). Следует отметить, что подавляющее число флюидных включений были захвачены при давлениях и температурах в области устойчивости однофазного жидкого флюида в системе H₂O–NaCl. Следовательно, температуры гомогенизации флюидных включений ниже истинных температур отложения минералов (Реддер, 1987), в частности сфалерита.

Только в небольшой части изученных зерен сфалерита были обнаружены первичные и первично-вторичные сосуществующие двухфазовые флюидные включения, которые содержали водно-солевой раствор и пузырьки пара, и однофазовые флюидные включения, содержащие преимущественно паровую фазу (табл. 4). Последние были захвачены одновременно, что может свидетельствовать о периодическом отложении сфалерита при “вскипании” флюида. В этом случае температуры гомогенизации могут считаться температурами отложения сфалерита.

ДАВЛЕНИЕ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ РУД

Если состав захваченного флюида во включении и температура его гомогенизации известны, то, используя P-V-T свойства этого флюида, можно определить давление, если температура кристаллизации минерала оценена с помощью независимого метода, например, минеральной термометрии (Roedder, Bodnar, 1980).

Для этой цели нами были использованы уравнения⁵ (Zhang, Frantz, 1987), которые связывают температуру гомогенизации флюидных включений с температурой кристаллизации сфалерита и давлением, при которых эти флюидные включения были захвачены, и составом флюида:

$$P = A_1 + A_2 T$$

где $A_1 = 6.100 \cdot 10^{-3} + (2.385 \cdot 10^{-1} - a_1) T_{\text{гом.}} - (2.855 \cdot 10^{-3} + a_2) T_{\text{гом.}}^2 - (a_3 \cdot T_{\text{гом.}} + a_4 \cdot T_{\text{гом.}}^2) m$,

$A_2 = a_1 + a_2 \cdot T_{\text{гом.}} + 9.888 \cdot 10^{-6} \cdot T_{\text{гом.}}^2 + (a_3 + a_4 \cdot T_{\text{гом.}}) m$,

где T – температура кристаллизации минерала (°С); T_{гом.} – температура гомогенизации (°С); a₁, a₂, a₃ и a₄ – константы, соответствующие наборам экспериментальных данных для каждой из химических

систем: NaCl–H₂O, KCl–H₂O, CaCl₂–H₂O и H₂O; для системы NaCl–H₂O следующие: a₁ = 2.873 · 10¹, a₂ = –6.477 · 10^{–2}, a₃ = –2.009 · 10^{–1} и a₄ = 3.186 · 10^{–3}; m – моляльность = 1000 · C / M[100 – C], где C – соленость флюида (мас.% экв. NaCl); M – молекулярная масса растворенного вещества.

В вычислениях использованы разницы между минимальными/максимальными температурами кристаллизации, рассчитанными с помощью сфалерит-блеклорудного геотермометра, и минимальными/максимальными температурами гомогенизации флюидных включений, с учетом солености H₂O–NaCl флюида, захваченного включениями отдельно для каждого образца (табл. 4). Разница между температурами гомогенизации флюидных включений и температурами кристаллизации сфалерита изменялась от 20 до 100 °С. Полученные величины давления соответствуют от 340 до 1420 бар. Погрешности полученных значений зависит от точности определения температур кристаллизации и влияния на P-V-T свойства флюида других растворенных солей, в нашем случае KCl, FeCl₂ и MgCl₂.

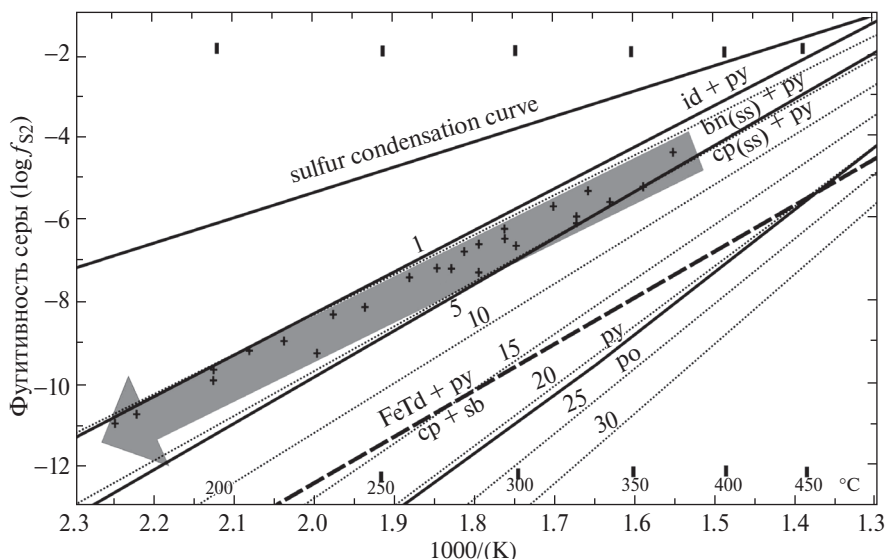
ФУГИТИВНОСТЬ СЕРЫ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ БЛЕКЛЫХ РУД И СФАЛЕРИТА

Сфалерит-I и блеклая руда-I нередко тесно ассоциируют с пиритом-II и арсенопиритом-II, и на основании структурных соотношений отнесены к одной и той же парагенетической ассоциации минералов, отложившейся в условиях равновесия (Любимцева и др., 2018). Содержание железа в сфалерите, ассоциирующем с сульфидами железа, является функцией температуры, давления и фугитивности серы (Barton, Toulmin, 1966; Scott, Barnes, 1971) и используется для оценки режима серы в гидротермальных месторождениях (Barton, 1970; Добровольская и др., 1991). Применив данные о содержании FeS в сфалерите и температурах гомогенизации флюидных включений, можно предложить сценарий эволюции температуры и фугитивности серы ($f_{S_2(\text{раз})}$) при отложении этой минеральной ассоциации.

Полученные данные о температурах кристаллизации сосуществующих сфалерита-I и блеклой руды-I и содержании FeS в сфалерите позволяют уточнить область значений фугитивности серы, при которых отлагались эти минералы. Фугитивность серы рассчитана по уравнению (Lusk, Calder, 2004):

$$\begin{aligned} \log_{10} f_{S_2} = & 11.01 - 9.49(1000/K) + \\ & + [0.187 - 0.252(1000/K)](\text{FeS}^{\text{Sp}}) + \\ & + [0.35 - 0.2(1000/K)](\text{CuS}^{\text{Sp}}), \end{aligned}$$

⁵ Уравнение было получено при изучении синтетических флюидных включений, содержащих различные водно-солевые растворы, с плотностью в диапазоне от 0.6 до 0.9 г/см³, при температурах от 280 до 720 °С и давлениях от 1000 до 3000 бар (Zhang, Frantz, 1987).



Фиг. 5. Диаграмма фугитивность серы ($\log f_{S_2}$) – температура (упрощенная из Lusk, Calder, 2004). Из этой же работы пунктиром – изоплеты по содержанию FeS (мол.%) в сфалерите. Равновесие (FeTd + py)/(cp + sb) взято из работы (Seal *et al.*, 1990). Обозначения: id – идаит, py – пирит, bn – борнит, cp – халькопирит, po – пирротин, FeTd – Fe-тетраэдрит, sb – самородная сурьма. Плюсиками нанесены значения $\log f_{S_2}$ vs T, рассчитанные в данной работе.

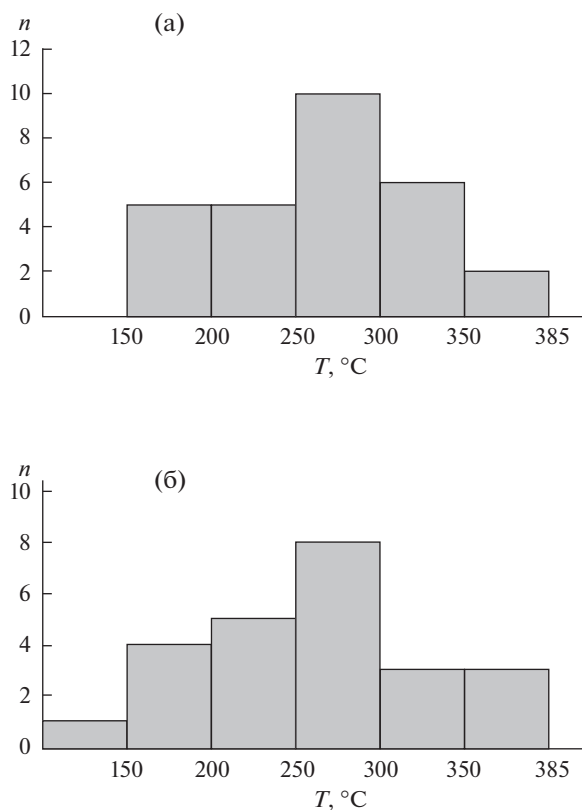
где K – температура Кельвина, FeS^{Sp} и CuS^{Sp} – это мольные доли FeS и CuS в сфалерите, соответственно. При температурах от 355 до 175 °C и содержании FeS в сфалерите от 1.4 до 4.9 мол.%, фугитивность серы изменялась от $10^{-5.5}$ до $10^{-11.0}$ бар (фиг. 5). Тренд эволюции фугитивности серы и температуры располагается в области устойчивости борнит + пирит. Эта ассоциация не была обнаружена в рудах. Однако халькопирит отлагался позже сосуществующих сфалерита-I и блеклой руды-I (Любимцева и др., 2018). Следовательно, расположение тренда в области устойчивости ассоциации пирит + борнит, скорее всего, обусловлено более поздним отложением и неравновесными соотношениями сульфидов железа и меди и сфалерита и блеклой руды. Возможно, что отмеченное выше несоответствие обусловлено неопределенностью экстраполяции положения линии равновесия в область низких температур и фугитивностей серы и погрешностями в оценках температур кристаллизации сосуществующих сфалерита-I и блеклой руды-I. Таким образом, отложение минералов происходило в условиях высокой фугитивности серы при сопряженном снижении этого параметра и температуры.

ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты изучения распределения Fe и Zn между сосуществующими блеклой рудой и сфалеритом и флюидных включений в сфалерите, сосуществующем с блеклой рудой, позволили оценить

температуру, фугитивность серы, давление и состав флюидов, из которых отлагались эти минералы, сопоставить температуры гомогенизации флюидных включений со значениями, рассчитанными по сфалерит-блеклорудному геотермометру, и оценить достоверность последнего.

Установленные нами температуры кристаллизации блеклой руды и сфалерита – от 175 °C до 355 °C (самое высокое значение температуры 370 °C из табл. 3, исключено (см. выше)). Значения температур, полученные по минеральному геотермометру, попадают в область температур гомогенизации флюидных включений в сфалерите – от 120 °C до 383 °C (фиг. 6). Указанные величины ложатся в область значений температур отложения этих минералов, полученных с помощью других пар минералов-геотермометров (Vortnikov *et al.*, 1995): по распределению кадмия в сфалерит-галените (Bethke, Barton, 1971) они составили 336–389 °C, по сероизотопным сфалерит-галенитовым геотермометрам – 228–259 °C (по уравнению из Ohmoto, Rye, 1979) и 255–283 °C (по уравнению из Kajiwara, Krouse, 1971). Необходимо отметить, что температуры гомогенизации флюидных включений в сфалерите из двух образцов оказались ниже температур сфалерит-блеклорудного геотермометра: 228–255 °C против 230–355 °C соответственно (обр. 36–01) и 224–241 °C против 245–315 °C (обр. 1146др86), хотя нижние значения совпадают. Истинные температуры захвата флюидных включений или отложения минералов всегда выше температур гомогенизации флюидных включений,



Фиг. 6. Гистограммы температур, рассчитанных по сфалерит-блеклорудному геотермометру (а) и измеренных во флюидных включениях в сфалерите (б).

за исключением тех случаев, когда они захватывались на кривой равновесия жидкость–пар (Реддер, 1987). Изучение флюидных включений в сфалерите в большинстве изученных образцов из месторождения Дарасун указывают на то, что отложение этого минерала происходило при давлении и температуре выше PT -условий двухфазового равновесия жидкость–пар в системе H_2O – NaCl с содержанием ~ 5 – 15 мас. % экв. NaCl , что препятствовало “вскипанию” минералообразующего флюида. Поэтому температуры гомогенизации флюидных включений в изученном нами сфалерите ниже температур его отложения. Следовательно, можно заключить, что, согласно данным изучения флюидных включений, сфалерит начал кристаллизоваться по крайней мере выше ~ 385 $^{\circ}\text{C}$ (табл. 3).

Исключение составляют немногочисленные группы флюидных включений в сфалерите из образца № 76 (Прокофьев, Брусницына, 2001). Они образуют кластеры сосуществующих флюидных включений: двухфазовых, которые содержат водно-солевую жидкость и пузырек пара, и тех, что захватили малоплотную фазу (пар), которые гомогенизировались при одних и тех же температурах. Они захвачены одновременно и приурочены к одним и тем же зонам роста кристаллов. Присутствие

этих групп флюидных включений указывает на то, что они были захвачены при “вскипании” флюида. Температуры их гомогенизации от 318 до 259 $^{\circ}\text{C}$ могут считаться истинными температурами отложения сфалерита (Реддер, 1987). Очевидно, что эти температуры гомогенизации флюидных включений попадают в область температур, полученных с помощью сфалерит-блеклорудного геотермометра. Отметим также, что как результаты изучения флюидных включений, так и данные сфалерит-блеклорудного геотермометра указывают на то, что температуры отложения этих минералов значительно изменялись в масштабах одного и того же образца (табл. 1, 4).

Таким образом, температуры образования сростаний сфалерита с блеклой рудой, рассчитанные с помощью сфалерит-блеклорудного геотермометра, хорошо согласуются с теми, что оценены по температурам гомогенизации флюидных включений в сфалерите с учетом неопределенности обоих методов.

Ранее флюидное давление в гидротермальной системе месторождения Дарасун оценивалось двумя методами (Ляхов, Дмитриев, 1975_{1,2}; Прокофьев, Зорина, 1996; Прокофьев и др., 2000): по ассоциациям флюидных включений гетерогенного флюида (1540–65 бар), и по включениям насыщенных растворов (2040–95 бар). Давление, рассчитанное по разнице температур гомогенизации двухфазовых флюидных включений и сфалерит-блеклорудных температур и PVT -свойств флюида, составило 340–1420 бар, т.е. располагается в этой же области. Эрозионный срез на площади месторождения Дарасун относительно мезозойской палеоповерхности был оценен в 500–200 м (Гулина, 1988). Рудные тела вскрыты на глубину около 900 м от современной поверхности. Следовательно, минеральные агрегаты в образцах, отобранных на нижних горизонтах, могли отлагаться на глубинах не меньших, чем ~ 1.1 – 1.4 км. Минимальные давления (примерно 100 бар), рассчитанные по данным изучения флюидных включений (Прокофьев и др., 2000; Прокофьев, Брусницына, 2001), соответствуют гидростатическому давлению на глубине приблизительно в 1 км от палеоповерхности грунтовых вод. Флюидные включения, для которых рассчитанное давление 340 бар, могли быть захваченными на глубине около 1250 м (полагая плотность вышележащих пород равной 2.8 г/см³) в условиях литостатической нагрузки. Большие давления (~ 1400 бар) предполагают, что глубину захвата флюидных включений можно оценить примерно в 5 км. Следовательно, более высокие величины давлений могут указывать на большие глубины отложения руд в условиях литостатического давления, чем это следовало из реконструкции мезозойской палеоповерхности (Гулина, 1988), или на то,

что максимальные значения давлений флюида превышали литостатическую нагрузку (Прокофьев, Зорина, 1996). Оцененные давления и глубины образования месторождения Дарасун находятся в области величин, приводимых для золоторудных месторождений, генетически связанных с интрузивным магматизмом или “intrusion related gold deposits”, соответственно < 500–2000 бар и 0.8 – ~8 км (Baker, 2002).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное изучение распределения Fe и Zn между сосуществующими сфалеритом и блеклой рудой и применение сфалерит-блеклорудного геотермометра позволило получить температуры и давления сокристаллизации этих минералов, сопоставимые с данными, полученными при изучении флюидных включений. Это указывает на то, что сфалерит-блеклорудный геотермометр может быть использован для оценки физико-химических параметров гидротермального минералообразования.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что минералы сфалерит-блеклорудно-пирит-арсенопиритовой ассоциации в рудах месторождения Дарасун отлагались при температурах от 175 °С до 355 °С, давлениях 300–1400 бар и фугитивности серы от $10^{-5.5}$ до $10^{-11.0}$ бар из флюидов с соленостью преимущественно от 6 до 13 мас.% экв. NaCl преимущественно в условиях, препятствующих “вскипанию” флюида. Поэтому это явление не могло играть главную роль в отложении минералов. Значительное снижение температур, фугитивности серы и вариации солености флюидов указывают на то, что именно эти физико-химические параметры оказывали решающее влияние на отложение минералов и их химические составы.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность Л.Я. Арановичу и М.Г. Добровольской за полезные замечания и обсуждение различных вопросов при подготовке этой статьи. Авторы благодарны Л.Д. Зориной за предоставленные образцы руд месторождения Дарасун. Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума РАН (программа 0136-2018-0035 “Фундаментальные проблемы геолого-геофизического изучения литосферных процессов”; проект I.19 “Магматизм и образование флюидов и минералов в истории Земли”); РТ-оценки по распределению Fe и Zn выполнены при поддержке Российского Научного Фонда (проект 14-17-00693-П).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Борисенко А.С.* Изучение солевого состава растворов газозо-жидких включений в минералах методом криометрии // Геология и геофизика. 1977. Т. 8. С. 16–27.
- 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.
- Гулина В.А.* Комплексообразование геохимических и геологоструктурных методов при разведке золоторудных месторождений Дарасунского рудного узла: дис. ... канд. геол.-мин. наук. Иркутск, 1988. 251 с.
- Добровольская М.Г., Бортников Н.С., Наумов В.Б.* Железистость сфалерита как показатель режима серы при формировании рудных месторождений // Геология руд. месторождений. 1991. Т. 33. № 5. С. 80–93.
- Коржинский Д.С.* Теоретические основы анализа парагенезисов минералов. М.: Наука, 1973.
- Любимцева Н.Г., Бортников Н.С., Борисовский С.Е., Прокофьев В.Ю., Викентьева О.В.* Блеклая руда и сфалерит золоторудного месторождения Дарасун (Восточное Забайкалье, Россия). Часть I: Минеральные ассоциации и сростания, химический состав и его эволюция // Геология руд. месторождений. 2018. Т. 60. № 2. С. 109–140.
- Ляхов Ю.В.* Температурная зональность Дарасунского месторождения // Геология руд. месторождений. 1975. № 2. С. 28–36.
- Ляхов Ю.В., Дмитриев Л.К.* Физико-химические условия минералообразования на Дарасунском золоторудном месторождении (Восточное Забайкалье) по включениям в минералах. Часть 1. // Минералогический сборник Львовского университета. 1975₁. № 29. В. 3. С. 48–56.
- Ляхов Ю.В., Дмитриев Л.К.* Физико-химические условия минералообразования на Дарасунском золоторудном месторождении (Восточное Забайкалье) по включениям в минералах. Часть 2. // Минералогический сборник Львовского университета. 1975₂. № 29. В. 4. С. 17–22.
- Наумов В.Б., Дорофеева В.А., Миронова О.Ф.* Физико-химические параметры формирования гидротермальных месторождений по данным исследования флюидных включений. II: Месторождения золота, серебра, цинка и свинца // Геохимия. 2014. № 6. С. 483–506.
- Некрасов И.Я., Сорокин В.И., Осадчий Е.Г.* Распределение железа и цинка между сфалеритом и станнином при T=300–500 °С и P=1 кбар // Докл. АН СССР. 1976. Т. 226. № 5. С. 1166–1168.
- Перчук Л.Л.* Равновесия породообразующих минералов. Наука, 1970.
- Перчук Л.Л., Рябчиков И.Д.* Фазовое соответствие в минеральных системах. Т. 287 // Недра, 1976.
- Прокофьев В.Ю., Брусницына Е.А.* Новые данные об условиях формирования сульфидных руд Дарасунского месторождения золота (Восточное Забайкалье) // Тезисы докладов X Международной конференции по термобарогеохимии. 10–14 сентября 2001 г. Александров: ВНИИСИМС, 2001. С. 124–126.

- Прокофьев В.Ю., Зорина Л.Д. Флюидный режим Дарасунской рудно-магматической системы (Восточное Забайкалье) по данным исследования флюидных включений // Геология и геофизика. 1996. Т. 37. № 5. С. 50–61.
- 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. Т. 42. № 6. С. 526–548.
- Реддер Э. Флюидные включения в минералах: в 2-х томах. Мир, 1987.
- Рид С. Электронно-зондовый микроанализ. Мир, 1979.
- Сахарова М.С. Минералогия золота Дарасунского месторождения (Восточное Забайкалье) // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1968. № 11. С. 51–68.
- Смирнов В.И. Региональная и локальная эндогенная рудная зональность // Проблемы постмагматического рудообразования с особым вниманием к геохимии рудных жил. 1965. Т. 2. С. 35–46.
- Смирнов С.С. К вопросу о зональности рудных месторождений // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1937. Т. 6. С. 1071–1082.
- Спиридонов Э.М., Кривицкая Н.Н., Брызгалов И.А., Куликова И.М., Городецкая М.Д. Богатый висмутом аурустибит продукт замещения мальдонита в вулканогенно-плутоногенном месторождении Дарасун (Восточное Забайкалье) // ДАН. 2010. Т. 435. № 4. С. 531–534.
- Тимофеевский Д.А. Геология и минералогия Дарасунского золоторудного региона. М.: Недра, 1972.
- 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.
- Baker T. Emplacement depth and carbon dioxide-rich fluid inclusions in intrusion-related gold deposits // Econ. Geol. 2002. Vol. 97. № 5. P. 1111–1117.
- Bakker R.J., Baumgartner M. Unexpected phase assemblages in inclusions with ternary H₂O – salt fluids at low temperature // Open Geosciences. 2012. Vol. 4. № 2. P. 225–237.
- Barnes H.L. Zoning of ore deposits: types and causes. Earth and environmental science transactions of the royal society of Edinburgh. 1975. Vol. 69. № 13. P. 295–311.
- Barnes H.L. Hydrothermal processes: the development of geochemical concepts in the latter half of the twentieth century // Geochemical Perspectives. 2015. Vol. 4. № 1. P. 1–93.
- Barton P.B. Sulfide petrology // Mineralogical Society of America Special Paper. 1970. Vol. 3. P. 187–198.
- Barton P.B., Toulmin P. Phase relations involving sphalerite in the Fe-Zn-S system // Econ. Geol. 1966. Vol. 61. № 5. P. 815–849.
- Barton P.B., Bethke P.M., Toulmin P. Equilibrium in ore deposits // Spec. Pap. Mineral. Soc. Am. 1963. Vol. 1. P. 171–185.
- Bethke P.M., Barton P.B. Distribution of some minor elements between coexisting sulfide minerals // Econ. Geol. 1971. Vol. 66. P. 140–163.
- Bodnar R.J., Vityk M.O. Interpretation of microthermometric data for H₂O–NaCl fluid inclusions // Fluid inclusions in minerals: methods and applications. Pontignano: Siena, 1994. P. 117–130.
- Bodnar R.J., Lecumberri-Sanchez P., Moncada D., Steele-MacInnes M. Fluid inclusions in hydrothermal ore deposits // Treatise in Geochemistry, 2nd Edition. Elsevier. Oxford. 2014. P. 119–142.
- 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. Vol. 90. № 1. P. 155–180.
- Brown P. FLINCOR: a computer program for the reduction and investigation of fluid inclusion data // Amer. Miner. 1989. Vol. 74. P. 1390–1393.
- 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. Vol. 86. № 5. P. 1070–1082.
- Brown P.E., Lamb W.M. P-V-T properties of fluids in the system H₂O+CO₂+NaCl: New graphical presentations and implications for fluid inclusion studies // Geochim. Cosmochim. Acta. 1989. Vol. 53. № 6. P. 1209–1222.
- Cabri L.J. New data on phase relations in the Cu-Fe-S system // Econ. Geol. 1973. Vol. 68. № 4. P. 443–454.
- Emmons W.H. Hypogene zoning in metalliferous lodes // 16th Intern. Geol. Congress. 1936. Vol. 1. P. 417–432.
- Ghosh-Dastidar P., Pajari G.E., Trembath L.T. Factors affecting the trace element partition coefficients between coexisting sulfides // Econ. Geol. 1970. Vol. 65. № 7. P. 815–837.
- Helgeson H.C. Evaluation of irreversible reactions in geochemical processes involving minerals and aqueous solutions – I. Thermodynamic relations // Geochim. Cosmochim. Acta. 1968. Vol. 32. № 8. P. 853–877.
- Johnson M.L., Jeanloz R. A brillouin zone model for compositional variation in tetrahedrite // Amer. Miner. 1983. Vol. 68. P. 220–226.
- Kajiwara Y., Krouse H.R. Sulfur isotope partitioning in metallic sulfide systems // Canadian Journal of Earth Sciences. 1971. Vol. 8. № 11. P. 1397–1408.
- Kouzmanov K., Pokrovski G. Hydrothermal controls on mineral distribution in porphyry Cu (–Mo–Au) deposits // Spec. Pap., Soc. Econ. Geol. 2012. № 16. P. 573–618.
- Lindgren W. Succession of minerals and temperatures of formation in ore deposits of magmatic affiliation // Trans. Amer. Inst. Mining & Metall. Eng. 1937. Vol. 126. P. 356–376.
- 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 // Chemical Geology. 2004. Vol. 203. № 3. P. 319–345.
- McIntire W.L. Trace element partition coefficients – a review of theory and applications to geology // Geochim. Cosmochim. Acta. 1963. Vol. 27. № 12. P. 1209–1264.
- Ohmoto H. Stable isotope geochemistry of ore deposits // Reviews in mineralogy. 1986. Vol. 16. P. 491–560.

- Ohmoto H., Rye R.O.* Isotopes of sulfur and carbon // *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*. Ed. H.L. Barnes. J. Wiley and Sons, 1979. P. 509–567.
- O'Leary M.J., Sack R.O.* Fe-Zn exchange reaction between tetrahedrite and sphalerite in natural environments // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1987. Vol. 96. P. 415–425.
- Prokofiev V., Zorina L., Kovalenker V., Krasnov A.* Tellurides of the Darasun gold deposit (Eastern Transbaikalia, Russia) and their formation conditions // *Au-Ag-Te-Se deposits. IGCP-486. Proceedings of the 2006 Field Workshop Izmir-Turkey, 24–29 September 2006*. Izmir: Eylül, 2006. P. 145–147.
- 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. Vol. 105. № 2. P. 395–416.
- Raabe K.C., Sack R.O.* Growth zoning in tetrahedrite-tennantite from the Hock Hocking mine, Alma, Colorado // *Can. Mineral.* 1984. Vol. 22. P. 577–584.
- Roedder E., Bodnar R.J.* Geologic pressure determinations from fluid inclusion studies // *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*. 1980. Vol. 8. № 1. P. 263–301.
- Sack R.O.* Thermochemistry of tetrahedrite-tennantite fahlores // *The Stability of Minerals*. Springer, Dordrecht, 1992. P. 243–266.
- 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. Vol. 25. № 5. P. 498–515.
- 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. Vol. 70. P. 1270–1289.
- Sack R.O., Ebel D.S., O'Leary M.J.* Tetrahedrite thermochemistry and metal zoning // *Chemical Transport in Metasomatic Processes*. Springer, Dordrecht. 1987. P. 701–731.
- Scott S.D., Barnes H.L.* Sphalerite geothermometry and geobarometry // *Econ. Geol.* 1971. Vol. 66. P. 653–669.
- Seward T.M., Williams-Jones A.E., Migdisov A.A.* 13.2 The Chemistry of metal transport and deposition by ore-forming hydrothermal fluids // *Treatise on Geochemistry (Second Edition)*. Elsevier, Oxford. 2014. P. 29–57.
- 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. Vol. 67. № 7. P. 924–938.
- Susak N.J., Crerar D.A.* Factors controlling mineral zoning in hydrothermal ore deposits // *Econ. Geol.* 1982. Vol. 77. № 2. P. 476–482.
- Vikent'eva O.V., Bortnikov N.S., Vikentyev I.V., Groznova E.O., Lyubimtseva N.G., Murzin V.V.* The Berezovsk giant intrusion-related gold-quartz deposit, Urals, Russia: Evidence for multiple magmatic and metamorphic fluid reservoirs // *Ore Geol. Rev.* 2017. Vol. 91. P. 837–863.
- Wilkinson J.J., Stoffell B., Wilkinson C.C., Jeffries T.E., Apold M.S.* Anomalously metal-rich fluids form hydrothermal ore deposits // *Science*. 2009. Vol. 323. № 5915. P. 764–767.
- Yardley B.W.D.* 100th Anniversary Special Paper: metal concentrations in crustal fluids and their relationship to ore formation // *Econ. Geol.* 2005. Vol. 100. № 4. P. 613–632.
- Yardley B.W.D., Bodnar R.J.* Fluids in the continental crust // *Geochemical Perspectives*. 2014. V. 3. № 1. P. 1–2.
- Yund R.A., Kullerud G.* Thermal stability of assemblages in the Cu – Fe – S system // *J. Petrol.* 1966. Vol. 7. № 3. P. 454–488.
- Zhang Y.G., Frantz J.D.* Determination of the homogenization temperatures and densities of supercritical fluids in the system $\text{NaCl-KCl-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ using synthetic fluid inclusions // *Chem. Geol.* 1987. Vol. 64. № 3–4. P. 335–350.
- Zorin Y.A., Zorina L.D., Spiridonov A.M., Rutshtein I.G.* Geodynamic setting of gold deposits in eastern and central Transbaikal (Chita region, Russia) // *Ore Geology Reviews*. 2001. V. 17. № 4. P. 215–232.