

ПОСВЯЩАЕТСЯ
90-ЛЕТИЮ ИГЕМ РАН

УДК 553.2

ОСЦИЛЛЯТОРНАЯ ЗОНАЛЬНОСТЬ ТЕННАНТИТА-(Fe)
ЗОЛОТОРУДНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ДАРАСУН
(ВОСТОЧНОЕ ЗАБАЙКАЛЬЕ, РОССИЯ)

© 2020 г. Н. Г. Любимцева^{а, *}, Н. С. Бортников^а, С. Е. Борисовский^а

^аИнститут геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН,
Старомонетный пер., 35, Москва, 119017 Россия

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

Поступила в редакцию 07.08.2019 г.

После доработки 28.01.2020 г.

Принята к публикации 30.01.2020 г.

Изучена осцилляторная зональность в кристаллах теннантита-(Fe), обнаруженных в карбонат-сульфидных агрегатах золоторудного месторождения Дарасун. В строении зональных кристаллов выделены схожие элементы: ядро, “одинаковый осцилляторный ритм”, ритмы с кристаллографическо- и волнисто-осцилляторной зональностями, кайма со слабо уловимой тонкой осцилляторной зональностью. Осцилляторная зональность обусловлена резким изменением содержаний полуметаллов (As и Sb) и формально двухвалентных металлов (Fe и Zn). Изменение содержаний As сопряжено с изменениями концентраций Fe, а Sb – с Zn. Установлено, что в зональных кристаллах от центра к краю повышаются концентрации As, в меньшей степени – содержания Fe: соотношение Sb/(Sb + As) изменяется от 0.44 до 0.03, соотношение Fe/(Fe + Zn) – от 0.38 до 0.75. Эволюция состава зональных кристаллов теннантита-(Fe) сходна с эволюцией состава блеклой руды на месторождении и с эволюцией состава в псевдоморфных ритмично-зональных агрегатах теннантита. Между соотношениями Sb/(Sb + As) и Fe/(Fe + Zn) обнаруживается отрицательная зависимость, более сильная во внутренних ритмах, чем во внешних. Показано, что на ранних стадиях роста кристалла осцилляторная зональность образовалась в условиях, близких к локальному равновесию, при влиянии внешних факторов. Состав зон отражает (беспорядочные) флуктуации внешних параметров, вызванные колебаниями физико-химических условий (T , fS_2 , fO_2 , pH) и состава флюида, его вскипанием или смешением флюидов из разных источников. В дальнейшем изменение морфологии кристаллов и нерегулярные колебания состава кристаллов, проявление различных трендов в изменении поведения компонентов были обусловлены возникновением градиента концентраций на границе минерал-флюид и кинетических явлений на поверхности роста минерала. Процесс образования зональности происходил под влиянием “внутренних” механизмов в условиях, далеких от равновесия, вследствие обратной связи между ростом зон, богатых одним компонентом, в результате градиента концентраций на границе кристалл-флюид, и образованием зоны с другим компонентом, т.е. в результате процесса самоорганизации, без влияния внешних факторов. Сделан вывод, что причиной возникновения осцилляторной зональности в блеклой руде являются различия в растворимости крайних членов теннантит-тетраэдритового твердого раствора, обусловленные изменением условий миграции металлов и полуметаллов из-за падения температуры и снижения солёности флюида. Таким образом, установлено, что образование осцилляторной зональности в кристаллах теннантита-(Fe) на месторождении Дарасун связано с процессами самоорганизации, которые осложнялись беспорядочными флуктуациями (шумами) внешних параметров.

Ключевые слова: месторождение Дарасун, блеклая руда, теннантит, осцилляторная зональность, химический состав, эволюция состава, условия образования

DOI: 10.31857/S0016777020030041

ВВЕДЕНИЕ

В кристаллах и зернах минералов, образовавшихся в результате различных геологических процессов: осадочных, магматических, метаморфических, гидротермальных, в продуктах выветривания, описана осцилляторная зональность (Рамдор, 1962; Григорьев и др., 1969; Yardley et al.,

1991; Jamtveit, 1999; Shore, Fowler, 1996; L'Heu-
geux, 2013 и др.). Осцилляторная зональность особенно часто наблюдалась в минералах переменного состава. Она обнаружена в силикатах: плагиоклазе, гранате, цирконе, турмалине и других (Sibley et al., 1976; Haase et al., 1980; Allègre et al., 1981; Zhai et al., 2014; Jamtveit et al., 1993, 1995;

Melnik, Bindeman, 2018); карбонатах: кальците, доломите и др. (Wang, Merino, 1992); сульфидах: сфалерите, станнине, пирите, арсенопирите, блеклой руде и др. (Аполлонов, 1999; Мозгова, Цепин, 1983; Плотинская и др., 2005; Любимцева и др., 2018_{1,3}, 2019₂; Oen et al., 1980; Di Benedetto et al., 2005; Hackbarth, Petersen, 1984), в самородных металлах, окислах, сульфатах, галидах (Shore, Fowler, 1996). Осцилляторная зональность минералов, обусловленная колебаниями химического состава по мере их роста или образования псевдоморфоз, демонстрирует сложную историю процесса кристаллизации или преобразования после кристаллизации. Изменения состава обнаруживаются вследствие колебаний содержаний не только главных компонентов минерала, но и элементов-примесей и соотношений в минерале изотопов. Исследование этого явления вызывает интерес, так как зональные кристаллы и зерна минералов могут ответить на вопрос, как изменялись условия отложения минералов, при которых они кристаллизовались. Эти сведения полезны для понимания того, каким образом эволюционировала минералообразующая система и какие процессы приводили к кристаллизации минералов.

Осцилляторная зональность, установленная во многих минералах, исследуется почти 150 лет после обнаружения ее в плагиоклазе (Rutley, 1875; цитируется в работе Shore, Fowler, 1996). В кристалле эта зональность представляет собой чередование зон (полос), различающихся химическим составом, которые растут параллельно его граням. Несмотря на множество работ, посвященных этому явлению, и важности его изучения, причины возникновения колебаний остаются не до конца понятыми. Существующие модели, объясняющие образование зональных зерен и кристаллов, основываются на двух различных подходах. В первом случае считается, что зональность обусловлена изменением внешних условий минералообразующей системы, в которой минерал кристаллизовался (Yardley et al., 1991; Jamtveit et al., 1993, 1995). Во втором случае полагают, что зональные кристаллы образовались в результате роста при кратковременных изменениях условий, далеких от химического равновесия (Haase et al., 1980; Allègre et al., 1981; Simakin, 1983; Ortoleva, 1990; Wang, Merino, 1992; L'Heureux, Fowler, 1999; L'Heureux, 2013; Sultan, Abdel-Rahman, 2013). Последние процессы считаются самоорганизующимися и могут происходить без изменения внешних параметров. В первом случае осцилляторная зональность обусловлена “внешним” механизмом, а во втором – “внутренним” механизмом (например, L'Heureux, Fowler, 1999; L'Heureux, 2013).

Блеклая руда, или минералы группы тетраэдрита, с обобщенной формулой $M^{(2)}A_6M^{(1)}(B_4C_2)^{X(3)}D_4S^{(1)}Y_{12}S^{(2)}Z$, где $A = Cu^+, Ag^+$,

\square (вакансия); $B = Cu^+, Ag^+$; $C = Zn^{2+}, Fe^{2+}, Hg^{2+}, Cd^{2+}, Mn^{2+}, Cu^{2+}, Cu^+, Fe^{3+}$; $D = Sb^{3+}, As^{3+}, Bi^{3+}, Te^{4+}$; $Y = S^{2-}, Se^{2-}$; $Z = S^{2-}, Se^{2-}$, \square (Biagioni et al., 2020) проявляет исключительно широкие изменения химического состава, вследствие чего в ее зернах и кристаллах часто наблюдается многообразная неоднородность и зональность, которая обнаружена в целом ряде различных месторождений (Рамдор, 1962; Riley, 1974; Ерёмин и др., 1975; Андреева, Лосева, 1976; Мозгова и др., 1979; Мозгова, Цепин, 1983; Hackbarth, Petersen, 1984; Raabe, Sack, 1984; Бортников и др., 1986; Спиридонов, 1987; Гамянин, Бортников, 1989; Коваленкер, Русинов, 1986; Плотинская и др., 2005, 2015; Спиридонов и др., 2008₂, 2009; Kemkin, Kemkina, 2013; Vassileva et al., 2014; George et al., 2017; Marushchenko et al., 2017; Любимцева и др., 2018₁, 2019₂ и многие другие).

Колебания химического состава блеклой руды связывали с изменениями физико-химических условий: например, с изменениями кислотно-щелочной обстановки при падении температуры (Андреева, Лосева, 1976), со снижением температуры, активности серы в рудообразующем флюиде и условиями миграции металлов и полуметаллов в нем (Бортников и др., 1987), с фракционированием As и Sb и Cu и Ag между блеклой рудой и флюидом (Hackbarth, Petersen, 1984); с особенностями химического состава флюида, из которого отлагалась блеклая руда (Kharbish et al., 2007). Зональность объясняли диффузионным обменом с окружающей средой (Индолев и др., 1974), обособлением теннантитовой и тетраэдритовой составляющих из-за различия энергии ковалентных связей As–S и Sb–S (Рудашевский и др., 1978), различиями в скоростях абсорбции и диффузии определенных элементов (например Te) в растущей зоне кристалла (Плотинская и др., 2005). В работах (Sack, 2017; Sack, Lichtner, 2009) дано термодинамическое обоснование колебаний химического состава блеклой руды и их связи с изменением физико-химических условий.

Осцилляторная ростовая зональность блеклой руды на месторождении Дарасун упоминалась в работах (Бородаев и др., 1988; Спиридонов и др., 2008₂, 2009), но причины ее возникновения и поведение полуметаллов и металлов детально не рассматривались. Нами изучена осцилляторная зональность кристаллов теннантита-(Fe) из этого месторождения и предложены возможные механизмы ее возникновения. Полученные результаты позволят развить представления о природе этого явления в гидротермальных процессах и об условиях кристаллизации блеклой руды на месторождении Дарасун.

ГЕОЛОГИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Месторождение Дарасун расположено в 260 км к северо-востоку от г. Чита в Восточном Забайкалье ($52^{\circ}22'$ с.ш. и $115^{\circ}30'$ в.д.) (фиг. 1). Оно приурочено к пересечению глубинных разломов северо-восточного и северо-западного простираний (Прокофьев и др., 2000, 2010 и ссылки там). Месторождение состоит из золотоносных сульфид-кварцевых жил (более 200) и минерализованных зон дробления, залегающих внутри и вокруг нижневерхнеюрского (160 ± 1 млн лет) субвулканического штока гранодиорит-порфиров (Чернышев и др., 2014) в метаморфизованных габброидах и гранитоидах палеозойского возраста.

На месторождении обнаружено более 100 минералов (Тимофеевский, 1972; Прокофьев и др., 2010 и др.). Рудные тела образовались в три стадии: в раннюю стадию отложились кварцевые, кварц-молибденитовые, кварц-турмалиновые, кварц-пиритовые и пирит-арсенопиритовые ассоциации; в продуктивную – галенит-сфалеритовые, пирротин-халькопиритовые, халькопирит-сульфосольные и сульфоантимонитовые ассоциации; на заключительной – кварц-карбонатные ассоциации (Ляхов, 1975; Сахарова, 1972; Тимофеевский, 1972). Главный промышленный минерал месторождения – самородное золото, которое кристаллизовалось с пирит-арсенопиритовыми ассоциациями, но преимущественно в ассоциации с сульфосолями. Пирит, арсенопирит, халькопирит, сфалерит, галенит и пирротин являются преобладающими сульфидами, реже встречаются антимонит и висмутин. Блеклые руды, сульфоантимониты Pb, сульфовисмутиты Pb, теллуриды Pb, Bi, Ag, Au и сульфотеллуриды Bi – распространенные минералы. Кварц – главный нерудный минерал; карбонаты, турмалин, серицит и хлорит встречаются реже (Тимофеевский, 1972).

Краткое описание блеклой руды месторождения

Блеклая руда на месторождении Дарасун встречается в массивных галенит-сфалеритовых, блеклорудно-халькопиритовых и галенит-бурнонит-блеклорудных агрегатах, которые выполняют пространства между зернами ранних кварца, пирита и арсенопирита (Сахарова, 1966; Тимофеевский, 1972; Любимцева и др., 2018₁, 2019₁ и др.). В них также обнаружены поздние кварц, пирит, арсенопирит, самородное золото, теллуриды Bi, Ag и Au, самородный висмут, карбонаты, сульфосоли: сульфоантимониты Ag, сульфовисмутиты Pb и другие. Выделено четыре генерации блеклой руды (Любимцева и др., 2018₁, 2019_{1,2}). Ранняя блеклая руда-I образует аллотриоморфнозернистые сростания со сфалеритом-I, галенитом-I и мелкозернистыми пиритом-II и арсенопиритом-II с плавными взаимными границами. Блеклая руда-II

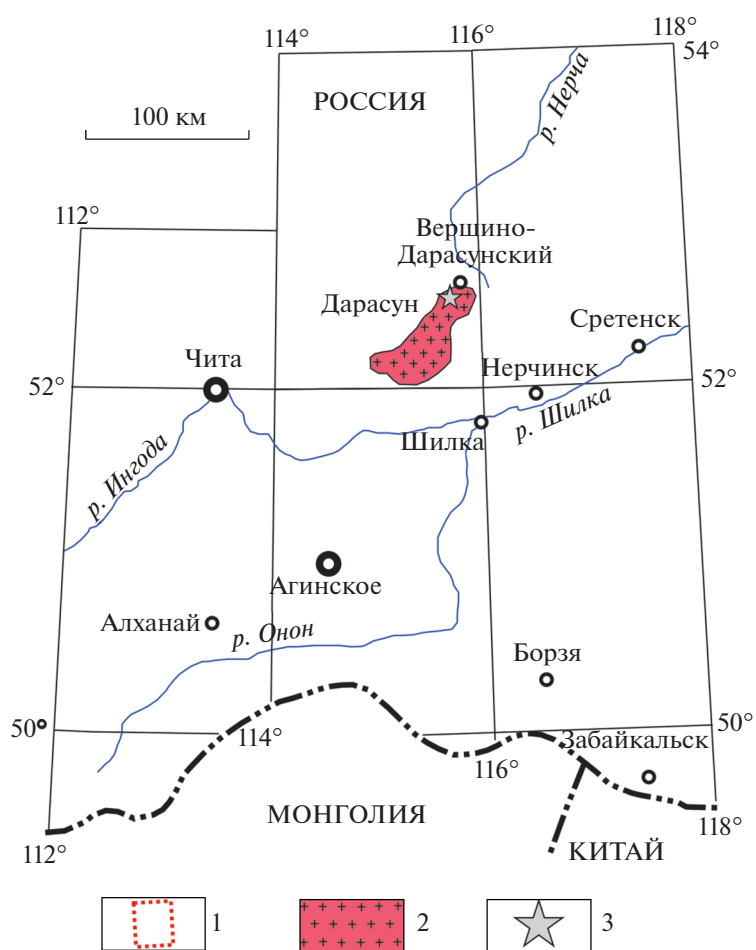
и сфалерит-II ассоциируют с халькопиритом. Блеклая руда-III замещает халькопирит с образованием кольцевых скоплений мелких зерен пирита-III, с ней ассоциируют также «звездочки» сфалерита-III, галенит-II, самородное золото, теллуриды Bi, Pb, Ag; или слагает агрегаты с бурнонитом-I и галенитом-III в интерстициях между зернами пирит-арсенопиритовых агрегатов. Блеклая руда-IV, которая возникла при замещении ранней блеклой руды-I, образует зонально-неоднородные агрегаты в сростании с бурнонитом-II, галенитом-IV и сульфосолями Ag и Bi.

На месторождении Дарасун в блеклой руде установлен практически полный изоморфизм между Sb и As в позиции полуметаллов и между Fe и Zn в позициях, занимаемых формально двухвалентными металлами (Любимцева и др., 2018₁). Обнаружены практически чистые тетраэдрит-(Zn), тетраэдрит-(Fe), теннантит-(Zn) и теннантит-(Fe), идентифицированные в соответствии с номенклатурой Международной минералогической ассоциации (Biagioni et al., 2020). Они содержат Ag до 4 мас. %, Bi и Pb до 3 мас. %, Hg, Cd, Te и Se менее 1 мас. %. Отмечалась тенденция к преобладанию As над Sb в поздних генерациях блеклой руды (Любимцева и др., 2018_{1,3}, 2019_{1,2}). Отложение сфалерит- и бурнонит-блеклорудных парагенезисов происходило при снижении температуры от 355 до 90°C, фугитивности серы от $10^{-5.1}$ до $10^{-11.0}$ и солености флюида (Любимцева и др., 2018₂, 2019₁).

Ранее в блеклой руде месторождения Дарасун были описаны различные типы зональности: 1) ступенчатая ростовая зональность с последовательным контрастным изменением состава зерна от центра к краю от зоны к зоне (Любимцева и др., 2018₁); 2) комбинированная ступенчато-осцилляторная зональность, когда на фоне последовательного скачкообразного изменения состава зон, внутри каждой встречаются тонкие зоны контрастного состава (Любимцева и др., 2018₁); 3) ритмичные агрегаты с осцилляторной зональностью, образующиеся при псевдоморфном замещении раннего тетраэдрита-(Zn) теннантитом-(Fe) в результате взаимосвязанных реакций растворения-переотложения (Любимцева и др., 2018₃, 2019₂).

МЕТОДИКА АНАЛИЗА

Зональность зерен и агрегатов блеклой руды не наблюдалась под оптическим микроскопом, но отчетливо проявилась на картинах в обратном-рассеянных электронах и в характеристических излучениях SbL_{α} , AsL_{α} , ZnK_{α} , FeK_{α} и AgL_{α} при изучении на сканирующем цифровом электронном микроскопе JSM-5610LV (Япония) в лаборатории кристаллохимии минералов (аналитик Л.О. Магазина) и на электронно-зондовом микроанализаторе JEOL JXA-8200 в лаборатории анализа ми-



Фиг. 1. Схема размещения золоторудного месторождения Дарасун (Восточное Забайкалье). 1 – местоположение месторождения; 2 – массивы PZ-MZ гранитов и гранодиоритов, к которым приурочено месторождение Дарасун; 3 – месторождение Дарасун.

нерального вещества ИГЕМ РАН (Центр коллективного пользования “ИГЕМ-аналитика”).

Рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) блеклой руды проводился на электронно-зондовом микроанализаторе JEOL JXA-8200, оснащенном пятью волновыми спектрометрами, при ускоряющем напряжении 20 кВ, токе зонда на цилиндре Фарадея 20 нА и диаметре зонда 1 мкм. Время экспозиции при анализе основных элементов составляло 10–20 с, элементов-примесей — 20–40 с. Использовались следующие аналитические линии: L_{α} для Sb, Se, Ag, As, Te, Sn; K_{α} для Zn, S, Cu, Fe; M_{α} для Hg, Bi, Pb; L_{β} для Cd. Стандартами служили $AgSbS_2$ для Ag, HgS для Hg, $CuFeS_2$ для Fe, CdS для Cd, PbS для Pb, Sb_2S_3 для Sb и S, GaAs для As, CdSe для Se, Cu_2FeSnS_4 для Sn, и химически чистые элементы для Cu, Bi и Te. Расчет поправок осуществлялся по методу ZAF с использованием программы фирмы JEOL.

Изучение изменения концентраций элементов в зональных кристаллах блеклой руды проводилось по результатам анализов в отдельных точках и вдоль профилей, перпендикулярных зональности. Количественный анализ в точках вдоль профиля идентичен обычному анализу. Выбор точек разреза в нужном направлении с заданным интервалом формировался автоматически с сохранением на всем протяжении рентгеновского фокуса. Точное положение начала и конца разреза контролировалось по нагару. Минимальный шаг разреза, равный 1 мкм, был определен, исходя из размера области рассеяния электронного пучка в исследуемой матрице при описанных выше условиях анализа. Всего выполнено 942 рентгеноспектральных микроанализов по трем профилям в зональных кристаллах.

СРАСТАНИЯ, МОРФОЛОГИЯ И ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ЗОНАЛЬНЫХ КРИСТАЛЛОВ ТЕННАНТИТА-(Fe)

Срастания зональных кристаллов

Агрегаты блеклой руды, сложенные как однородными зернами теннантита, так и кристаллами теннантита с осцилляторной зональностью, встречаются вместе с халькопиритом, галенитом, арсенипиритом и карбонатом, которые выполняют пространство между зернами кварца (фиг. 2, За–в). Агрегаты сульфидов тяготеют к границам зерен кварца и наблюдаются в виде мелкой вкрапленности в карбонате. Вместе с карбонатом сульфиды цементируют раздробленные зерна кварца. Зональные кристаллы и однородные зерна теннантита отнесены ко второй генерации блеклой руды (Любимцева и др., 2018₁). Теннантит с осцилляторно-зональным строением нарастает, но не замещает халькопирит (фиг. 3г, е). На теннантит в свою очередь нарастает галенит (фиг. 3д, е). Примечательно, что зональ-

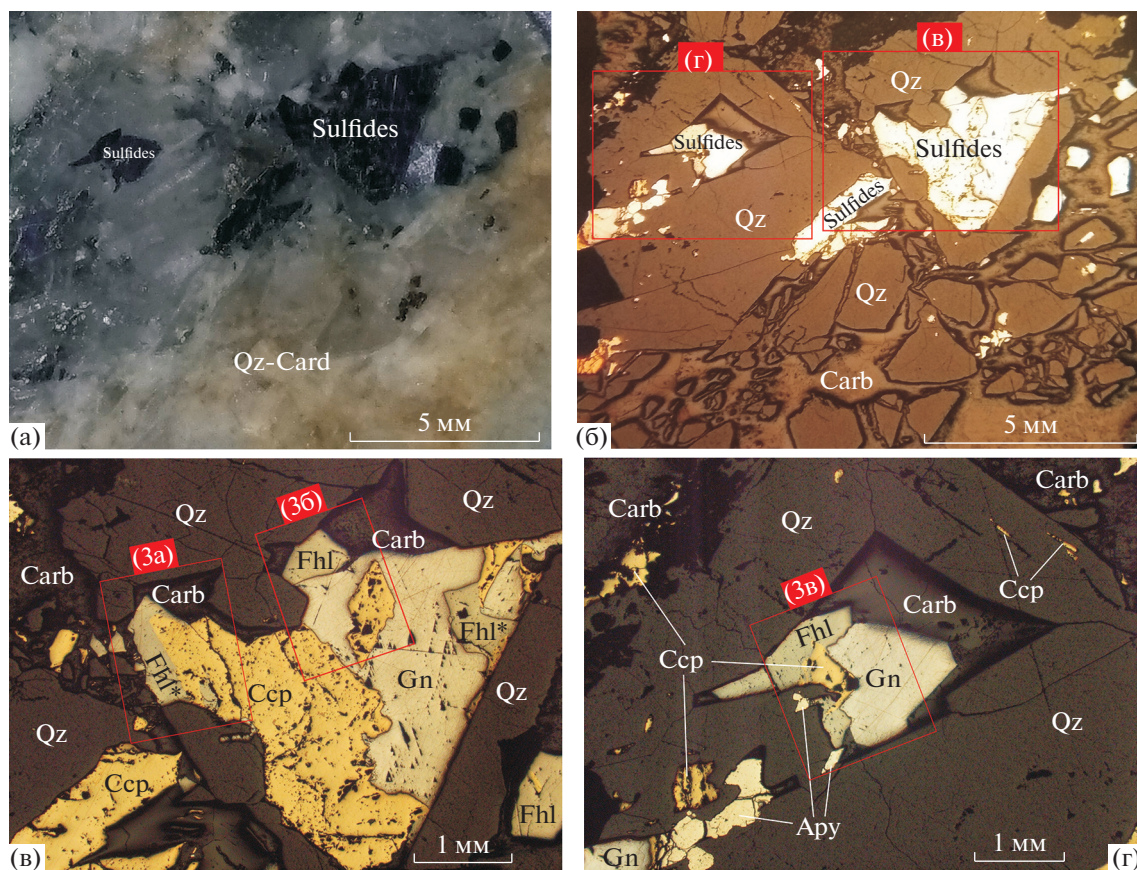
ность теннантита проявилась в тех кристаллах, которые контактируют с карбонатом. В зернах, которые имеют общие границы только с кварцем или другими сульфидами, зональность не наблюдалась. Взаимные границы между сульфидами и карбонатом без признаков реакционных взаимодействий и приуроченность описанных минералов к межзерновым пространствам в кварце указывают на парагенетические соотношения теннантита-(Fe) с халькопиритом, галенитом, арсенипиритом и карбонатом, что предполагает последовательное близкое по времени отложение в условиях равновесия между флюидом и минералами. Следовательно, зональные кристаллы и однородные зерна теннантита отлагались в одной и той же обстановке, которая характеризует условия минералообразования в конце продуктивной стадии.

Морфология и химический состав кристаллов

Морфология зональных кристаллов теннантита-(Fe) показана на фиг. 3. Кристаллы теннантита-(Fe), в которых проявлена осцилляторная зональность, имеют разные сечения: треугольное (зерна 1 и 2) (фиг. 3г), вытянутое шестиугольное (фиг. 3д) и частично-треугольное с винтовым (или спиральным/геликоидальным) ростом (фиг. 3е). На BSE-изображениях (фиг. 3г–е) в картинах зональности кристаллов выделяются *схожие элементы*: ядро, ритмы с кристаллографическо- и волнисто-осцилляторной зональностями, кайма со слабо уловимыми тонкими осцилляциями. В зернах наблюдаются сменяющие друг друга ритмы, внутри которых происходит чередование тонких контрастных по цвету зон-осцилляций, отражающих изменения химического состава минерала в процессе его роста (фиг. 4).

Все кристаллы с осцилляторной зональностью — это теннантит-(Fe), поскольку в них As преобладает над Sb (соотношение $Sb/(Sb + As)$ между 0.03 и 0.44), Fe — над Zn (соотношение $Fe/(Fe + Zn)$ 0.38–0.75) (см. таблицы). В теннантите-(Fe) содержание Ag не превышает 0.45 мас. %. В нем обнаружены Pb (до 0.26 мас. %), Cd, Bi и Se (до 0.20 мас. %). Содержания Hg и Te почти всегда ниже предела обнаружения, в единичных анализах эти величины достигают не более 0.09 и 0.06 мас. % соответственно.

Особенностью всех изученных кристаллов является присутствие в них фрагмента с идентичной осцилляторной зональностью, названного как “одинаковый осцилляторный ритм” (далее используется сокращение “ООР”) (фиг. 5). Ширина этого фрагмента в разных зернах и в разных направлениях роста различается и в среднем изменяется от 30–50 мкм (фиг. 5а, д) до 70 мкм (фиг. 5в). “ООР” во всех изученных зернах обладает ярко выраженными параллельными кристаллографическими гранями роста. В нем выделяются четыре зоны, различаю-



Фиг. 2. Сульфид-карбонат-кварцевый агрегат из золоторудного месторождения Дарасун. Образец кварцевого прожилка мощностью 4 см из жилы Майская с горизонта 335 м. Гнезда сульфидов (Sulfides) в кварц-карбонатном (Qz-Carb) агрегате (а-б). Срастания блеклой руды (Fhl – зональной, Fhl* – незональной), халькопирита (Ccp), галенита (Gn), арсенопирита (Apy) и карбоната (Carb) в межзерновых пространствах кварца (Qz) (в–г). Фото аншлифа (а) и фото в отраженном свете (б–г).

щиеся строением, шириной и составом. В зонах I и IV обнаружено чередование тонких зон-осцилляций, зоны II и III кажутся гомогенными (фиг. 5б, г, е).

После кристаллизации “ООР” морфология и состав этих кристаллов меняются по-разному. Сходство заключается лишь в том, что в них наблюдается осцилляторная зональность. Поскольку история роста этих кристаллов различается, опишем отдельно для каждого из кристаллов картину зональности и химический состав зон.

Кристаллы треугольного сечения

На фиг. 3г виден агрегат теннантита, состоящий из двух сросшихся зональных кристаллов треугольного сечения. Оба зерна зарождаются на выступах зерен халькопирита. Граница (тонкая светло-серая линия на BSE-изображении) между зернами неровная, но взаимная и без следов замещения.

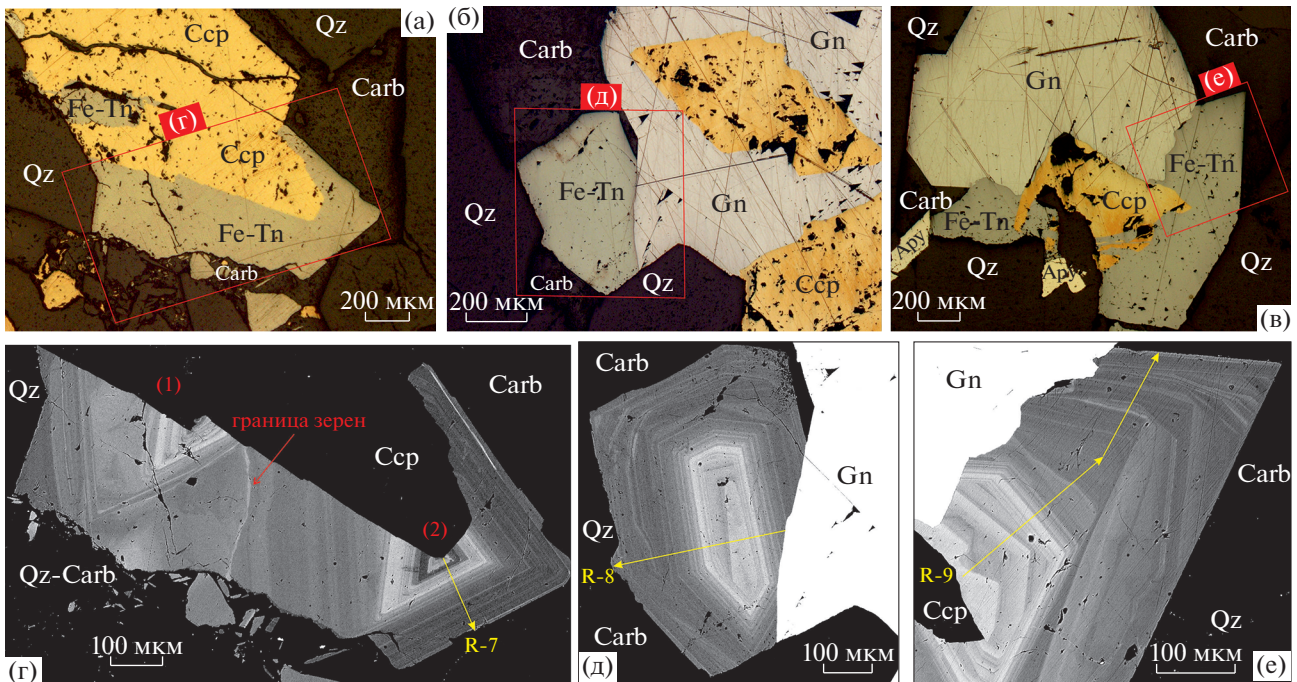
В строении этих кристаллов выделяются как схожие элементы, например, треугольное сече-

ние и осцилляторный рост с кристаллографическими очертаниями зон, так и различия, подчеркивающие индивидуальный рост каждого из двух кристаллов.

В зерне 2 ритмично-зональное строение теннантита на BSE-картинах проявлено ярче (контрастнее), чем в зерне 1 (фиг. 3г), поэтому ниже приведем более подробное описание именно этого кристалла.

На фиг. 3г, 5а, б представлено сечение тетраэдрического кристалла теннантита-(Fe). В его центре наблюдается *ядро* размером 20 мкм, неоднородное по составу, в котором проявляются зоны с размытыми и нечеткими границами. Состав ядра соответствует теннантиту-(Fe): соотношение $Sb/(Sb + As)$ изменяется от 0.16 до 0.36, а $Fe/(Fe + Zn)$ – от 0.71 до 0.56 (фиг. 6, табл. 1, ан. 1–4). Содержание Sb в ядре от центра к его периферии повышается, а As – снижается.

Вокруг ядра развивается *зона (2)* шириной 7 мкм. Граница ее с ядром неровная, зазубренная, “пилообразная”, что свидетельствует о том, что про-



Фиг. 3. Кристаллы теннантита-(Fe) с осцилляторной зональностью в сульфид-карбонатном агрегате, выполняющем интерстиции между зернами кварца. Срастания теннантита-(Fe) (Fe-Tn), галенита (Gn), халькопирита (Ccp), арсенипирита (Ару) и карбоната (Carb) со взаимными границами (а-в). Зональные кристаллы теннантита-(Fe) зарождаются на выступах халькопирита; внутренние зоны ядер обрастают халькопирит (г, е). Галенит срезает часть зонального кристалла теннантита-(Fe), без признаков нарастания: зоны роста теннантита-(Fe) не повторяют контуры галенита (д, е). Желтыми стрелками указаны положения профилей РСМА (R-7, R-8 и R-9). Изображения в отраженном свете (а-в) и их увеличенные фрагменты в BSE (г-е).

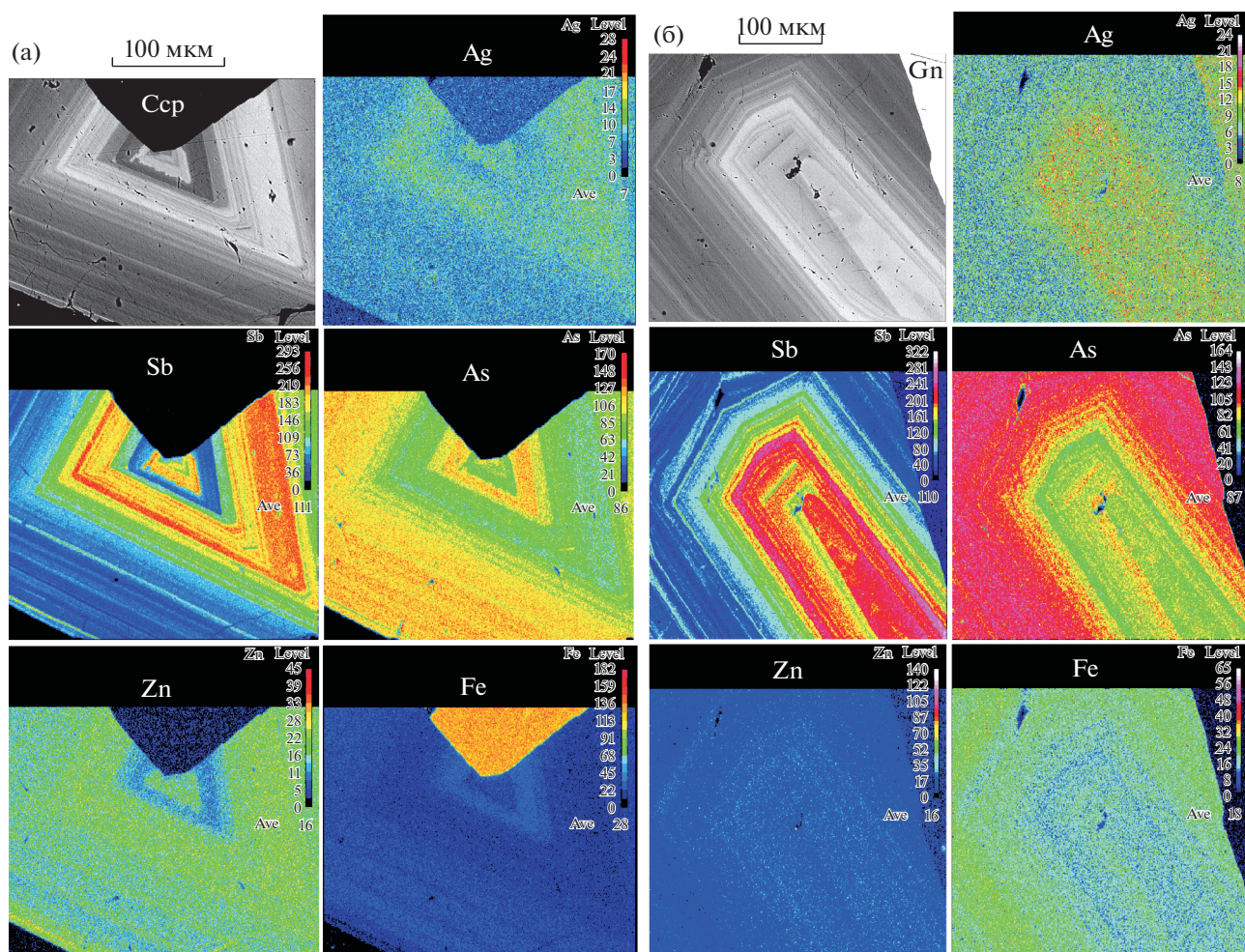
исходило замещение и растворение ранее кристаллизовавшегося ядра кристалла. Зона 2 выглядит однородной, но результаты РСМА показывают постепенное увеличение содержаний As и Fe от ядра к последующей зоне: соотношение $Sb/(Sb + As)$ снижается от 0.15 до 0.07, а соотношение $Fe/(Fe + Zn)$ возрастает от 0.69 до 0.75 (фиг. 6, табл. 1, ан. 5).

Следующая за ней зона (3) мощностью менее 1 мкм начинает серию зон с кристаллографическим очертанием граней (кристаллографическо-осцилляторный ритм). Ее сменяет зона (4) шириной 4 мкм. Зона однородна: соотношения $Sb/(Sb + As)$ 0.16–0.18 и $Fe/(Fe + Zn)$ 0.71–0.67 (фиг. 6, табл. 1, ан. 6).

За зоной (4) следует “одинаковый осцилляторный ритм” шириной 50 мкм (фиг. 6). В зоне I и II “ООР” выявлены наибольшие концентрации Sb. В этих зонах обнаружено постепенное увеличение содержаний Sb и Zn от центра к периферии, которое в зоне I нарушается резкими колебаниями (осцилляциями) содержаний As. Соотношения $Sb/(Sb + As)$ и $Fe/(Fe + Zn)$ в зоне I изменяются соответственно от 0.32 до 0.41 и от 0.56 до 0.49 ($N_{PCMA} = 16$; фиг. 5б, 6, табл. 1, ан. 7–8); в зоне II эти соотношения равны соответственно 0.43–0.44 и 0.48–0.50 ($N_{PCMA} = 4$; фиг. 5б, 6, табл. 1,

ан. 9). В зонах III и IV “ООР” тенденция изменения содержаний полуметаллов и двухвалентных металлов обратная той, что обнаружена в зонах I и II: от центра к периферии происходит увеличение концентраций As и Fe (уменьшение содержаний Sb и Zn), которое в зоне IV осложняется резкими скачками содержаний Sb (Zn). Соотношения $Sb/(Sb + As)$ и $Fe/(Fe + Zn)$ в зоне III изменяются соответственно от 0.32 до 0.28 и от 0.53 до 0.55 ($N_{PCMA} = 4$; фиг. 5б, 6, табл. 1, ан. 10); в зоне IV соответственно от 0.31 до 0.17 и от 0.51 до 0.58 ($N_{PCMA} = 20$; фиг. 5б, 6, табл. 1, ан. 11–15). Колебания состава в зонах I и IV (на BSE-картинах это тонкие темные осцилляции между светлыми осцилляциями в зоне I и тонкие светлые осцилляции между темными осцилляциями в зоне IV) не нарушают общий тренд его эволюции (увеличения содержания Sb и Zn в зоне I и уменьшения содержаний этих элементов в зоне IV).

Ритм (6) шириной 24 мкм, следующий за “ООР”, состоит из чередующихся тончайших зон, слабо различимых на BSE-изображении. В этом ритме продолжается композиционный тренд, выявленный в предшествующих зонах III и IV “ООР”: в нем, также происходит увеличение содержаний As и Fe от внутренней границы к внешней: соотношение $Sb/(Sb + As)$ уменьшается от 0.18 до 0.09,



Фиг. 4. Картины осцилляторной ростовой зональности кристаллов теннантита-(Fe) в BSE и характеристических лучах AgL_{α} , SbL_{α} , AsL_{α} , ZnK_{α} и FeK_{α} . Увеличенные фрагменты фиг. 3г (а) и фиг. 3д (б) размером $\sim 250 \times 250$ и $\sim 350 \times 350$ мкм соответственно. Карты распределения элементов в рентгеновских характеристических излучениях были получены на электронно-зондовом микроанализаторе JEOL JXA-8200 при ускоряющем напряжении 15 кВ, токе зонда на цилиндре Фарадея 20 нА, диаметре зонда 0.5 мкм с интервалами между точками 0.5 мкм и времени экспозиции в точке 100 мс. В правом верхнем углу цветовой шкала, отражающая изменение интенсивности импульсов, соответствующих кондентациям.

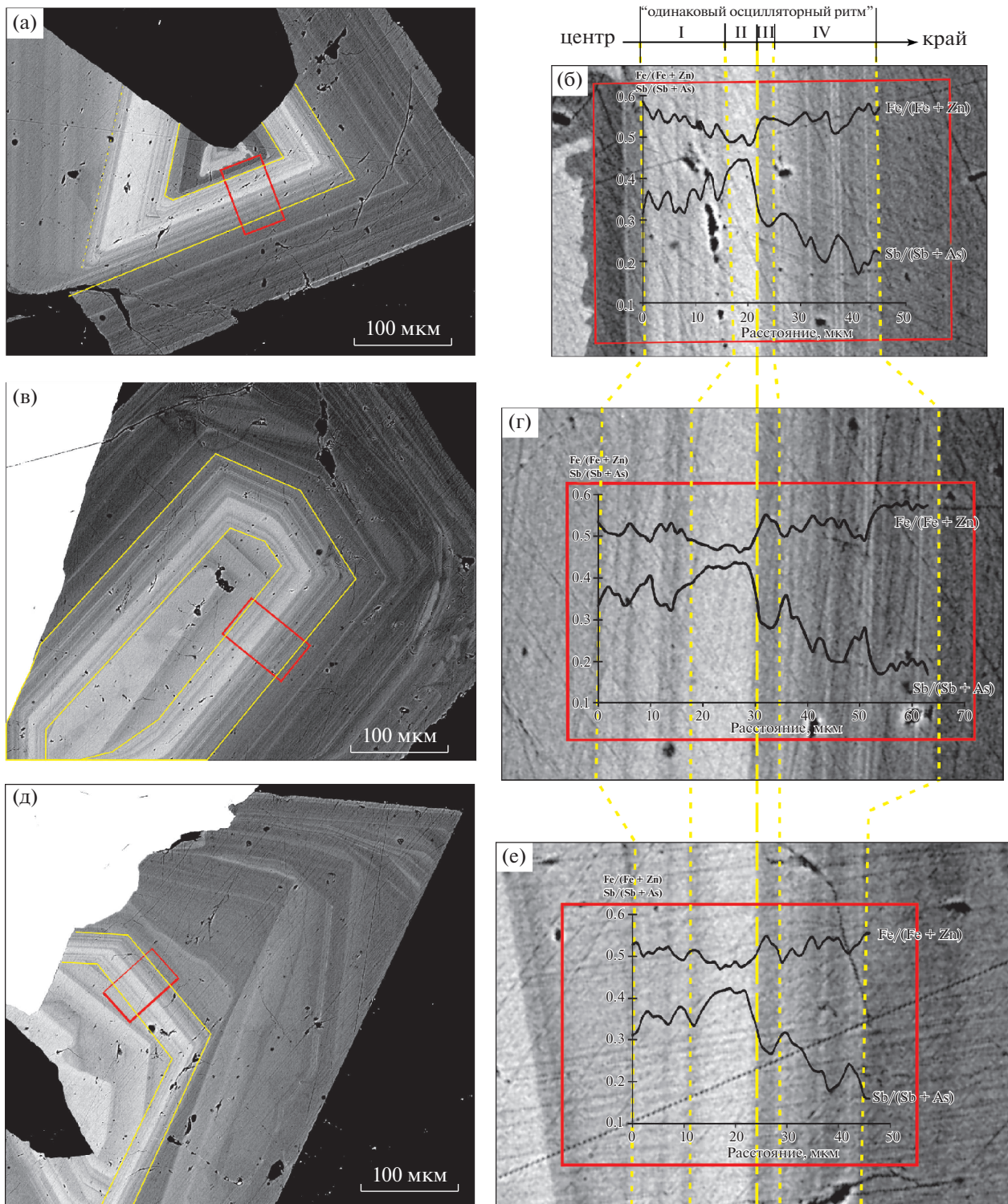
а $Fe/(Fe + Zn)$ возрастает от 0.59 до 0.62 (фиг. 6, табл. 1, ан. 16–17). Отличие ритма (6) от предыдущих зон III и IV “ООР” заключается в менее резких колебаниях состава в нем.

Зона (7) шириной 1 мкм отделяет ритм (8) от предыдущего. В зоне (7) соотношения $Sb/(Sb + As)$ и $Fe/(Fe + Zn)$ составили соответственно 0.17 и 0.57 (фиг. 6, табл. 1, ан. 18), т.е. на границе между ритмами 6 и 8 произошло резкое снижение содержания As и Fe.

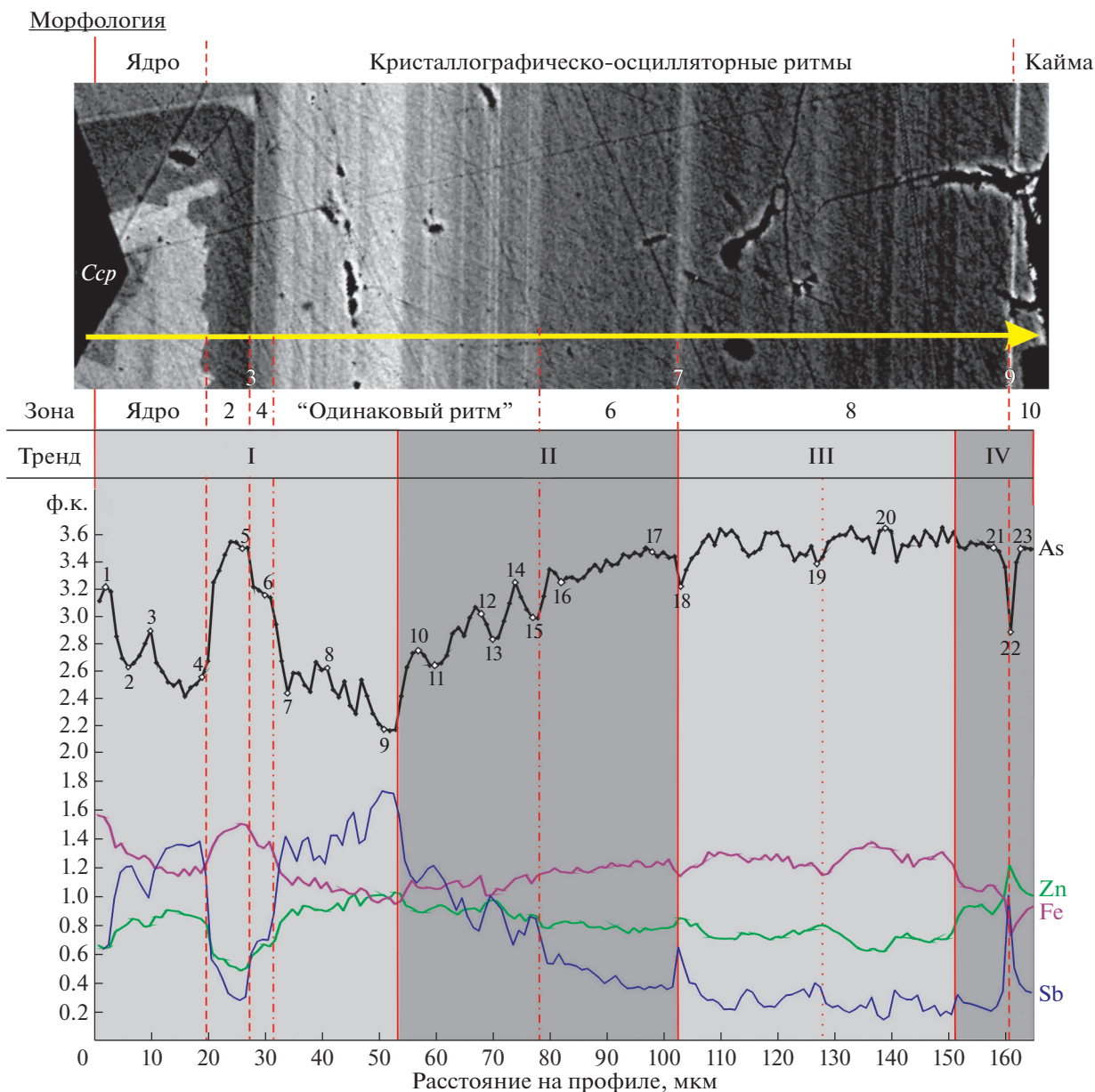
Ритм (8) шириной 57 мкм осложнен несколькими зонами-осцилляциями. Ширина этих зон различна, границы не резкие. Величины соотношений $Sb/(Sb + As)$ и $Fe/(Fe + Zn)$ в этом ритме изменяются соответственно от 0.13 до 0.04 и от 0.50 до 0.69 (фиг. 6, табл. 1, ан. 19–21). Его отличие от предыдущих заключается в том, что не обнаружено по-

вышения или снижения содержаний полуметаллов и двухвалентных металлов от внутренних к внешним границам. Ритм подразделяется на два субритма по амплитудам колебания концентраций двухвалентных металлов. В субритме, ближнем к центру (на профиле 104–127 мкм), содержания двухвалентных металлов изменяются менее заметно (соотношение $Fe/(Fe + Zn)$ лежит между 0.60 и 0.65), чем в субритме, ближнем к краю (на профиле 128–151 мкм), в котором более резкие амплитуды колебаний Fe и Zn (соотношение $Fe/(Fe + Zn)$ варьирует между 0.59–0.69).

Зона (9) шириной ≈ 1 мкм отделяет ритм (8) от зоны (10) (каймы). В ней резко повышается содержание Sb (соотношение $Sb/(Sb + As)$ увеличивается до 0.26) и падает содержание Fe до мини-



Фиг. 5. “Одинаковый осцилляторный ритм” (“ООР”) в зональных кристаллах теннантита-(Fe). В трех изученных зернах (а, в, д) одинаковая последовательность и состав зон I, II, III и IV (б, г, е). BSE-изображения. Желтыми сплошными линиями показан “ООР” (а, в, д), желтыми пунктирными линиями – границы зон в “ООР” (б, г, е). Масштабы графиков (б, г, е) одинаковые.



Фиг. 6. Профили изменения концентраций As, Sb, Fe и Zn (в ф.к.) в зональном кристалле теннантита-(Fe) с треугольным сечением вдоль линии R-7 (по данным 165 точек РСМА с шагом 1 мкм). Здесь и далее: номера точек на концентрационном профиле As соответствуют номерам анализов в таблицах; пунктирными линиями отмечены границы между зонами/ритмами, штрихпунктирной – выделен “ООР”, сплошными – отделены ритмы с различными трендами изменения состава; точно-пунктирной – показана граница между субритмами.

мального в этом зерне: соотношение $Fe/(Fe + Zn)$ 0.38 (фиг. 6, табл. 1, ан. 22).

Зона (10) (кайма), ширина которой изменяется вдоль границы зерна, прерывается, местами достигая максимальной мощности 15 мкм, обрастает зональный кристалл. Ее состав меняется незначительно: соотношение $Sb/(Sb + As)$ уменьшается от 0.13 до 0.09 и близко к значению этого соотношения в ритме (8). Величина же соотношения $Fe/(Fe + Zn)$, равная 0.42–0.48, значительно

ниже, чем в ритме (8), и эти значения являются самыми минимальными в этом зерне (фиг. 6, табл. 1, ан. 23).

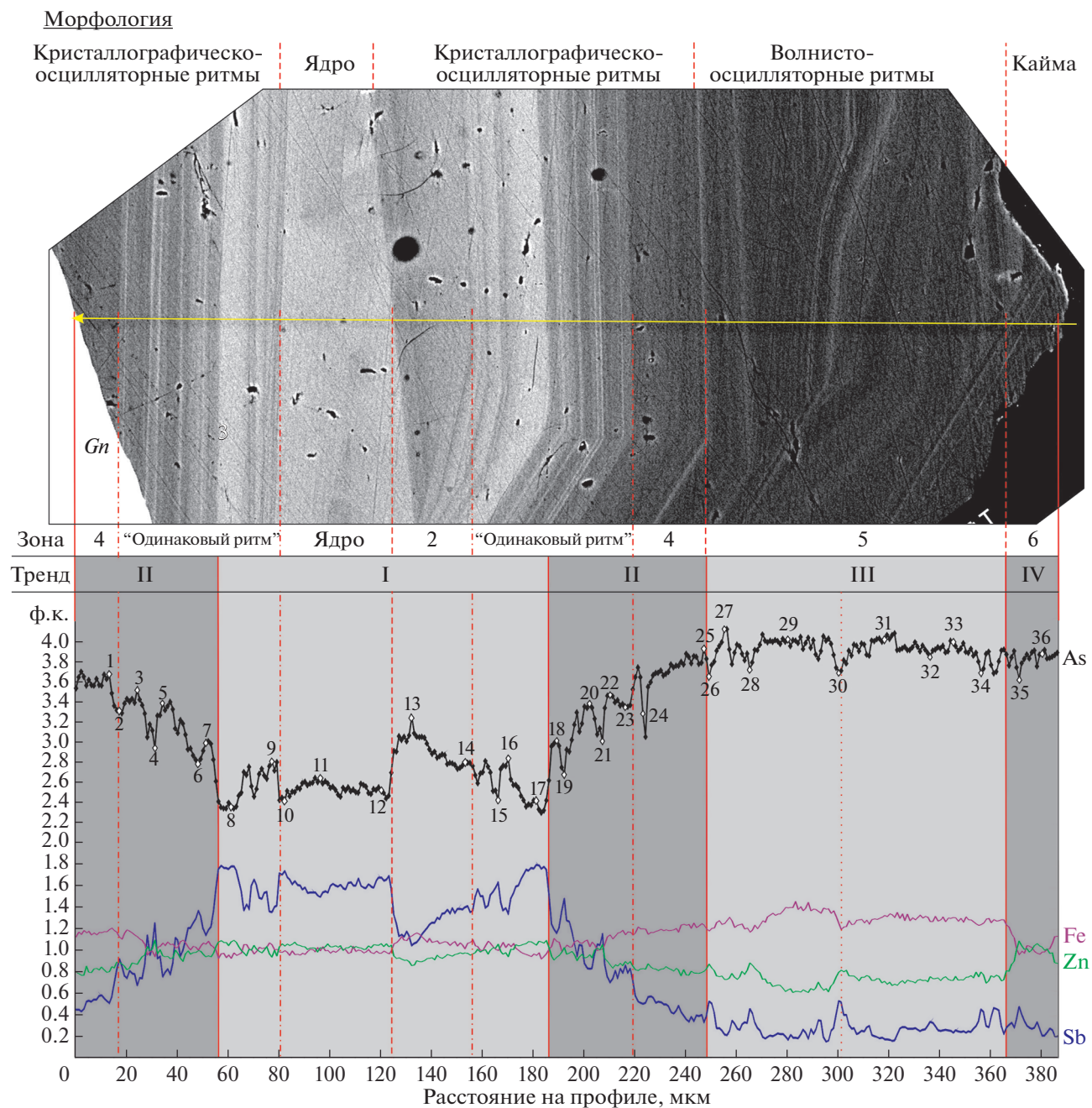
Кристалл вытянутого шестиугольного сечения

На фиг. 3д, 5в, 7 ритмично-осцилляторная зональность теннантита-(Fe) проявлена концентрически вокруг ядра. В кристалле обнаруживаются ритмы с кристаллографическо-осцилляторной и с волнисто-осцилляторной зональностями. В кри-

Таблица 1. Представительные рентгеноспектральные микроанализы зонального кристалла теннантита-(Fe) с треугольным сечением вдоль линии R-7 (выборка из 165 анализов)

№ ан.	Зона	Тренд	Мин. разн-ть	Концентрация, мас. %								Сумма	Баланс валентностей	Формула, рассчитанная на 29 атомов	Sb/(As+Sb)	Fe/(Zn+Fe)	
				Ag	Cu	Zn	Fe	Pb	Sb	As	Bi						S
1			Fe-Tn	0.21	41.34	2.85	5.52	0.12	5.37	15.89	0.19	28.45	99.94	96.2	(Cu _{0,72} Ag _{0,03}) _{9,75} (Zn _{0,65} Fe _{1,48}) _{2,13} (Sb _{0,66} As _{3,17} Bi _{0,01}) _{3,84} S _{13,25}	0.17	0.69
2	ядро		Fe-Tn	0.37	40.82	3.48	4.77	0.13	9.62	12.90	0.09	28.06	100.24	95.8	(Cu _{0,73} Ag _{0,05}) _{9,78} (Zn _{0,81} Fe _{1,29}) _{2,10} (Sb _{1,20} As _{2,61} Bi _{0,01}) _{3,81} S _{13,26}	0.31	0.62
3		Fe-Tn	0.28	41.00	3.45	4.63	0.06	7.93	14.32	0.07	28.29	100.02	95.7	(Cu _{0,73} Ag _{0,04}) _{9,77} (Zn _{0,80} Fe _{1,25}) _{2,04} (Sb _{0,98} As _{2,88} Bi _{0,01}) _{3,87} S _{13,31}	0.25	0.61	
4		Fe-Tn	0.35	40.65	3.62	4.25	0.09	10.96	12.49	0.11	27.92	100.45	96.3	(Cu _{0,74} Ag _{0,05}) _{9,79} (Zn _{0,84} Fe _{1,16}) _{2,00} (Sb _{1,37} As _{2,54} Bi _{0,01}) _{3,92} S _{13,26}	0.35	0.58	
5		2	I	Fe-Tn	0.15	42.35	2.16	5.64	0.12	2.27	17.64	0.09	28.90	99.31	94.2	(Cu _{0,86} Ag _{0,02}) _{9,88} (Zn _{0,49} Fe _{1,50}) _{1,98} (Sb _{0,28} As _{3,48} Bi _{0,01}) _{3,76} S _{13,33}	0.07
6	4		Fe-Tn	0.22	41.80	2.92	4.97	0.16	5.68	15.73	0.10	28.42	99.99	95.7	(Cu _{0,83} Ag _{0,03}) _{9,86} (Zn _{0,67} Fe _{1,33}) _{2,00} (Sb _{0,70} As _{3,14} Bi _{0,01}) _{3,84} S _{13,25}	0.18	0.67
7			Fe-Tn	0.26	41.38	3.71	4.11	0.17	11.23	11.92	0.06	27.80	100.63	96.2	(Cu _{0,91} Ag _{0,04}) _{9,95} (Zn _{0,86} Fe _{1,12}) _{1,98} (Sb _{1,40} As _{2,42}) _{3,83} S _{13,20}	0.37	0.56
8			Fe-Tn	0.25	41.27	3.85	4.02	0.12	9.72	12.82	-	27.92	99.98	95.7	(Cu _{0,88} Ag _{0,04}) _{9,92} (Zn _{0,89} Fe _{1,10}) _{1,99} (Sb _{1,22} As _{2,60}) _{3,82} S _{13,25}	0.32	0.55
9			Zn-Tn	0.35	40.49	4.27	3.55	0.10	13.56	10.46	-	27.45	100.26	96.5	(Cu _{0,84} Ag _{0,05}) _{9,89} (Zn _{1,01} Fe _{0,98}) _{1,99} (Sb _{1,72} As _{2,16}) _{3,88} S _{13,22}	0.44	0.49
10			Fe-Tn	0.28	41.39	3.86	3.92	0.08	8.72	13.53	0.11	28.13	100.00	95.1	(Cu _{0,86} Ag _{0,04}) _{9,90} (Zn _{0,89} Fe _{1,06}) _{1,96} (Sb _{1,08} As _{2,73} Bi _{0,01}) _{3,83} S _{13,28}	0.28	0.54
11	"OOP"		Fe-Tn	0.25	41.19	3.98	3.86	0.17	9.66	12.97	-	28.07	100.18	95.3	(Cu _{0,84} Ag _{0,04}) _{9,88} (Zn _{0,92} Fe _{1,05}) _{1,97} (Sb _{1,20} As _{2,63}) _{3,84} S _{13,29}	0.31	0.53
12		Fe-Tn	0.23	41.45	3.89	4.23	0.12	6.10	14.98	-	28.50	99.52	94.2	(Cu _{0,80} Ag _{0,03}) _{9,83} (Zn _{0,89} Fe _{1,14}) _{2,03} (Sb _{0,75} As _{3,00}) _{3,76} S _{13,36}	0.20	0.56	
13		II	Fe-Tn	0.23	41.25	4.22	3.74	0.13	8.05	13.98	-	28.40	100.00	94.4	(Cu _{0,79} Ag _{0,03}) _{9,82} (Zn _{0,97} Fe _{1,01}) _{1,98} (Sb _{1,00} As _{2,81}) _{3,81} S _{13,36}	0.26	0.51
14			Fe-Tn	0.19	41.57	3.72	4.20	0.08	5.39	16.29	-	28.77	100.23	94.9	(Cu _{0,73} Ag _{0,03}) _{9,76} (Zn _{0,85} Fe _{1,12}) _{1,96} (Sb _{0,66} As _{3,24}) _{3,90} S _{13,35}	0.17	0.57
15			Fe-Tn	0.27	41.16	3.79	4.04	0.09	6.92	14.80	-	28.52	99.64	94.1	(Cu _{0,75} Ag _{0,04}) _{9,79} (Zn _{0,87} Fe _{1,09}) _{1,96} (Sb _{0,86} As _{2,97}) _{3,83} S _{13,39}	0.22	0.56
16			Fe-Tn	0.14	41.85	3.59	4.38	0.18	4.87	16.27	-	28.73	99.99	94.8	(Cu _{0,80} Ag _{0,02}) _{9,82} (Zn _{0,82} Fe _{1,17}) _{1,98} (Sb _{0,59} As _{3,23}) _{3,83} S _{13,34}	0.16	0.59
17	6		Fe-Tn	0.15	42.49	3.42	4.57	0.03	3.06	17.63	0.12	29.05	100.52	94.8	(Cu _{0,82} Ag _{0,02}) _{9,85} (Zn _{0,77} Fe _{1,20}) _{1,97} (Sb _{0,37} As _{3,46} Bi _{0,01}) _{3,83} S _{13,31}	0.10	0.61
18	7		Fe-Tn	0.15	41.88	3.74	4.28	0.08	5.27	16.15	0.06	28.73	100.34	95.0	(Cu _{0,79} Ag _{0,02}) _{9,81} (Zn _{0,85} Fe _{1,14}) _{1,99} (Sb _{0,64} As _{3,20}) _{3,85} S _{13,31}	0.17	0.57
19		III	Fe-Tn	0.12	42.55	3.50	4.51	0.10	3.27	17.10	0.07	28.85	100.06	94.7	(Cu _{0,90} Ag _{0,02}) _{9,91} (Zn _{0,79} Fe _{1,19}) _{1,98} (Sb _{0,40} As _{3,37}) _{3,78} S _{13,30}	0.11	0.60
20	8		Fe-Tn	0.10	42.38	2.76	5.05	0.11	1.18	18.52	-	29.26	99.41	93.3	(Cu _{0,80} Ag _{0,01}) _{9,82} (Zn _{0,62} Fe _{1,33}) _{1,95} (Sb _{0,14} As _{3,63}) _{3,78} S _{13,42}	0.04	0.68
21			Fe-Tn	0.12	42.21	3.88	4.07	0.08	1.68	17.72	0.08	29.39	99.22	91.8	(Cu _{0,80} Ag _{0,02}) _{9,82} (Zn _{0,88} Fe _{1,07}) _{1,95} (Sb _{0,20} As _{3,49} Bi _{0,01}) _{3,70} S _{13,53}	0.05	0.55
22	9	IV	Zn-Tn	0.16	40.69	5.22	2.70	0.16	8.03	14.17	0.13	28.42	99.67	93.9	(Cu _{0,70} Ag _{0,02}) _{9,72} (Zn _{1,21} Fe _{0,73}) _{1,94} (Sb _{1,00} As _{2,87} Bi _{0,01}) _{3,87} S _{13,43}	0.26	0.38
23	10		Zn-Tn	0.14	41.41	4.64	3.26	0.13	3.18	17.65	-	29.19	99.65	93.2	(Cu _{0,66} Ag _{0,02}) _{9,68} (Zn _{1,05} Fe _{0,86}) _{1,92} (Sb _{0,39} As _{3,49}) _{3,88} S _{13,50}	0.10	0.45

Примечание. Здесь и далее: "—" — ниже предела обнаружения, содержания Se и Cd не превышают 0.20 мас. %, "OOP" — "одинаковый осцилляторный ритм", Zn- и Fe-Tn — цинкистый и железистый теннантит. Анализы представлены в порядке расположения их на профиле.



Фиг. 7. Профили изменения концентраций As, Sb, Fe и Zn (в ф.к.) в зональном кристалле теннантита-(Fe) с вытянутым шестиугольным сечением вдоль линии R-8 (по данным 385 точек PCMA с шагом 1 мкм).

сталлографическо-осцилляторных ритмах границы зон следуют параллельно граням кристалла. В волнисто-осцилляторных ритмах их границы уже не повторяют кристаллографические очертания кристалла-шестиугольника: они волнистые, расплывчатые, прерываются и выклиниваются. Состав зерен изменяется “симметрично” (контрастно) относительно ядра. Ниже будет описана картина зональности слева от ядра (на профиле от 80 до 380 мкм), где обнаружено наибольшее количество ритмов и зон.

Ядро кристалла в виде вытянутого шестиугольника размером 40×250 мкм неоднородно по составу: соответствует теннантиту-(Fe–Zn) с незначительными колебаниями соотношений $Sb/(Sb + As)$ и $Fe/(Fe + Zn)$, равными соответственно 0.36–0.42 и 0.47–0.51 (фиг. 7, табл. 2, ан. 10–12). В ядре выявлены максимальное соотношение $Sb/(Sb + As)$ и минимальное соотношение $Fe/(Fe + Zn)$.

Зона (2) нарастает несимметрично на ядро: она окаймляет его слева и полностью отсутствует

Таблица 2. Представительные рентгеноспектральные микроанализы зональной кристалла теннантита-(Fe) с вытянутым шестиугольным сечением вдоль линии R-8 (выборка из 385 анализов)

№ ан.	Зона	Тренд	Мин. разн-ть	Концентрация, мас. %										Сумма	Баланс валентностей	Формула, рассчитанная на 29 атомов	Sb/(As+Sb)	Fe/(Zn+Fe)
				Ag	Cu	Zn	Fe	Pb	Sb	As	Bi	S	Se					
1	4		Fe-Tn	0.11	41.72	3.44	4.42	0.19	4.07	18.29	-	27.62	0.10	99.97	101.77	(Cu _{0.86} Ag _{0.01}) _{0.88} (Zn _{0.79} Fe _{1.19}) _{1.98} (Sb _{0.50} As _{3.67}) _{4.17} S _{12.94}	0.12	0.60
2			Fe-Tn	0.23	41.07	3.78	4.09	0.11	7.27	16.23	-	27.06	0.07	99.98	103.03	(Cu _{0.86} Ag _{0.03}) _{0.89} (Zn _{0.88} Fe _{1.12}) _{2.00} (Sb _{0.91} As _{3.30}) _{4.21} S _{12.87}	0.22	0.56
3			Fe-Tn	0.18	41.40	3.73	4.14	0.11	5.40	17.44	0.07	27.50	0.06	100.10	101.88	(Cu _{0.83} Ag _{0.03}) _{0.86} (Zn _{0.86} Fe _{1.12}) _{1.98} (Sb _{0.67} As _{3.51}) _{4.18} S _{12.94}	0.16	0.57
4		II	Zn-Tn	0.26	40.71	4.61	3.38	0.12	9.85	14.24	-	26.68	-	99.99	103.31	(Cu _{0.89} Ag _{0.04}) _{0.92} (Zn _{1.09} Fe _{0.94}) _{2.02} (Sb _{1.25} As _{2.93}) _{4.18} S _{12.84}	0.30	0.46
5		"ООР"	Fe-Tn	0.22	41.44	4.05	3.90	0.11	6.01	16.68	0.06	27.23	0.10	99.84	102.06	(Cu _{0.90} Ag _{0.03}) _{0.93} (Zn _{0.94} Fe _{1.06}) _{2.00} (Sb _{0.75} As _{3.38}) _{4.13} S _{12.90}	0.18	0.53
6			Fe-Tn	0.23	40.80	4.20	3.62	0.08	10.80	13.56	-	26.96	0.08	100.36	101.66	(Cu _{0.88} Ag _{0.03}) _{0.91} (Zn _{0.99} Fe _{1.00}) _{1.98} (Sb _{1.36} As _{2.78}) _{4.15} S _{12.94}	0.33	0.50
7			Fe-Tn	0.25	40.98	3.98	3.83	0.05	9.02	14.60	-	27.08	-	99.91	101.39	(Cu _{0.89} Ag _{0.04}) _{0.92} (Zn _{0.93} Fe _{1.05}) _{1.99} (Sb _{1.14} As _{2.99}) _{4.12} S _{12.95}	0.28	0.53
8			Zn-Tn	0.30	40.27	4.48	3.28	0.15	13.82	11.23	0.11	26.29	-	100.01	102.63	(Cu _{0.94} Ag _{0.04}) _{0.98} (Zn _{1.07} Fe _{0.92}) _{1.99} (Sb _{1.78} As _{2.35}) _{4.13} S _{12.86}	0.43	0.46
9			Fe-Tn	0.31	40.62	3.95	3.79	0.10	10.69	13.64	-	26.95	0.12	100.21	101.53	(Cu _{0.85} Ag _{0.04}) _{0.89} (Zn _{0.93} Fe _{1.05}) _{1.98} (Sb _{1.35} As _{2.80}) _{4.16} S _{12.94}	0.33	0.53
10			Zn-Tn	0.31	40.45	4.32	3.54	0.10	13.51	11.51	-	26.23	-	100.16	103.43	(Cu _{0.96} Ag _{0.04}) _{1.00} (Zn _{1.03} Fe _{0.99}) _{2.02} (Sb _{1.74} As _{2.40}) _{4.14} S _{12.80}	0.42	0.49
11	ядро		Zn-Tn	0.29	40.95	4.29	3.57	0.10	11.74	12.73	-	26.52	0.10	100.34	103.00	(Cu _{0.98} Ag _{0.04}) _{1.02} (Zn _{1.02} Fe _{0.99}) _{2.01} (Sb _{1.49} As _{2.63}) _{4.12} S _{12.81}	0.36	0.49
12		I	Zn-Tn	0.31	40.20	4.39	3.44	0.10	12.98	12.00	-	26.04	0.10	99.61	104.16	(Cu _{0.94} Ag _{0.05}) _{0.99} (Zn _{1.06} Fe _{0.97}) _{2.02} (Sb _{1.68} As _{2.52}) _{4.19} S _{12.76}	0.40	0.48
13	2		Fe-Tn	0.29	41.03	3.64	4.13	0.12	8.29	15.86	-	26.81	0.06	100.26	104.43	(Cu _{0.88} Ag _{0.04}) _{0.92} (Zn _{0.85} Fe _{1.13}) _{1.98} (Sb _{1.04} As _{3.24}) _{4.28} S _{12.79}	0.24	0.57
14			Fe-Tn	0.24	40.20	4.04	3.80	0.17	11.00	13.42	-	26.39	-	99.41	103.52	(Cu _{0.87} Ag _{0.03}) _{0.90} (Zn _{0.96} Fe _{1.06}) _{2.02} (Sb _{1.41} As _{2.79}) _{4.20} S _{12.84}	0.34	0.52
15			Zn-Tn	0.33	40.16	4.39	3.54	-	12.68	11.56	-	26.44	0.08	99.41	101.23	(Cu _{0.90} Ag _{0.05}) _{0.94} (Zn _{1.05} Fe _{0.99}) _{2.04} (Sb _{1.63} As _{2.42}) _{4.05} S _{12.92}	0.40	0.49
16			Fe-Tn	0.35	40.93	3.97	3.84	0.17	10.56	13.82	0.16	26.88	0.12	100.86	102.63	(Cu _{0.88} Ag _{0.05}) _{0.93} (Zn _{0.93} Fe _{1.05}) _{1.99} (Sb _{1.33} As _{2.83}) _{4.16} S _{12.86}	0.32	0.53
17			Zn-Tn	0.32	40.17	4.33	3.36	-	13.87	11.50	-	26.01	0.07	99.75	104.09	(Cu _{0.95} Ag _{0.05}) _{1.00} (Zn _{1.04} Fe _{0.95}) _{1.99} (Sb _{1.79} As _{2.42}) _{4.21} S _{12.77}	0.43	0.48
18			Fe-Tn	0.31	41.08	3.94	3.92	0.13	9.15	14.65	-	26.71	0.09	100.02	103.31	(Cu _{0.94} Ag _{0.04}) _{0.99} (Zn _{0.93} Fe _{1.08}) _{2.01} (Sb _{1.16} As _{3.01}) _{4.16} S _{12.81}	0.28	0.54
19	"ООР"		Zn-Tn	0.30	40.26	4.27	3.63	0.09	11.52	12.82	-	26.41	0.08	99.43	102.79	(Cu _{0.89} Ag _{0.04}) _{0.93} (Zn _{1.02} Fe _{1.02}) _{2.03} (Sb _{1.48} As _{2.67}) _{4.15} S _{12.86}	0.36	0.50
20			Fe-Tn	0.14	41.72	4.10	3.79	0.09	6.59	16.64	-	27.03	0.08	100.25	103.62	(Cu _{0.97} Ag _{0.02}) _{0.99} (Zn _{0.95} Fe _{1.03}) _{1.98} (Sb _{0.82} As _{3.37}) _{4.20} S _{12.80}	0.20	0.52
21		II	Zn-Tn	0.27	41.00	4.46	3.66	0.10	9.14	14.66	0.10	26.82	-	100.36	103.37	(Cu _{0.89} Ag _{0.02}) _{0.99} (Zn _{1.05} Fe _{1.00}) _{2.05} (Sb _{1.15} As _{3.00}) _{4.15} S _{12.83}	0.28	0.49
22			Fe-Tn	0.17	41.37	3.70	4.20	0.12	5.57	17.10	-	27.38	0.07	99.72	101.75	(Cu _{0.86} Ag _{0.02}) _{0.89} (Zn _{0.86} Fe _{1.14}) _{2.00} (Sb _{0.69} As _{3.46}) _{4.15} S _{12.94}	0.17	0.57
23			Fe-Tn	0.16	41.40	3.82	4.19	0.14	6.82	16.45	-	27.02	0.06	100.11	103.62	(Cu _{0.91} Ag _{0.02}) _{0.93} (Zn _{0.89} Fe _{1.14}) _{2.03} (Sb _{0.85} As _{3.34}) _{4.19} S _{12.82}	0.20	0.56
24	4		Fe-Tn	0.17	41.40	3.55	4.41	0.07	3.98	16.23	0.13	28.16	0.10	98.25	94.95	(Cu _{0.86} Ag _{0.02}) _{0.88} (Zn _{0.82} Fe _{1.20}) _{2.02} (Sb _{0.49} As _{3.28}) _{3.77} S _{13.29}	0.13	0.59
25			Fe-Tn	0.17	41.91	3.48	4.59	0.14	2.61	19.63	0.12	27.44	0.13	100.22	104.09	(Cu _{0.86} Ag _{0.02}) _{0.89} (Zn _{0.80} Fe _{1.22}) _{2.03} (Sb _{0.32} As _{3.92}) _{4.24} S _{12.80}	0.08	0.61
26			Fe-Tn	0.13	41.88	3.75	4.36	0.17	4.19	18.10	0.12	27.18	0.12	100.09	103.73	(Cu _{0.94} Ag _{0.02}) _{0.96} (Zn _{0.86} Fe _{1.18}) _{2.04} (Sb _{0.52} As _{3.64}) _{4.16} S _{12.79}	0.12	0.58
27			Fe-Tn	0.15	42.24	3.18	4.69	0.14	1.73	20.79	0.09	27.67	0.19	100.90	104.54	(Cu _{0.85} Ag _{0.02}) _{0.87} (Zn _{0.72} Fe _{1.25}) _{1.97} (Sb _{0.21} As _{4.11}) _{4.32} S _{12.79}	0.05	0.63
28			Fe-Tn	0.11	42.22	3.81	4.34	0.14	3.65	18.57	0.11	27.38	-	100.46	103.81	(Cu _{0.95} Ag _{0.01}) _{0.97} (Zn _{0.87} Fe _{1.16}) _{2.04} (Sb _{0.45} As _{3.71}) _{4.16} S _{12.80}	0.11	0.57
29			Fe-Tn	0.14	42.53	2.74	5.23	0.14	1.31	20.23	0.07	27.65	-	100.11	103.45	(Cu _{0.95} Ag _{0.02}) _{0.96} (Zn _{0.62} Fe _{1.39}) _{2.02} (Sb _{0.16} As _{4.01}) _{4.17} S _{12.82}	0.04	0.69
30	5	III	Fe-Tn	0.12	42.04	3.44	4.62	0.12	4.23	18.34	0.09	27.21	0.11	100.31	104.34	(Cu _{0.95} Ag _{0.02}) _{0.97} (Zn _{0.79} Fe _{1.24}) _{2.03} (Sb _{0.52} As _{3.68}) _{4.20} S _{12.76}	0.12	0.61
31			Fe-Tn	0.09	42.28	3.08	4.93	0.09	1.33	20.09	-	27.48	0.15	99.59	103.37	(Cu _{0.94} Ag _{0.01}) _{0.96} (Zn _{0.70} Fe _{1.32}) _{2.02} (Sb _{0.16} As _{4.01}) _{4.17} S _{12.81}	0.04	0.65
32			Fe-Tn	0.11	42.13	3.26	4.71	0.15	2.68	19.20	-	27.53	-	99.86	102.95	(Cu _{0.93} Ag _{0.02}) _{0.94} (Zn _{0.75} Fe _{1.26}) _{2.01} (Sb _{0.33} As _{3.84}) _{4.17} S _{12.86}	0.08	0.63
33			Fe-Tn	0.14	42.15	3.12	4.87	0.11	1.81	19.97	-	27.56	0.12	99.89	103.37	(Cu _{0.90} Ag _{0.02}) _{0.92} (Zn _{0.71} Fe _{1.30}) _{2.01} (Sb _{0.22} As _{3.98}) _{4.20} S _{12.83}	0.05	0.65
34			Fe-Tn	0.11	42.14	3.44	4.60	0.15	3.59	18.34	-	27.43	0.08	99.96	102.69	(Cu _{0.96} Ag _{0.01}) _{0.97} (Zn _{0.79} Fe _{1.24}) _{2.03} (Sb _{0.44} As _{3.68}) _{4.12} S _{12.85}	0.11	0.61
35	6	IV	Zn-Tn	0.07	41.78	4.69	3.54	0.09	3.78	17.96	-	27.56	0.14	99.70	101.13	(Cu _{0.90} Ag _{0.01}) _{0.91} (Zn _{1.08} Fe _{0.96}) _{2.04} (Sb _{0.47} As _{3.61}) _{4.08} S _{12.94}	0.11	0.47
36			Zn-Tn	0.13	42.01	4.48	3.66	0.15	1.62	19.40	-	27.88	0.09	99.59	100.44	(Cu _{0.88} Ag _{0.02}) _{0.89} (Zn _{1.02} Fe _{0.98}) _{2.00} (Sb _{0.20} As _{3.87}) _{4.07} S _{12.99}	0.05	0.49

справа от ядра (фиг. 3д). От ядра к зоне (2) происходит скачкообразное изменение содержаний полуметаллов и двухвалентных металлов: соотношение $Sb/(Sb + As)$ уменьшается до 0.24, а соотношение $Fe/(Fe + Zn)$ увеличивается до 0.57 (фиг. 7, табл. 2, ан. 13). От ядра к краю увеличиваются содержания Sb и Zn : соотношение $Sb/(Sb + As)$ возрастает от 0.24 до 0.37, а соотношение $Fe/(Fe + Zn)$ снижается от 0.57 до 0.49 (фиг. 7, табл. 2, ан. 13–14).

Вокруг ядра и зоны (2) симметрично развивается “одинаковый осцилляторный ритм” шириной 65 мкм (фиг. 7). В зонах I и II “ООР” сохраняется та же тенденция изменения состава, что и в зоне (2): содержания Sb и Zn повышаются от центра зерна к краю. Соотношения $Sb/(Sb + As)$ и $Fe/(Fe + Zn)$ в зоне I изменяются соответственно от 0.32 до 0.40 и от 0.53 до 0.49 ($N_{PCMA} = 18$; фиг. 5г, 7, табл. 2, ан. 9, 15–16). В зоне II соотношение $Sb/(Sb + As)$ достигает максимальных значений 0.39–0.43 и минимальных $Fe/(Fe + Zn)$ 0.46–0.49 ($N_{PCMA} = 12$; фиг. 5г, 7, табл. 2, ан. 8, 17). Состав зоны II схож с составом ядра. При достижении в зоне II состава, аналогичного составу ядра, происходит резкое падение концентраций Sb и тенденция эволюции состава меняется на противоположную. В зонах III и IV “ООР” увеличиваются содержания As и Fe : соотношение $Sb/(Sb + As)$ в зоне III 0.29–0.28, соотношение $Fe/(Fe + Zn)$ – 0.52–0.55 ($N_{PCMA} = 4$; фиг. 5г, 7, табл. 2, ан. 7, 18); соотношение $Sb/(Sb + As)$ в зоне IV уменьшается от 0.33 до 0.17, а соотношение $Fe/(Fe + Zn)$ увеличивается от 0.49 до 0.58 ($N_{PCMA} = 28$; фиг. 5г, 7, табл. 2, ан. 2–6, 19–23).

Ритм (4) шириной 30 мкм окружает “ООР”. В нем продолжается увеличение содержаний As и Fe , начавшееся в предыдущих зонах III и IV “ООР”: соотношение $Sb/(Sb + As)$ уменьшается от 0.14 до 0.08, а соотношение $Fe/(Fe + Zn)$ возрастает от 0.58 до 0.62 (фиг. 7, табл. 2, ан. 24–25).

Ритм (5) шириной от 110 до 160 мкм следует за ритмом (4). Границы осциллирующих зон в нем неровные, что отличает его от предыдущих ритмов. Он сложен теннантитом-(Fe) с наиболее высокими содержаниями As и Fe и самыми низкими – Sb и Zn в этом зерне: соотношения $Sb/(Sb + As)$ и $Fe/(Fe + Zn)$ изменяются соответственно в интервалах 0.03 и 0.12 и 0.57 и 0.71 (фиг. 7, табл. 2, ан. 26–34). Концентрации Sb и As осциллируют незакономерно от внутренней границы этого ритма к внешней. Это отличает его от предыдущих ритмов, в которых колебания составов происходили либо на фоне снижения, либо на фоне повышения содержаний Sb . Поведение в нем Fe и Zn иное, чем полуметаллов. От внутренней границы ритма к внешней сначала происходят значимые вариации концентраций Fe и Zn : соотношение $Fe/(Fe + Zn)$ изменяется между 0.57 и 0.71 (табл. 2, ан. 26–30) (на профиле 250–301 мкм), а затем

концентрации Fe и Zn практически не колеблются: соотношение $Fe/(Fe + Zn)$ 0.60–0.67 (табл. 2, ан. 31–34) (на профиле 302–364 мкм) (фиг. 7).

Зона (6) (кайма) шириной до 20 мкм развивается не повсеместно вокруг кристалла (фиг. 3д): наблюдается лишь на контакте с карбонатом и полностью отсутствует на контакте с ранним кварцем. Внутренняя граница каймы с предшествующим ритмом (5) ровная, но “срезает” зональность в нем, при этом повторяет ориентировку границ кристаллографическо-осцилляторных ритмов – параллельна зонам в “ООР” и зоне (4). Значение соотношения $Sb/(Sb + As)$ в кайме идентично таковому в ритме (5): изменяется между 0.05 и 0.12 (фиг. 7, табл. 2, ан. 35–36). Напротив, величины соотношения $Fe/(Fe + Zn)$ в кайме существенно отличаются от значений предыдущего ритма (5). Обнаруживается резкое уменьшение содержания Fe (повышение концентрации Zn): соотношение $Fe/(Fe + Zn)$ падает до 0.47–0.51 (фиг. 7, табл. 2, ан. 35–36). В кайме содержания двухвалентных металлов сходны с их концентрациями в ядре и в зоне III “ООР”.

Кристалл с винтовым ростом

Ритмично-зональный кристалл теннантита-(Fe) с разно-ориентированными зонами роста различной мощности показан на фиг. 3е, 5д, 8. Картина зональности в нем демонстрирует неравномерный рост отдельных зон (граней) относительно центра кристалла. По мере роста кристалла происходит изменение характера границ между зонами: эвгдральные прямолинейные границы роста кристалла сменяются волнистыми неровными прерывающимися границами между зонами. В структуре кристалла наблюдаются: ядро, ритмы, осложненные осцилляциями, и кайма.

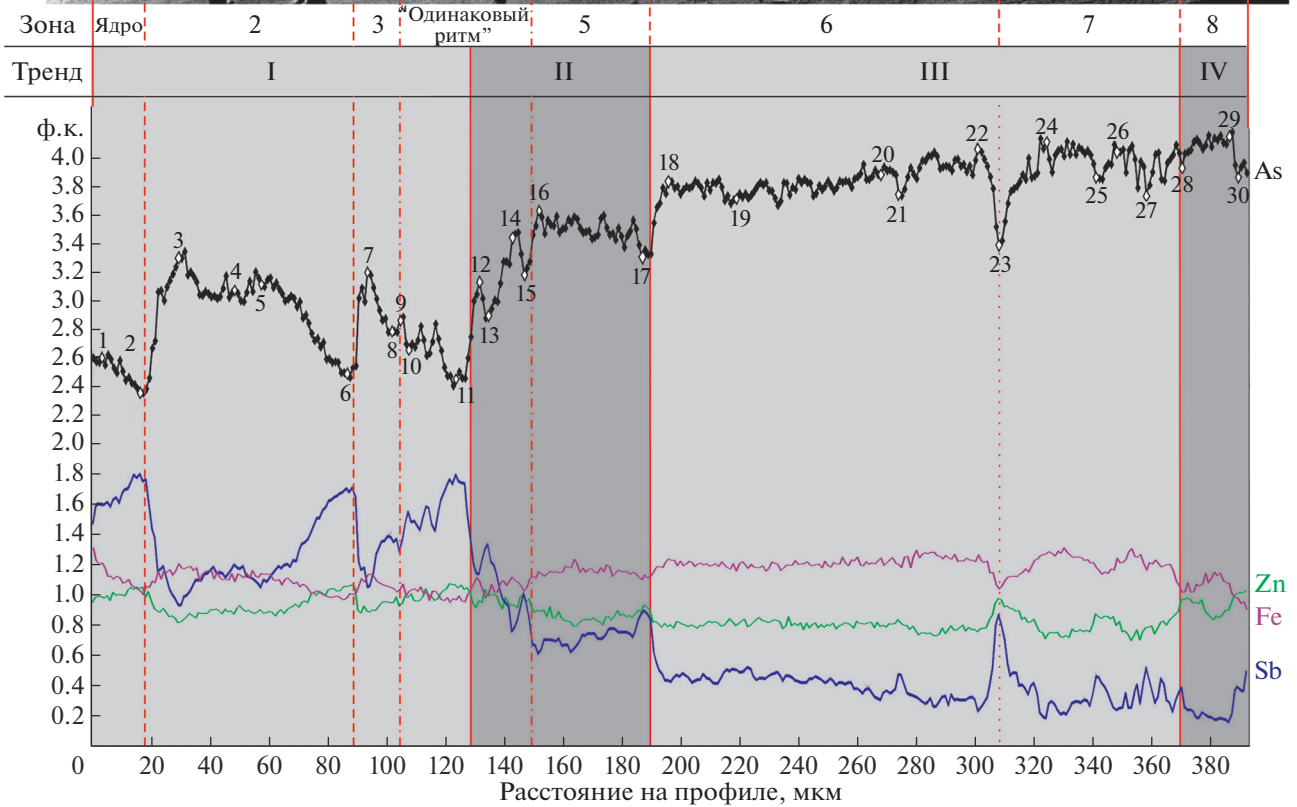
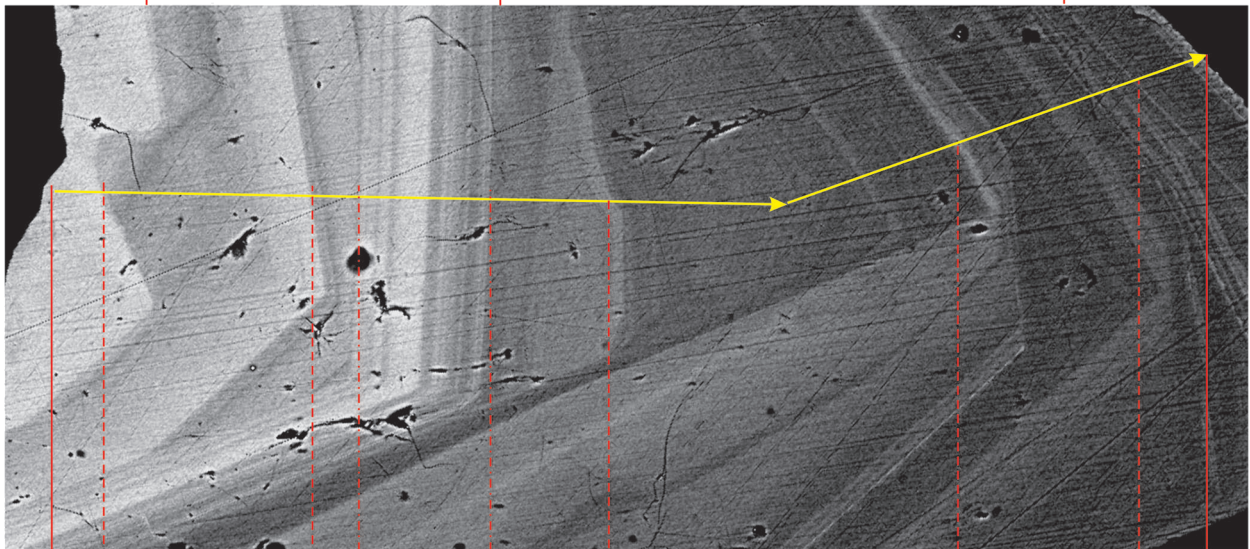
Ядро с неровными волнистыми границами нарастает на халькопирит. Содержания Sb и Zn повышаются от границы с халькопиритом к краю зерна: соотношение $Sb/(Sb + As)$ увеличивается от 0.36 до 0.43, а соотношение $Fe/(Fe + Zn)$ уменьшается от 0.58 до 0.49 (фиг. 8, табл. 3, ан. 1–2).

Ритм (2) обрастает ядро и имеет кристаллографическую огранку с внешней стороны. В этом ритме происходит увеличение содержаний Sb и Zn : соотношение $Sb/(Sb + As)$ увеличивается от 0.22 до 0.41, а соотношение $Fe/(Fe + Zn)$ уменьшается от 0.60 до 0.48 (фиг. 8, табл. 3, ан. 3–6).

Ритм (3) нарастает на ритм (2). Границы зон в нем повторяют кристаллографические очертания внешней зоны ритма (2). На границе между ритмами (2) и (3) происходит скачкообразное изменение содержаний полуметаллов и двухвалентных металлов: резкое падение содержаний Sb и Zn , сопряженное с повышением концентраций As и Fe , которое затем сменяется постепенным уве-

Морфология

Ядро Кристаллографическо-осцилляторные ритмы Волнисто-осцилляторные ритмы Кайма



Фиг. 8. Профили изменения концентраций As, Sb, Fe и Zn (в ф.к.) в зональном кристалле теннантита-(Fe) с винтовым ростом вдоль линии R-9 (по данным 392 точек РСМА с шагом 1 мкм).

личением содержаний Sb и Zn и снижением As и Fe в этом ритме. Соотношение $Sb/(Sb + As)$ увеличивается от 0.25 до 0.33, соотношение $Fe/(Fe + Zn)$ уменьшается от 0.56 до 0.52 (фиг. 8, табл. 3, ан. 7–8).

“Одинаковый осцилляторный ритм” шириной 45 мкм сменяет ритм (3). Кристаллографические

границы роста в “ООР” не параллельны границам зон ритма (3). В зонах I и II “ООР” продолжается повышение содержаний Sb и Zn, начавшееся в ритме (3). Соотношения $Sb/(Sb + As)$ и $Fe/(Fe + Zn)$ в зоне I изменяются соответственно от 0.32 до 0.41 и от 0.53 до 0.48 ($N_{PCMA} = 16$; фиг. 5е, 8, табл. 3,

Таблица 3. Представительные рентгеноспектральные микроанализы зонального кристалла теллангита-(Fe) с винтовым ростом вдоль линии R-9 (выборка из 392 анализов)

№ ан.	Зона	Тренд	Мин. разн-ть	Концентрация, мас. %										Сумма	Баланс валентностей	Формула, рассчитанная на 29 атомов	Sb/(As + Sb)	Fe/(Zn + Fe)
				Ag	Cu	Zn	Fe	Pb	Sb	As	Bi	S	Se					
1	ядро		Fe-Tn	0.43	39.64	4.14	4.31	0.15	12.45	0.06	26.38	0.11	100.15	104.26	(Cu _{0.71} Ag _{0.06}) _{0.77} (Zn _{0.99} Fe _{1.20}) _{2.19} (Sb _{1.59} As _{2.60}) _{4.19} S _{12.81}	0.38	0.55	
2			Zn-Tn	0.32	40.07	4.35	3.66	0.08	13.98	0.12	26.48	0.12	100.49	102.52	(Cu _{0.83} Ag _{0.05}) _{0.88} (Zn _{1.04} Fe _{1.02}) _{2.06} (Sb _{1.79} As _{2.35}) _{4.14} S _{12.88}	0.43	0.50	
3	2		Fe-Tn	0.23	40.94	3.49	4.38	0.11	7.44	—	26.99	—	99.88	103.44	(Cu _{0.84} Ag _{0.03}) _{0.87} (Zn _{0.82} Fe _{1.20}) _{2.01} (Sb _{0.93} As _{3.30}) _{4.23} S _{12.86}	0.22	0.59	
4			Fe-Tn	0.21	40.77	3.71	3.92	—	9.48	14.96	—	26.76	0.07	99.97	103.58	(Cu _{0.88} Ag _{0.03}) _{0.91} (Zn _{0.87} Fe _{1.08}) _{1.95} (Sb _{1.20} As _{3.07}) _{4.27} S _{12.85}	0.28	0.55
5	6	I	Fe-Tn	0.29	40.69	3.82	4.11	0.10	8.28	—	26.85	0.07	99.38	102.51	(Cu _{0.86} Ag _{0.04}) _{0.90} (Zn _{0.90} Fe _{1.13}) _{2.03} (Sb _{1.05} As _{3.11}) _{4.16} S _{12.89}	0.25	0.56	
6			Zn-Tn	0.36	40.14	4.40	3.49	0.07	13.22	11.91	—	26.40	—	100.12	103.15	(Cu _{0.86} Ag _{0.05}) _{0.92} (Zn _{1.05} Fe _{0.98}) _{2.03} (Sb _{1.70} As _{2.48}) _{4.18} S _{12.86}	0.41	0.48
7	3		Fe-Tn	0.25	40.98	3.81	4.10	0.16	8.34	15.58	—	26.68	0.11	100.07	104.50	(Cu _{0.89} Ag _{0.04}) _{0.93} (Zn _{0.89} Fe _{1.13}) _{2.02} (Sb _{1.05} As _{3.19}) _{4.24} S _{12.77}	0.25	0.56
8			Fe-Tn	0.31	40.94	4.01	3.78	0.13	10.90	13.46	—	26.67	0.09	100.37	102.91	(Cu _{0.83} Ag _{0.04}) _{0.98} (Zn _{0.95} Fe _{1.04}) _{1.99} (Sb _{1.38} As _{2.77}) _{4.15} S _{12.84}	0.33	0.52
9	10		Fe-Tn	0.30	40.78	3.90	3.72	0.18	10.11	13.83	0.14	26.69	0.06	99.75	102.24	(Cu _{0.94} Ag _{0.04}) _{0.98} (Zn _{0.92} Fe _{1.03}) _{1.95} (Sb _{1.29} As _{2.86}) _{4.14} S _{12.89}	0.31	0.53
10			Fe-Tn	0.28	40.10	4.11	3.64	0.19	12.03	12.73	—	26.53	—	99.74	102.62	(Cu _{0.84} Ag _{0.04}) _{0.88} (Zn _{0.98} Fe _{1.02}) _{2.00} (Sb _{1.54} As _{2.65}) _{4.19} S _{12.90}	0.37	0.51
11	11		Zn-Tn	0.27	40.09	4.40	3.42	0.13	13.79	11.64	—	25.99	—	99.75	104.67	(Cu _{0.93} Ag _{0.04}) _{0.97} (Zn _{1.06} Fe _{0.96}) _{2.02} (Sb _{1.78} As _{2.45}) _{4.23} S _{12.76}	0.42	0.48
12			Fe-Tn	0.20	40.71	4.07	3.92	0.08	8.99	15.22	—	26.51	0.11	99.97	105.05	(Cu _{0.87} Ag _{0.03}) _{0.90} (Zn _{0.96} Fe _{1.08}) _{2.04} (Sb _{1.14} As _{3.13}) _{4.27} S _{12.75}	0.27	0.53
13	13		Fe-Tn	0.26	40.51	4.19	3.60	0.12	10.46	14.01	0.08	26.69	0.06	100.01	103.11	(Cu _{0.86} Ag _{0.04}) _{0.89} (Zn _{0.99} Fe _{1.00}) _{1.99} (Sb _{1.33} As _{2.89}) _{4.22} S _{12.87}	0.31	0.50
14			Fe-Tn	0.22	41.20	3.99	4.07	0.07	6.03	16.90	—	27.00	0.16	99.69	103.34	(Cu _{0.87} Ag _{0.03}) _{0.90} (Zn _{0.93} Fe _{1.11}) _{2.04} (Sb _{0.75} As _{3.43}) _{4.19} S _{12.83}	0.18	0.54
15	15	II	Fe-Tn	0.14	40.70	4.22	3.70	0.12	7.97	15.43	—	26.88	—	99.24	102.45	(Cu _{0.86} Ag _{0.02}) _{0.88} (Zn _{0.99} Fe _{1.02}) _{2.01} (Sb _{1.01} As _{3.17}) _{4.18} S _{12.91}	0.24	0.51
16			Fe-Tn	0.20	41.39	3.88	4.23	—	4.93	17.96	—	27.19	—	99.89	103.96	(Cu _{0.85} Ag _{0.03}) _{0.88} (Zn _{0.90} Fe _{1.15}) _{2.04} (Sb _{0.61} As _{3.63}) _{4.24} S _{12.83}	0.14	0.56
17	17		Fe-Tn	0.16	41.08	4.01	4.14	0.12	7.16	16.52	—	27.07	0.15	100.43	103.91	(Cu _{0.82} Ag _{0.02}) _{0.84} (Zn _{0.93} Fe _{1.12}) _{2.06} (Sb _{0.89} As _{3.35}) _{4.24} S _{12.82}	0.21	0.55
18			Fe-Tn	0.18	41.82	3.46	4.59	0.13	3.56	19.23	—	27.45	0.08	100.62	104.41	(Cu _{0.84} Ag _{0.02}) _{0.87} (Zn _{0.79} Fe _{1.23}) _{2.02} (Sb _{0.44} As _{3.84}) _{4.27} S _{12.80}	0.10	0.61
19	19		Fe-Tn	0.17	41.88	3.46	4.27	0.12	4.11	18.48	—	27.42	—	100.07	102.95	(Cu _{0.92} Ag _{0.02}) _{0.94} (Zn _{0.80} Fe _{1.15}) _{1.95} (Sb _{0.51} As _{3.71}) _{4.22} S _{12.87}	0.12	0.59
20			Fe-Tn	0.11	41.61	3.45	4.59	0.12	2.52	19.38	—	27.55	0.07	99.60	102.65	(Cu _{0.83} Ag _{0.01}) _{0.84} (Zn _{0.79} Fe _{1.23}) _{2.03} (Sb _{0.31} As _{3.88}) _{4.19} S _{12.89}	0.07	0.61
21	21		Fe-Tn	0.15	41.48	3.64	4.43	0.15	3.88	18.65	—	27.39	0.13	100.14	103.32	(Cu _{0.82} Ag _{0.02}) _{0.84} (Zn _{0.84} Fe _{1.19}) _{2.03} (Sb _{0.48} As _{3.74}) _{4.22} S _{12.85}	0.11	0.59
22			Fe-Tn	0.16	41.82	3.33	4.71	0.11	1.94	20.51	—	27.61	0.16	100.60	104.34	(Cu _{0.79} Ag _{0.02}) _{0.81} (Zn _{0.76} Fe _{1.25}) _{2.01} (Sb _{0.24} As _{4.07}) _{4.31} S _{12.81}	0.05	0.62
23	23	III	Fe-Tn	0.12	41.10	4.17	3.79	0.19	6.90	16.65	—	26.99	0.10	100.06	103.77	(Cu _{0.86} Ag _{0.02}) _{0.87} (Zn _{0.97} Fe _{1.03}) _{2.01} (Sb _{0.86} As _{3.39}) _{4.25} S _{12.83}	0.20	0.52
24			Fe-Tn	0.12	42.24	3.14	4.73	0.11	1.58	20.69	—	27.57	0.12	100.37	104.54	(Cu _{0.89} Ag _{0.02}) _{0.90} (Zn _{0.71} Fe _{1.26}) _{1.97} (Sb _{0.19} As _{4.11}) _{4.30} S _{12.79}	0.04	0.64
25	25	7	Fe-Tn	0.10	41.71	3.83	4.39	0.17	3.81	19.43	—	27.50	0.12	101.12	105.02	(Cu _{0.79} Ag _{0.01}) _{0.80} (Zn _{0.87} Fe _{1.17}) _{2.04} (Sb _{0.47} As _{3.87}) _{4.33} S _{12.78}	0.11	0.57
26			Fe-Tn	0.09	41.49	3.49	4.59	0.20	1.95	20.19	—	27.46	0.13	99.70	103.93	(Cu _{0.79} Ag _{0.01}) _{0.80} (Zn _{0.80} Fe _{1.23}) _{2.03} (Sb _{0.24} As _{4.04}) _{4.28} S _{12.84}	0.06	0.61
27	27		Fe-Tn	0.14	41.62	3.41	4.29	0.14	4.25	18.60	—	27.36	0.19	100.29	103.19	(Cu _{0.86} Ag _{0.02}) _{0.88} (Zn _{0.78} Fe _{1.16}) _{1.94} (Sb _{0.53} As _{3.74}) _{4.26} S _{12.84}	0.12	0.60
28			Fe-Tn	0.08	41.32	4.17	3.74	0.09	3.13	19.41	—	27.06	0.06	99.26	104.68	(Cu _{0.86} Ag _{0.01}) _{0.87} (Zn _{0.97} Fe _{1.01}) _{1.98} (Sb _{0.39} As _{3.93}) _{4.32} S _{12.79}	0.09	0.51
29	29	IV	Fe-Tn	0.07	41.38	3.91	4.00	0.13	1.31	20.77	—	27.71	0.11	99.52	102.84	(Cu _{0.74} Ag _{0.01}) _{0.75} (Zn _{0.89} Fe _{1.07}) _{1.96} (Sb _{0.16} As _{4.13}) _{4.31} S _{12.93}	0.04	0.55
30			Zn-Tn	0.11	40.59	4.33	3.60	0.16	3.17	19.07	—	27.55	0.08	98.75	101.42	(Cu _{0.69} Ag _{0.02}) _{0.70} (Zn _{1.00} Fe _{0.98}) _{1.98} (Sb _{0.39} As _{3.86}) _{4.25} S _{13.03}	0.09	0.49

ан. 9–10). В зоне II достигаются максимальные значения соотношения $Sb/(Sb + As)$ 0.41–0.42 и минимальные соотношения $Fe/(Fe + Zn)$ 0.47–0.49 ($N_{PCMA} = 6$; фиг. 5е, 8, табл. 3, ан. 11), которые схожи с таковыми во внешней части ядра и внешней зоне ритма (2). На границе зон II и III резко падают содержания Sb и Zn , тогда как концентрации As и Fe резко увеличиваются. В зонах III и IV “ООР” эволюция содержаний полуметаллов и двухвалентных металлов обратная той, которая наблюдалась в более ранних ритмах. В зоне III соотношение $Sb/(Sb + As)$ составляет 0.27–0.29 и соотношение $Fe/(Fe + Zn)$ – 0.52–0.55 ($N_{PCMA} = 4$; фиг. 5е, 8, табл. 3, ан. 12). В зоне IV соотношение $Sb/(Sb + As)$ уменьшается от 0.31 до 0.16, соотношение $Fe/(Fe + Zn)$ увеличивается от 0.49 до 0.56 ($N_{PCMA} = 18$; фиг. 5е, 8, табл. 3, ан. 13–15).

После “ООР” в кристалле выделяется серия ритмов (5–7), границы между которыми маркируются светлыми осцилляциями. Границы этих ритмов волнистые и не параллельны друг другу. В ритмах (5–7) проявляются осциллирующие зоны. По мере роста кристалла изменяется его морфология: наблюдаются усеченные вершины серого цвета, на которые нарастают зоны темно-серого цвета, слагающие острые вершины соответственно более мышьяковистого состава. Вероятно, в процессе роста кристалла исчезли его быстрорастущие грани. Ширина ритмов и зон в них различна: ширина каждого последующего ритма уменьшается от центра зерна к его периферии, заканчиваясь чередованием тонких зон (см. фиг. 8).

Внутри ритма (5) обнаруживается незначительное уменьшение концентраций As и Fe от внутренней границы к внешней: соотношение $Sb/(Sb + As)$ увеличивается от 0.14 до 0.21 (табл. 3, ан. 16–17). Внутри ритмов (6) и (7) происходят незначительные увеличения содержаний As и Fe от внутренних границ к внешним: соотношение $Sb/(Sb + As)$ соответственно в ритмах (6) и (7) изменяется от 0.10 до 0.05 (табл. 3, ан. 18–22) и от 0.04 до 0.12 (табл. 3, ан. 23–27), и оно ниже, чем в ритме (5). Поведение двухвалентных металлов отличается от поведения полуметаллов. Их содержания практически не меняются в ритмах (5) и (6): соотношение $Fe/(Fe + Zn)$ соответственно 0.55–0.59 (табл. 3, ан. 16–17) и 0.58–0.63 (табл. 3, ан. 18–22). В ритме (7) они варьируют более значительно: соотношение $Fe/(Fe + Zn)$ изменяется между 0.55 и 0.64 (табл. 3, ан. 23–27).

Зона (8) (кайма) мощностью 15 мкм развита только с одной стороны зерна. В ней обнаруживаются едва уловимые тонкие осцилляции с равными параллельными друг другу границами, которые, в свою очередь, параллельны внешней границе кристалла. Кайма сложена практически крайним теннантитом-(Fe–Zn): соотношение $Sb/(Sb + As)$ 0.04–0.11 и $Fe/(Fe + Zn)$ – 0.47–0.58

(фиг. 8, табл. 3, ан. 28–30). В самой внешней зоне каймы, на самом краю зерна, происходит небольшое увеличение концентраций Sb : соотношение $Sb/(Sb + As)$ возрастает от 0.04 (табл. 3, ан. 29) до 0.09 (табл. 3, ан. 30).

Химический состав

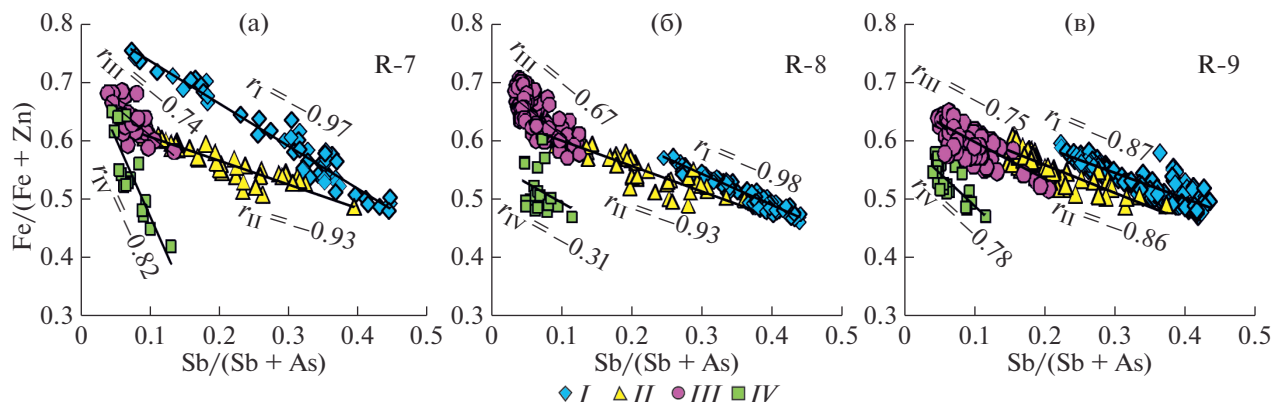
Обнаружено, что химический состав зональных кристаллов теннантита-(Fe) меняется от центра к краю: повышается концентрация As , в меньшей степени содержание Fe , их изменение сопряжено соответственно с уменьшением содержаний Sb и Zn (фиг. 6–8).

Между соотношениями $Sb/(Sb + As)$ и $Fe/(Fe + Zn)$ в зональных кристаллах обнаруживается отрицательная зависимость, проявленная с разной степенью в разных ритмах (фиг. 9). Во внутренних ритмах (серии ритмов с трендами I и II) выявлена сильная отрицательная корреляция между соотношениями $Sb/(Sb + As)$ и $Fe/(Fe + Zn)$ (коэффициент корреляции (r) от –0.86 до –0.98). Во внешних ритмах (серии ритмов с трендами III и IV) она слабее (r от –0.67 до –0.82). В кайме кристалла (серии ритмов с трендом IV) с профилем R-8 обнаружена самая слабая отрицательная корреляция ($r = -0.31$).

Химический состав в “одинаковом осцилляторном ритме” во всех трех изученных кристаллах теннантита-(Fe) идентичный: последовательность зон и их состав одинаково меняются от центра к периферии в разных кристаллах. В зоне I “ООР” соотношение $Sb/(Sb + As)$ увеличивается от 0.32 до 0.41, а соотношение $Fe/(Fe + Zn)$ падает от 0.56 до 0.48. В зоне II фиксируются минимальные содержания As во всех кристаллах: соотношения $Sb/(Sb + As)$ и $Fe/(Fe + Zn)$ слабо варьируют от 0.39 до 0.44 и от 0.50 до 0.46 соответственно. В зоне III содержания As и Fe резко увеличиваются относительно зоны II: соотношения $Sb/(Sb + As)$ и $Fe/(Fe + Zn)$ составляют соответственно 0.32–0.27 и 0.52–0.55. В зоне IV содержится максимальное количество As во всем “ООР”: соотношение $Sb/(Sb + As)$ уменьшается от центра к периферии от 0.33 до 0.16, а соотношение $Fe/(Fe + Zn)$ увеличивается от 0.49 до 0.58.

Между зонами II и III “ООР” установлена инверсия тренда изменения состава блеклой руды, проявленная в том, что увеличение содержаний Sb и Zn во внутренних зонах (в зонах I и II и серии ритмов с трендом I) сменяется резким их падением на границе зон II и III и увеличением концентраций As и Fe в последующих ритмах (в зонах III и IV и серии ритмов с трендом II).

Синхронность эволюции химического состава в кристаллах проявлена в однотипной последовательной ритмичности изменения состава. На концентрационных профилях выделены серии



Фиг. 9. Соотношения $Sb/(Sb + As)$ и $Fe/(Fe + Zn)$ в зональных кристаллах теннантита-(Fe). На графиках нанесены все точки анализов, выполненных вдоль линий R-7 (а), R-8 (б) и R-9 (в). Символами обозначены серии ритмов с одинаковыми трендами изменения состава (I, II, III и IV), рядом приведены значения коэффициента корреляции в них.

ритмов с одинаковым трендом изменения состава (фиг. 10).

Химический состав кристаллов в сериях ритмов с трендом I изменяется циклично: наблюдается от двух (в кристаллах вдоль профилей R-7 и R-8) до трех (в кристалле вдоль профиля R-9) циклов, в которых проявляется постепенное увеличение содержаний Sb и Zn (уменьшение содержаний As и Fe), разделенное резкими падениями концентраций Sb и Zn (скачком концентраций As и Fe). Наиболее ярко циклическое изменение содержаний полуметаллов и двухвалентных металлов видно на концентрационном профиле R-9 (фиг. 10в, е). Отчетливо выделяются три цикла, в каждом из которых синхронно изменяются содержания Sb и Zn и As и Fe. Происходит постепенное накопление Sb, а при достижении концентраций ~ 1.7 – 1.8 ф.к. Sb (табл. 3, ан. 3, 7, 12) ее содержание резко падает до ~ 0.9 – 1.1 ф.к. (табл. 3, ан. 2, 6, 11). Содержание Fe меняется менее контрастно по сравнению с Sb: после постепенного падения до ~ 1.0 ф.к. резко повышается до ~ 1.1 – 1.2 ф.к. Концентрации Sb и Zn и амплитуды их колебаний в кристаллах вдоль профилей R-9 и R-8 практически идентичны (фиг. 10б, д). В кристалле вдоль профиля R-7 зафиксированы максимальные скачки содержаний Sb и Fe (фиг. 10а, г): между циклами 1 и 2 резко падает содержание Sb от ~ 1.4 до ~ 0.3 ф.к. и возрастает содержание Fe от ~ 1.1 до ~ 1.5 ф.к. (табл. 1, ан. 4–5). Последний цикл во всех кристаллах приходится на внутреннюю часть “одинакового осцилляционного ритма”.

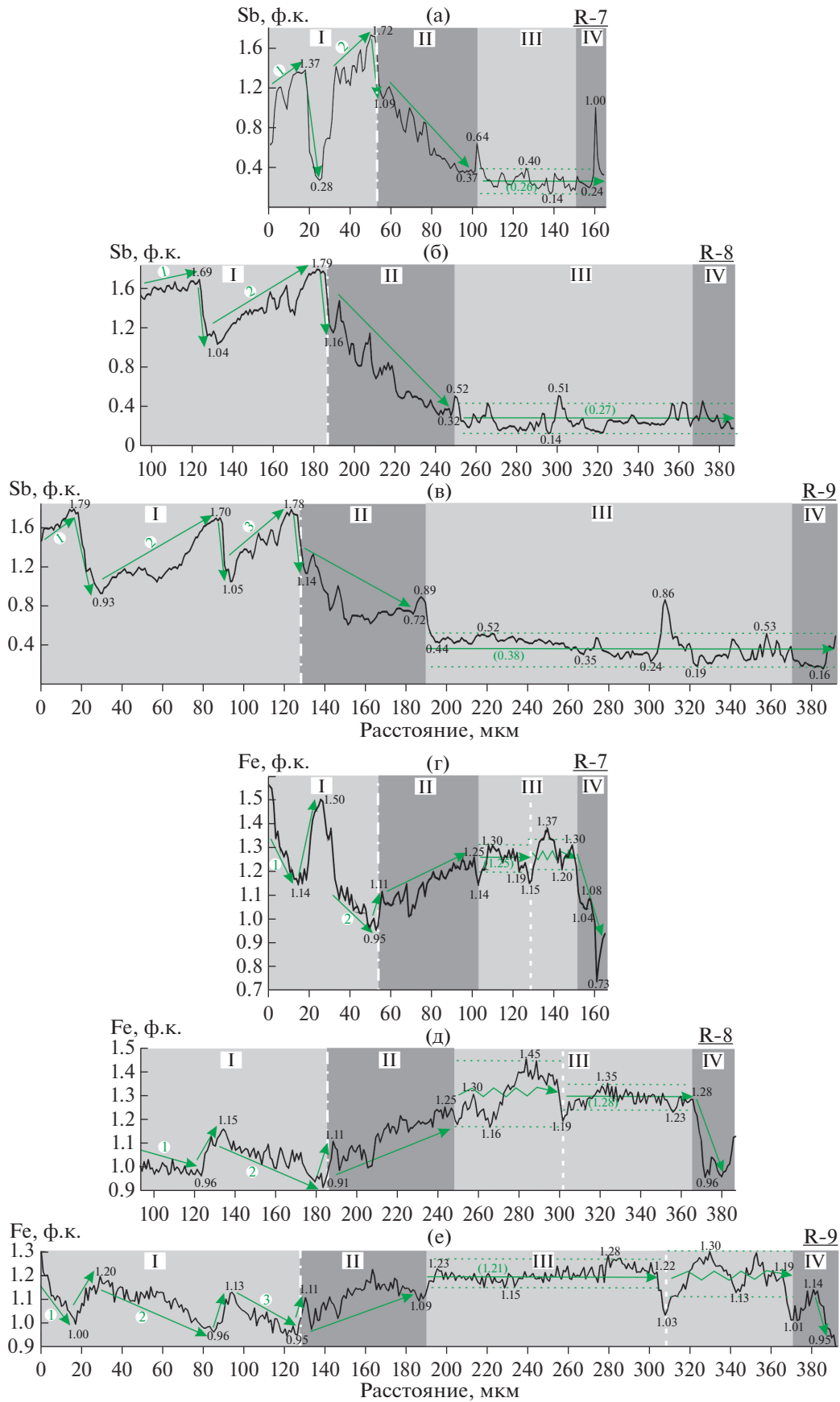
В сериях ритмов с трендом II во всех кристаллах наблюдается увеличение содержаний As и Fe

(уменьшение содержаний Sb и Zn), осложняемое осцилляциями (всплесками). На фоне плавного уменьшения Sb от ~ 1.1 – 1.2 до ~ 0.3 – 0.4 ф.к. (повышения Fe от ~ 1.1 до ~ 1.2 – 1.3 ф.к.) происходят их резкие колебания. Эта серия ритмов входит во внешнюю часть “одинакового осцилляционного ритма”.

В сериях ритмов с трендом III колебания содержаний металлов и полуметаллов происходят вокруг средних значений: концентрации Sb варьируют около $\sim (0.3$ – $0.4) \pm 0.25$ ф.к., концентрации Fe – около ~ 1.2 – 1.3 ф.к. Однако при относительно узком диапазоне колебаний Sb и As в одних ритмах наблюдаются такие же узкие интервалы изменений Fe и Zn (Fe варьирует около $\sim (1.2$ – $1.3) \pm 0.1$ ф.к.), а в других – происходят более значимые вариации концентраций Fe и Zn (Fe варьирует около $\sim (1.2$ – $1.3) \pm 0.2$ ф.к.). В кристалле вдоль профиля R-9 на расстоянии 70 мкм (от 190 до 260 мкм на профиле фиг. 10в) обнаружены минимальные колебания содержаний Sb(As) и Fe(Zn): концентрации Sb варьируют в интервале 0.35–0.52 ф.к., концентрации Fe – 1.15–1.24 ф.к. (табл. 3, ан. 18–20).

В сериях ритмов с трендом IV поведение Sb и As и интенсивность их колебаний сохраняются такими же, как и в ритмах с трендом III: варьируют около тех же средних значений. При этом на фоне незначительно осциллирующих концентраций Sb и As обнаруживается резкое уменьшение содержания Fe (повышение концентрации Zn) от ~ 1.2 – 1.3 ф.к. до ~ 0.7 – 1.0 ф.к. Значения концентраций Fe падают до значений, идентичных содержаниям Fe во внутренних ритмах (ритмах с трен-

Фиг. 10. Профили изменения концентраций Sb и Fe (в ф.к.), показывающие различные тренды (I, II, III и IV) и синхронность изменения состава в зональных кристаллах теннантита-(Fe). Стрелками показано направление изменения состава, штрихпунктирной линией – граница инверсии тренда изменения состава, пунктирной – граница между суб-ритмами, (1, 2, 3) – циклы в ритмах с трендом I.



дом I). В кристалле вдоль профиля R-7 проявлен единичный скачок концентраций Sb и Fe (фиг. 10а, г): содержание Sb резко возрастает от 0.24 до 1.00 ф.к., а содержание Fe резко падает от 1.08 до 0.73 ф.к. (табл. 1, ан. 22).

Отметим, что концентрации Sb(As) во всех кристаллах варьируют практически в одном интервале: от 1.79 до 0.14 ф.к. Sb (соотношение Sb/(Sb + As) – от 0.44 до 0.03) (фиг. 10а–в), а диапазонов вариаций содержания Fe(Zn) в кристаллах разный (фиг. 10г–е). Максимальная амплитуда колебаний содержаний Fe установлена в кристалле с профилем R-7 (фиг. 10г): от 0.73 до 1.55 ф.к. (соотношение Fe/(Fe + Zn) – от 0.38 до 0.75). Кроме того, наблюдаются различия в синхронности поведения металлов и полуметаллов. От центра кристалла (ритмы с трендом I) до внутренней части серии ритмов с трендом III (субритм 1) изменение содержаний Sb(As) сопряжено и синхронно с изменением концентраций Fe(Zn). В последующих зонах (от внешней части серии ритмов с трендом III (субритм 2) до каймы (ритмы с трендом IV)) контрастные колебания содержаний Fe(Zn) не связаны со слабо осциллирующими концентрациями Sb(As).

ОБСУЖДЕНИЕ

Эволюция морфологии зональных кристаллов

Проведенные исследования показали, что в строении зональных кристаллов теннантита-(Fe) выделяются схожие элементы: ядро, “одинаковый осцилляторный ритм”, ритмы с кристаллографическо- и волнисто-осцилляторной зональностью, кайма со слабо уловимой тонкой осцилляторной зональностью. После “ООР” морфология и картины зональности кристаллов теннантита-(Fe) различны, хотя в них обнаруживаются черты сходства.

Различия в морфологии зональных кристаллов теннантита-(Fe), возможно, указывают на зарождение кристаллов в разных условиях. Зарождение двух кристаллов происходит на выступах халькопирита (гетерогенное зарождение) и сопровождается частичным растворением ядра (фиг. 3г, е, 6, 8), а зарождение третьего из них – гомогенное, и признаки растворения ядра отсутствуют (фиг. 3д, 7).

Зональные кристаллы кристаллизовались в пространствах между зернами ранее отложившихся минералов, т.е. в ограниченных условиях. Возможно, различие форм и ширин зон связано с более выгодной ориентацией тех или иных граней кристалла в межзерновом пространстве во время его роста, в результате чего происходит винтовой рост и стесненный рост, а морфология зональности кристалла приобретает форму полости (Григорьев, Жабин, 1975). Различные картины осцилляторной зональности кристаллов теннантита-(Fe) указывают на то, что изменение их морфоло-

гии и строения различных зон контролируются скорее особенностями их роста, чем явлениями растворения: нерегулярная поверхность зон вызвана неустойчивостью во время роста, а не возникает в результате их растворения. Нестабильность граней часто обусловлена совокупным влиянием кинетических явлений на поверхности раздела кристалл-флюид и локальных процессов переноса около растущей поверхности (Sekerka, 1993). Образование кристаллов происходило в ограниченных пространствах, препятствовавших доступу флюида к растущему кристаллу, что привело к деградации некоторых граней.

Таким образом, изменения морфологии и картин зональности кристаллов могут быть обусловлены особенностями роста кристаллов в пористой среде, зависеть от геометрии пространства, в котором они растут, от массопереноса и диффузии компонентов в поровом флюиде.

Эволюция химического состава

Отметим, что выявленные колебания Sb, As, Fe и Zn происходят на фоне устойчивого повышения компоненты теннантита-(Fe) в зональных кристаллах: их центральные части (ядра) обогащены Sb и Zn, а периферические зоны As и Fe. Следовательно, изменение химического состава каждого кристалла согласуется с ранее выявленной эволюцией химического состава блеклой руды на месторождении Дарасун, заключающейся в смене ранней генерации тетраэдрита-(Zn) на поздние генерации теннантита-(Fe) (Любимцева и др., 2018₁, 2019₁). Эта же тенденция в эволюции состава проявлена в псевдоморфных ритмичных агрегатах теннантита-(Fe) с осцилляторной зональностью, замещающих ранний однородный тетраэдрит-(Zn): внутренние зоны обогащены сурьмой относительно каймы (Любимцева и др., 2018₃, 2019₂).

Концентрационные профили, полученные для всех трех кристаллов, обладают детерминированными чертами, т.е. последовательность их шагов полностью или частично воспроизводится, т.е. является предсказуемой. По мере роста кристалла возникает ритм (цикл 1), в котором в сторону внешней границы происходит сначала направленное с незначительными осцилляциями увеличение содержаний Sb и Zn. После достижения некоторой концентрации Sb и Zn в теннантит-тетраэдрите эти значения резко падают. Возникает осцилляция – зона, обогащенная As и Fe, с которой начинается новый ритм (цикл 2) направленного повышения Sb и Zn в кристалле. Эти ритмы (циклы) повторяются от 2 до 3 раз в разных исследованных кристаллах. Последний такой цикл в ритмах с трендом I сменяется ритмами с трендом II (обратным тренду I): наблюдается осциллирующее понижение содержаний Sb и Zn. Эти ритмы

сменяются ритмами с трендом III, в которых содержания элементов осциллируют вокруг некоего среднего содержания. Наконец, на периферии кристалла образуются ритмы с трендом IV, в которых осцилляции элементов, особенно двухвалентных металлов, выражены более четко. Смена трендов изменения состава относительно содержаний Sb и As совпадает со сменой механизма роста кристаллов блеклой руды: эти ритмы растут по спиральному механизму. Ограничение доступа флюида к внешним зонам кристаллов привело к прекращению диффузионного выравнивания концентраций компонентов и обусловило различия в скоростях роста отдельных граней. Следовательно, очевидны относительно долговременные изменения химического состава, осложненные кратковременными колебаниями содержаний полуметаллов и металлов. Наиболее вероятно, что первые обусловлены изменением градиента концентраций во флюиде и скоростью роста кристаллов, тогда как вторые связаны с “шумами” – беспорядочными колебаниями внешних параметров.

Вероятно, что повышение содержаний Fe во внешней части кристалла (“внутренняя кайма”) обусловлено увеличением концентрации этого элемента во флюиде из-за локального растворения Fe-содержащих минералов (например, пирита, арсенопирита или халькопирита) (Jamtveit, Andersen, 1992). И наоборот, резкое уменьшение Fe во внешней кайме может свидетельствовать о кристаллизации поздних Fe-содержащих карбонатов, т.е. вариации в составе флюида, которые привели к формированию осцилляторной зональности в теннантите-(Fe), были результатом конкуренции между внешними и внутренними (локально буферированными) факторами контроля состава флюида.

Расхождение в поведении полуметаллов и двухвалентных металлов (более контрастное изменение двухвалентных металлов по сравнению с полуметаллами) во внешней части кристалла может быть связано с восстановительными реакциями во флюиде ($Fe^{3+} + e^- \leftrightarrow Fe^{2+}$ и $Cu^{2+} + e^- \leftrightarrow Cu^+$). Например, в работе (Плотинская и др., 2005) было высказано предположение, что колебательный режим роста кристаллов голфилдита с осцилляторной зональностью возник при обратных связях между коэффициентами скоростей быстрых реакций в растворе (восстановление $Te^{4+} + 4e^- \leftrightarrow Te^0$ и $Cu^{2+} + e^- \leftrightarrow Cu^+$) и медленными сорбцией-десорбцией на грани кристалла.

Отрицательная связь между Sb/(Sb + As) и Fe/(Fe + Zn) в химическом составе теннантита-(Fe) может быть обусловлена тем, что на заполнение позиции полуметаллов мышьяком или сурьмой оказывает решающее влияние отношение Fe/Zn в блеклой руде. Как отмечалось выше, это обусловлено дестабилизацией Fe относительно

Zn из-за сжатия электронных оболочек в результате замещения сурьмы мышьяком. Поэтому вхождение Fe в теннантит считается энергетически более предпочтительным (Sack, Loucks, 1985).

Различия в корреляционных зависимостях между соотношениями Sb/(Sb + As) и Fe/(Fe + Zn) в разных зональных кристаллах теннантита-(Fe) и в разных зонах, скорее всего, указывают на то, что изученные кристаллы теннантита-(Fe) в действительности являются членами четырехкомпонентного твердого раствора теннантит-(Fe) – теннантит-(Zn) – тетраэдрит-(Zn) – тетраэдрит-(Fe), а не описываются псевдобинарным сечением $Cu_{10}Fe_2As_4S_{13}$ – $Cu_{10}Zn_2Sb_4S_{13}$. Следовательно, его рост происходит не в результате осцилляторного присоединения к ядру частиц $Cu_{10}Fe_2As_4S_{13}$ или $Cu_{10}Zn_2Sb_4S_{13}$. Это отличается от механизма образования осцилляторной зональности в плагиоклазе, согласно которому плагиоклаз кристаллизуется из расплава в результате кинетического процесса: слои на поверхности кристалла заполняются путем присоединения частиц, состав которых соответствует либо составу крайнего члена анортита, $CaAl_2Si_2O_8$, либо другого крайнего члена альбита, $NaAlSi_3O_8$ (Haase et al., 1980).

На образование осцилляторной зональности в кристалле теннантита-(Fe), как и в других Fe-содержащих минералах, могли влиять колебания фугитивности кислорода (Yardley et al., 1991). Они могут быть вызваны периодическим вскипанием в гидротермальной системе. Подтверждением этому служит то, что на месторождении Дарасун осцилляторная зональность обнаружена в других Fe-содержащих минералах, например, в пирите и арсенопирите (Н.Г. Любимцева, 2019, неопубл. данные) и в карбонатах: доломит-ферродоломит (Спиридонов, 2008₁) и доломит-анкерит (Прокофьев и др., 2010).

Причины возникновения осцилляторной зональности

Структурные соотношения зональных кристаллов теннантита-(Fe): приуроченность к межзерновым пространствам в кварце, карбонатным жилкам, сосуществование с однородными зернами блеклой руды, – скорее указывают на то, что их кристаллизация происходила из флюида, относительно медленно просачивающегося по мелким полостям между зернами и по трещинам в ранних минеральных агрегатах. Наиболее вероятно, рост этих кристаллов происходил на значительном (в сравнении с размером зерен в несколько миллиметров) расстоянии в стационарных условиях. Поэтому представляется, что изменение внешних условий: температуры, состава минералообразующего флюида, фильтрующегося вдоль основных каналов, не могло оказывать влияния на колебания

химического состава растущих кристаллов. В то же время флуктуации этих параметров могли стать причиной шумов – беспорядочных колебаний, например, вызванных закупоркой полостей отложившимися минералами, что привело к изменению скорости просачивания флюида и массопереноса. Моделирование показало, что в среде с низкой пористостью, в которой отсутствует конвекция флюида, а источник шума располагается на значительном расстоянии от растущего кристалла, диффузия может оказывать влияние на картину зональности, вызванную внешними процессами (Holten et al., 1997). Зональность указывает на условия роста, при которых диффузия не привела к выравниванию градиента концентрации. Известно, что скорость роста кристалла зависит от концентрации того или иного компонента на границе раздела флюид – кристалл. Содержание элемента в минерале является функцией его концентрации во флюиде (Haase et al., 1980; Ortoleva, 1994; Wang, Wu 1995). Параметры входного шума – первоначальных случайных колебаний – могут сильно изменяться во время роста кристалла, особенно такого неидеального твердого раствора, как теннантит-тетраэдрит (Sack, Loucks, 1985). Большие скачки в составе минерала будут происходить всякий раз, когда первоначальные флуктуации параметров флюида, а следовательно, и концентрации компонентов в нем, через какое-то время достигнут некоторых пороговых значений (Holten et al., 1997).

Механизмы образования осцилляторной зональности

Абсолютно одинаковая последовательность осцилляций, их состав и эволюция их состава свидетельствуют о том, что условия кристаллизации менялись во время роста кристаллов с одной стороны, а природа зональности даже в одном и том же кристалле различна. Выявленные картины зональности в кристаллах позволяют обсудить, каким образом влияли “внешние” и “внутренние” механизмы на ее возникновение в теннантите-(Fe).

“Внешний” механизм

Выше отмечалось, что в разных кристаллах теннантита-(Fe) обнаружены различные картины осцилляторной зональности, но во всех присутствует фрагмент с “одинаковым осцилляторным ритмом”. Это указывает на то, что зональность в этом фрагменте обусловлена внешними воздействиями, колебаниями (возможно, неупорядоченными) концентраций компонентов в поступающем флюиде и его физико-химических параметров, т.е. она возникла в результате воздействия “внешнего” механизма (например, L’Heureux, Fowler, 1999; L’Heureux, 2013). Это свидетельствует о том, что первоначально после зарождения кристаллы росли какое-

то время в одних и тех же физико-химических условиях и одинаково реагировали на изменения в обстановке кристаллизации. Возможно, рост кристаллов происходил в условиях, близких к локальному равновесию, а состав зон отражал внешние флуктуации параметров флюида.

“Внутренний” механизм – роль самоорганизации

Состав минерала, как правило, контролируется несколькими факторами: 1) валовым составом порового флюида; 2) особенностями локального переноса вблизи поверхности раздела кристалл-флюид; 3) кинетикой поверхностных процессов. Неравновесное протекание двух последних процессов способствует возникновению колебаний в составе растущего минерала, так же как и неустойчивости морфологии кристалла во время его роста (Wang, Merino, 1992; Putnis et al., 1992; Jamtveit, Andersen, 1992). Образование кристалла из флюида требует перенасыщения флюида, причем гетерогенное зарождение кристалла энергетически более выгодно, чем гомогенное зарождение, а степень критического перенасыщения флюида при зарождении второго типа выше, чем для первого (McSween et al., 2003). В обоих случаях зарождение кристалла происходит при перенасыщении флюида, т.е. при отклонении системы от равновесия. Очевидно, что вне зависимости от механизма зарождения кристаллизация начинается с отложения теннантита-(Fe), обогащенного компонентой тетраэдрита-(Zn). Преимущественное вхождение Sb и Zn в ядра кристаллов блеклой руды сдвинуло соотношение компонентов во флюиде в сторону обогащения последнего As и Fe и от состава, равновесного с твердой фазой. На границе минерал-флюид возник градиент концентраций. Ядра кристаллов подверглись незначительному растворению. Это может свидетельствовать о том, что составы флюида и образовавшихся ядер не соответствовали условиям термодинамического равновесия. Образование кристаллов было обусловлено перенасыщением флюида относительно тетраэдрита-(Zn), т.е. контролировалось кинетическими факторами. Падение концентрации Sb и Zn во флюиде вблизи поверхности раздела кристалл-флюид привело к тому, что флюид оказался перенасыщенным относительно As и Fe, поэтому произошло образование зоны теннантита-(Fe). При относительно низких температурах (температурах гидротермального минералообразования) растворимость минералов низкая и диффузия в твердом теле протекает намного медленнее, чем во флюиде. Как следствие, вокруг ядра возникает зона иного состава. В последующем во флюиде в области роста кристалла концентрация элементов выравнивается вследствие их диффузионного массопереноса. Это явление возможно потому, что поровый флюид, из которого отла-

гались минералы, был изолирован от флюида, мигрирующего вдоль трещин, или скорость обмена компонентами между поровым и трещинным флюидом не способствовала быстрому выравниванию концентраций. Существование градиента концентраций подтверждается направленным повышением концентрации компоненты теннантита-(Fe) в твердом теннантит-тетраэдритовом растворе. Далее состав растущих кристаллов определяется “действительным” (реальным) коэффициентом распределения элементов между ними и флюидом и степенью перенасыщения (Prieto et al., 1993). Экспериментальные и теоретические исследования отложения бинарных твердых растворов из водных растворов показали, что степень перенасыщения изменяется по мере изменения составов твердых растворов и флюида (Pina et al., 2000). Поэтому зарождение каждой новой осцилляции происходит при иной степени перенасыщения флюида, но вновь возникает локальный градиент концентраций элементов. Градиент концентраций поддерживается валовым составом “внешнего” флюида, просачивающегося по микрополостям между зернами ранних минералов или микротрещинам в них. По достижении первоначального порога насыщения происходит перенасыщение флюида относительно Sb и Zn и отложение зоны тетраэдрита-(Zn). Вновь возникает значительный градиент концентраций на границе кристалл–флюид и в поровом флюиде. Процесс направленного осцилляторного изменения состава кристалла “запускается” вновь. Таким образом, осцилляторная зональность в ритмах с трендом II образовалась благодаря возникновению градиента концентраций на границе минерала и флюида и кинетических явлений на поверхности роста теннантита-(Fe). Этот процесс происходил в условиях далеких от равновесия, вследствие обратной связи между отложением зон, богатых одним компонентом, градиентами концентраций на границе раздела кристалл-флюид и осаждением другого компонента, т.е. в результате процесса *самоорганизации*, без влияния внешних факторов (Putnis et al., 2010).

В процессе роста кристалла теннантита-(Fe) (2–3 повторяющихся цикла в ритмах с трендом I) в поровом флюиде происходило истощение Sb и Zn. Это привело к инверсии тренда изменения сурьмянистости и железистости на поверхности раздела ритмов с трендами I и II, и начался процесс выравнивания градиента концентраций между пограничной зоной и “внешним” поровым флюидом, в котором содержание As преобладало над концентрацией Sb. Произошло снижение содержания компоненты тетраэдрита-(Zn) в кристалле теннантита-(Fe), сопровождавшееся скачками в составе, вероятно, обусловленными непериодическими колебаниями (шумами) из-за флуктуаций

параметров минералообразующего флюида, из которого отлагались минералы поздних ассоциаций, заполняющие трещину.

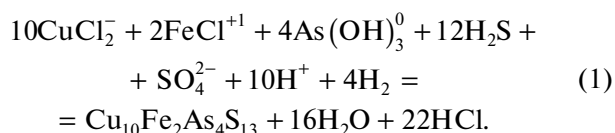
В поровом флюиде на поверхности раздела ритмов с трендами II и III в кристалле теннантита-(Fe) содержания As и Fe достигли максимальных, а Sb и Zn – минимальных значений. Рост кристалла происходил в стационарных условиях, нарушавшихся, вероятно, незначительными флуктуациями параметров “внешнего” флюида. По мере продвижения фронта кристаллизации к границам кристалла, при относительно «стационарном» поведении полуметаллов в его составе, колебания формально двухвалентных металлов усиливаются. Возможно, это связано с изменениями концентрации Fe в поровом флюиде благодаря его вхождению в другие поздние железосодержащие минералы (например, Fe-содержащие карбонаты (Спиридонов, 2008₁; Прокофьев и др., 2010)). Не исключено, что флуктуации в содержаниях Fe и Zn во внутренних зонах кристалла теннантита-(Fe) обусловлены тем, что вхождение Fe более предпочтительно в теннантит, чем в тетраэдрит (Sack, Loucks, 1985). Если это справедливо, то можно полагать, что Zn^{2+} является “нежелательным” компонентом при кристаллизации теннантита-(Fe) и препятствует его росту. Это было продемонстрировано для Mn^{2+} при образовании осцилляторной зональности в кальците (Wang, Merino, 1992). Ион Zn^{2+} отталкивается от позиций, заполняемых в кристаллической структуре теннантита-(Fe) ионом Fe^{2+} . Поскольку в кристаллическую структуру минералов группы тетраэдрита вместе с Fe^{2+} входит Fe^{3+} (Andreasen et al., 2008; Biagioni et al., 2020), то при заполнении позиций ионом Fe^{3+} поверхность кристалла приобретает положительный заряд и отталкивает ион Zn^{2+} . Положительная обратная связь увеличивает скорость роста зон теннантита-(Fe) и приводит к истощению иона Fe^{3+} вблизи растущей поверхности. Как результат, начинается рост зоны с повышенным содержанием компоненты тетраэдрита-(Zn). Таким образом, периодичность колебаний содержаний Fe и Zn обусловлена обратной связью между скоростью роста и диффузией компонентов, т.е. кинетическими явлениями в условиях далеких от равновесия. Следовательно, зональность в ритмах с трендом IV (в кайме) возникла вследствие процесса самоорганизации, а не флуктуаций внешних параметров. Однако отклонение от равновесной кристаллизации минерала могло быть вызвано беспорядочными флуктуациями (шумами) внешних параметров, вызванных вскипанием флюида или увеличением доли флюида метеорогенного происхождения, смешивающегося с магматогенным флюидом, в конце продуктивной стадии формирования месторождения Дарасун (Прокофьев и др., 2000, 2010).

Следовательно, образование осцилляторной зональности в кристаллах теннантита-(Fe) может быть обусловлено влиянием как внешних факторов: изменение температуры (Любимцева и др., 2018₂, 2019₁, Prokofiev et al., 2010), фугитивности кислорода (Yardley et al., 1991), периодическим “вскипанием” флюида (Prokofiev et al., 2010), колебанием состава флюида из-за смешения флюидов, поступавших из разных источников (Прокофьев и др., 2000, 2010); так и внутренних, т.е. процессов самоорганизации: кинетические условия роста кристалла, возникновение градиента концентраций вблизи растущей поверхности, кристаллохимические особенности минерала.

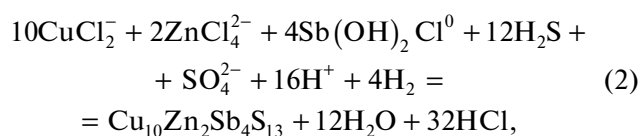
*Условия кристаллизации теннантита-(Fe)
на месторождении Дарасун*

Отложение теннантита-(Fe) происходило из многокомпонентного флюида в составе карбонат-сульфосольной ассоциации, физико-химические параметры отложения которой на месторождении Дарасун следующие: температуры (125–250°C), солёности 2.2–12.8 мас. % экв. NaCl и кислые (pH > 2–3) хлоридные флюиды (Прокофьев и др., 2000, 2010; Любимцева и др., 2018₂, 2019₁). Наиболее вероятно в таком флюиде, медь переносилась в виде хлоридных комплексов (Mountain, Seward, 2003), например CuCl_2^- , цинк – в виде комплекса ZnCl_4^{2-} (Mei et al., 2015), железо – FeCl^{+1} (Helgeson, 1969; Seward, Barnes, 1997), сурьма могла мигрировать в виде смешанных гидроксид-хлоридных комплексов типа $\text{Sb}(\text{OH})_2\text{Cl}^0$ и $\text{Sb}(\text{OH})_3\text{Cl}^{-1}$ (Pokrovski et al., 2006) или гидрооксокомплекса $\text{Sb}(\text{OH})_3^0$, а мышьяк – гидрооксокомплекса $\text{As}(\text{OH})_3^0$ (Testemale et al., 2004).

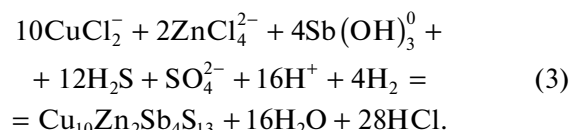
Процесс кристаллизации теннантита-(Fe), крайнего члена многокомпонентного твердого раствора $\text{Cu}_{10}(\text{Fe}, \text{Zn})_2(\text{Sb}, \text{As})_4\text{S}_{13}$, можно представить в виде реакции (1):



Отложение тетраэдрита-(Zn), крайнего члена многокомпонентного твердого раствора $\text{Cu}_{10}(\text{Fe}, \text{Zn})_2(\text{Sb}, \text{As})_4\text{S}_{13}$, в зависимости от солёности флюида могло происходить в соответствии с реакциями (2) и (3):

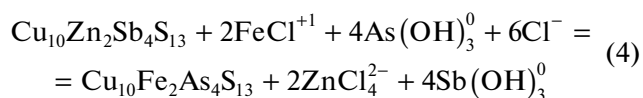


или



Реакция (2) предпочтительна в низко концентрированных флюидах, тогда как реакция (3) могла происходить во флюидах с более высокой солёностью. Как следует из реакций, отложение минералов зависит от pH, солёности, активности серы. Эти параметры могли изменяться при смешении магматогенного флюида с флюидом метеорного происхождения. Пропорции и скорости смешения этих флюидов могли определяться пористостью и открытостью системы и зависеть от процессов заполнения трещин при отложении минералов и их раскрытия из-за гидроразрыва при перепаде флюидного давления. Это вызвало флуктуации физических и химических параметров отложения минералов, которые, в свою очередь, “запустили” неравновесные процессы кристаллизации и самоорганизации при росте зональных кристаллов теннантита-(Fe).

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). Согласно концепции, предложенной Ф. Липпманном (Lippmann, 1977), состав твердого раствора, кристаллизующегося из водного флюида, определяется суммой произведений растворимости его крайних членов (Glynn et al., 1990; Putnis et al., 2010). Упрощенно отложение теннантита-(Fe) можно представить как кристаллизацию в псевдобинарной системе $[\text{Cu}_{10}\text{Fe}_2\text{As}_4\text{S}_{13} - \text{Cu}_{10}\text{Zn}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}]$. Если растворимости крайних членов твердого раствора различаются, то первоначально кристаллизуется трудно растворимый практически крайний член. Зарождение кристалла теннантита-(Fe), обогащенного компонентой тетраэдрита-(Zn), могло произойти в соответствии с реакцией (2) и быть инициировано снижением солёности из-за смешения флюида с разбавленным флюидом метеорного происхождения. Эта реакция привела к обеднению флюида компонентой теннантита-(Fe) и возникновению градиента концентраций на поверхности раздела кристалл–флюид, что и запустило процесс образования осцилляторной зональности, который может быть описан гипотетической обменной реакцией (4):



Реакция (4) может объяснить сопряженное изменение концентраций As и Fe и Sb и Zn в зональных кристаллах блеклой руды. Уменьшение солё-

ности снижает устойчивость (растворимость) хлорокомплексов Fe и Zn и приводит к отложению тетраэдрита-(Zn).

Кристаллизация компоненты тетраэдрита-(Zn) и предпочтительное фракционирование Sb и Zn в твердую фазу привело к снижению ее концентрации или полному исчерпанию на поверхности, что вызвало отложение более растворимой компоненты – теннантита-(Fe). Произведения растворимости теннантита-(Fe) и тетраэдрита-(Zn) неизвестны, поэтому высказанное предположение нуждается в проверке. Экспериментальные исследования кристаллизации твердых растворов из водных флюидов показали, что даже очень небольшие вариации в составе флюида вблизи поверхности минерал–флюид приводят к значительным изменениям состава кристаллизующегося твердого раствора (Putnis et al., 2010).

Таким образом, причиной возникновения осцилляторной зональности являются различия в растворимости крайних членов теннантит-тетраэдритового твердого раствора, обусловленные изменением условий миграции металлов и полуметаллов из-за падения температуры и снижения солёности флюида. В природных гидротермальных минералообразующих системах осцилляторная зональность даже в одном и том же кристалле может быть вызвана как внешними механизмами, так и внутренними (самоорганизующимися) процессами из-за беспорядочных флуктуаций физико-химических параметров, вызванных вскипанием или фазовой сепарацией флюида и смешением контрастных по химическому составу флюидов. Различиями в растворимости крайних членов теннантит-тетраэдритового раствора было объяснено образование псевдоморфных ритмичных агрегатов теннантита-(Fe) с осцилляторной зональностью, замещающих тетраэдрит-(Zn). Возникновение осцилляторной зональности приписывалось колебательным изменениям соотношений $Sb/(Sb + As)$ и $Fe/(Fe + Zn)$ из-за градиента концентраций во флюиде, которые образовались из-за инконгруэнтной растворимости тетраэдрита-(Zn). Растворение инициировано нарушением химического равновесия между ранним тетраэдритом-(Zn) и ненасыщенным флюидом из-за кристаллизации ассоциации галенита и бурнонита. Охлаждение гидротермального флюида, снижение его солёности и изменение растворимости тетраэдрита и теннантита из-за эволюции условий миграции полуметаллов вызвало взаимосвязанные реакции растворения-переотложения (Любимцева и др., 2019₂). Следовательно, в одном месторождении осцилляторная зональность агрегатов и кристаллов блеклой руды обусловлена разными механизмами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На месторождении Дарасун минералообразование продуктивной стадии завершилось отложением поздних сульфид-карбонатных прожилков. В этих сульфид-карбонатных агрегатах, выполняющих промежутки между зернами кварца, были обнаружены кристаллы теннантита-(Fe), проявляющие осцилляторную зональность.

Зональные кристаллы теннантита-(Fe) различаются по морфологии, но в их строении выделены схожие элементы: ядро, “одинаковый осцилляторный ритм”, ритмы с кристаллографическо- и волнисто-осцилляторной зональностями, кайма со слабо уловимой тонкой осцилляторной зональностью. Различная морфология и ее изменение обусловлены особенностями роста кристаллов в пористой среде, зависят от геометрии пространства, массопереноса и диффузии компонентов в пороховом флюиде.

Осцилляторная зональность обусловлена резким изменением содержаний полуметаллов (As и Sb) и формально двухвалентных металлов (Fe и Zn). Изменение содержаний As сопряжено с изменениями концентраций Fe, а Sb – с Zn. Установлено, что от центра к краю в зональных кристаллах повышаются концентрации As, в меньшей степени – содержания Fe: соотношение $Sb/(Sb + As)$ изменяется от 0.44 до 0.03, соотношение $Fe/(Fe + Zn)$ – от 0.38 до 0.75. Эволюция состава кристаллов теннантита-(Fe) с осцилляторной зональностью сходна с эволюцией химического состава блеклой руды на месторождении Дарасун и с эволюцией состава, проявленной в псевдоморфных ритмично-зональных агрегатах теннантита.

В кристаллах обнаружена отрицательная корреляция между соотношениями $Sb/(Sb + As)$ и $Fe/(Fe + Zn)$: более сильная во внутренних ритмах (–0.86...–0.98), чем во внешних (–0.67...–0.82). Различия в корреляционных зависимостях между соотношениями $Sb/(Sb + As)$ и $Fe/(Fe + Zn)$ в разных зональных кристаллах теннантита-(Fe) и в разных зонах указывают на то, что изученные кристаллы теннантита-(Fe) в действительности являются членами четырехкомпонентного твердого раствора теннантит-(Fe)–теннантит-(Zn)–тетраэдрит-(Zn)–тетраэдрит-(Fe), а не описываются псевдобинарным сечением $Cu_{10}Fe_2As_4S_{13}$ – $Cu_{10}Zn_2Sb_4S_{13}$. Следовательно, его рост происходит не в результате осцилляторного присоединения к ядру частиц $Cu_{10}Fe_2As_4S_{13}$ или $Cu_{10}Zn_2Sb_4S_{13}$.

Установлено, что условия кристаллизации менялись во время роста кристаллов с одной стороны, а природа зональности, даже в одном и том же кристалле, различна. Предложены механизмы образования осцилляторной зональности с влиянием внешних и внутренних факторов.

На ранних стадиях роста кристалла осцилляторная зональность образовалась в условиях, близких к локальному равновесию при влиянии внешних факторов. Состав зон отражает (беспорядочные) флуктуации внешних параметров, вызванные колебаниями физико-химических условий (T , fS_2 , fO_2 , рН) и состава флюида, его вскипанием или смешением флюидов из разных источников.

Последующие изменения морфологии кристаллов и нерегулярные колебания состава кристаллов, проявление различных трендов в изменении поведения компонентов обусловлены возникновением градиента концентраций на границе минерал-флюид и кинетических явлений на поверхности роста минерала. Процесс образования зональности происходил под влиянием “внутренних” механизмов в условиях, далеких от равновесия, вследствие обратной связи между ростом зон, богатых одним компонентом, в результате градиента концентраций на границе кристалл-флюид, и образованием зоны с другим компонентом, т.е. в результате процесса самоорганизации, без влияния внешних факторов. Сделан вывод, что причиной возникновения осцилляторной зональности в блеклой руде являются различия в растворимости крайних членов теннантит-тетраэдритового твердого раствора, обусловленные изменением условий миграции металлов и полуметаллов из-за падения температуры и снижения солености флюида.

Таким образом, установлено, что образование осцилляторной зональности в кристаллах теннантита-(Fe) на месторождении Дарасун связано с процессами самоорганизации, которые осложнялись беспорядочными флуктуациями (шумами) внешних параметров.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность В.Ю. Прокофьеву за предоставленные образцы руд месторождения Дарасун.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследования проведены при финансовой поддержке госзадания ИГЕМ РАН № 0136-2019-0011 “Структурно-химические неоднородности и парагенетические ассоциации минералов как отражение процессов минералообразования”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Андреева М.Г., Лосева Т.Н. Неоднородность состава блеклой руды Балецкого месторождения // Новое в минералогических исследованиях. М.: ВИМС, 1976. С. 149–153.

Аполлонов В.Н. Механизм и условия роста ритмично построенных кристаллов // ДАН. 1999. Т. 364. № 1. С. 94–96.

Бородаев Ю.С., Еремин Н.И., Мельников Ф.П., Старостин В.И. Лабораторные методы исследования минералов, руд и пород. М.: МГУ, 1988. С. 67–68.

Бортников Н.С., Генкин А.Д., Коваленкер В.А. Минералого-геохимические показатели условий гидротермального рудообразования // Эндогенные рудные районы и месторождения. М.: Наука, 1987. С. 40–59.

Бортников Н.С., Кудрявцев А.С., Тронева Н.В. Висмут-содержащие блеклые руды из месторождения Тары-Экан (Восточный Карамазар, Средняя Азия) // Минералогический журнал. 1986. Т. 8. № 3. С. 61–64.

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.

Григорьев Д.П., Жабин А.Г. Онтогенез минералов. М.: Наука, 1975.

Григорьев Д.П., Буканов В.В., Маркова Г.А. Синхронизация процессов по зональности кристаллов // Докл. АН СССР. 1969. Т. 185. № 5. С. 1129–1132.

Ерёмин Н.И., Золотарев В.Г., Сорокинский М.Г. Эндогенная зональность сфалеритовой и теннантит-тетраэдритовой минерализации в рудных телах Гусляковского месторождения на Рудном Алтае // Геология руд. месторождений. 1975. Т. 17. № 1. С. 58–63.

Индолев Л.Н., Невойса Г.Г., Паринова З.Ф., Жданов Ю.Я., Брызгалов И.С., Яковлев Я.В. Новые данные о блеклых рудах и вопросы изоморфизма серебра и меди // Минералогия эндогенных месторождений Якутии. Новосибирск: Наука, 1974. С. 109–119.

Коваленкер В.А., Русинов В.Л. Голдфилдит: особенности химического состава, парагенезисы, условия образования // Минералогический журнал. 1986. Т. 8. № 2. С. 57–70.

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 1: Минеральные ассоциации и сростания, химический состав и его эволюция // Геология руд. месторождений. 2018₁. Т. 60. № 2. С. 109–140.

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 2: Распределение железа и цинка, флюидные включения, условия образования // Геология руд. месторождений. 2018₂. Т. 60. № 3. С. 251–273.

Любимцева Н.Г., Бортников Н.С., Борисовский С.Е., Викентьева О.В., Прокофьев В.Ю. Псевдоморфные ритмично-полосчатые и осцилляторные агрегаты тетраэдрит-теннантита на золоторудном месторождении Дарасун (Восточное Забайкалье, Россия): следствие взаимосвязанных реакций растворения-переотложения // ДАН. 2018₃. Т. 483. № 1. С. 89–93.

Любимцева Н.Г., Бортников Н.С., Борисовский С.Е. Сосуществующие бурнонит-зелигманитовый и теннантит-тетраэдритовый твердые растворы на золоторудном месторождении Дарасун (Восточное Забайкалье, Россия): оценка температур их образования // Геология руд. месторождений. 2019. Т. 61. № 3. С. 85–104.

- Любимцева Н.Г., Бортников Н.С., Борисовский С.Е., Викентьева О.В., Прокофьев В.Ю. Взаимосвязанные реакции растворения-переотложения минералов теннантит-тетраэдритовой серии на золоторудном месторождении Дарасун (Восточное Забайкалье, Россия) // Геология руд. месторождений. 2019₂. Т. 61. № 6. С. 38–57.
- 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.
- Мозгова Н.Н., Цепин А.И., Озерова Н.А., Бортников Н.С., Тронева Н.В. Ртутьсодержащие блеклые руды // Зап. ВМО. 1979. Т. 108. № 4. С. 437–453.
- Плотинская О.Ю., Коваленкер В.А., Русинов В.Л., Зелтманн Р. Осцилляторная зональность в голфилдите эпитеpmальных золоторудных месторождений // ДАН. 2005. Т. 403. № 2. С. 237–241.
- Плотинская О. Ю., Грабежьев А. И., Зелтманн Р. Состав блеклых руд как элемент зональности порфирово-эпитеpmальной системы (на примере рудопроявления Биксизак, Ю. Урал) // Геология руд. месторождений. 2015. Т. 57. № 1. С. 48–70.
- Прокофьев В.Ю., Бортников Н.С., Зорина Л.Д., Куликова З.И., Матель Н.Л., Колтакова Н.Н., Ильина Г.Ф. Генетические особенности золото-сульфидного месторождения Дарасун (Восточное Забайкалье, Россия) // Геология руд. месторождений. 2000. Т. 42. № 6. С. 526–548.
- 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.
- Рамдор П. Рудные минералы и их сростания. М.: Издательство иностранной литературы, 1962.
- Рудашевский Н.С., Григорьев Д.П., Иоффе П.А. О природе неоднородности химического состава блеклых руд // Докл. АН СССР. 1978. Т. 243. № 6. С. 1542–1545.
- Сахарова М.С. Основные вопросы изоморфизма и генезиса блеклых руд // Геология руд. месторождений. 1966. № 1. С. 23–40.
- Сахарова М.С. Стадийность процесса рудообразования и вопросы зональности на Дарасунском золоторудном месторождении (Восточное Забайкалье) // Рудообразование и его связь с магматизмом. М.: Наука, 1972. С. 213–222.
- 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., Брызгалов И.А., Гусева Е.В., Кортаева Н.Н., Крупенко М.С., Янаскурт В.О. Особенности строения агрегатов и состав карбонатов золоторудных жил Дарасунского вулканогенно-плутоногенного месторождения (Восточное Забайкалье) // Проблемы геологии рудных месторождений, минералогии, петрологии и геохимии. М.: ИГЕМ РАН, 2008₁. С. 352–355.
- Спиридонов Э.М., Филимонов С.В., Куликова И.М., Назьмова Г.Н., Кривицкая Н.Н., Брызгалов И.А., Кортаева Н.Н. Минералы группы блеклых руд – индикаторы рудогенеза // Проблемы геологии рудных месторождений, минералогии, петрологии и геохимии. ИГЕМ РАН, 2008₂. С. 356–359.
- Спиридонов Э.М., Филимонов С.В., Брызгалов И.А., Гусева Е.В., Кортаева Н.Н., Кривицкая Н.Н., Янаскурт В.О. Особенности зонального строения минералов группы блеклых руд – один из критериев отличия гидротермальных месторождений золота: плутоногенных, вулканогенно-плутоногенных и вулканогенных // Онтогенез минералов и ее значение для решения геологических прикладных и научных задач. СПб. Зап. РМО. 2009. С. 135–136.
- Тимофеевский Д.А. Геология и минералогия Дарасунского золоторудного региона. М.: Недра, 1972.
- 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-порфиоров и березитов Дарасунского золоторудного поля (Восточное Забайкалье, Россия) // Геология руд. месторождений. 2014. Т. 56. № 1. С. 3–18.
- Allègre C.J., Provost A., Jaupart C. Oscillatory zoning: a pathological case of crystal growth // Nature. 1981. V. 294. № 5838. P. 223–228.
- Andreasen J.W. Makovicky E., Lebeck B., Møller S.K. The role of iron in tetrahedrite and tennantite determined by Rietveld refinement of neutron powder diffraction data // Physics and Chemistry of Minerals. 2008. V. 35. № 8. P. 447–454.
- Biagioni C., George L.L., Cook N.J., Makovicky E., Moëlo Y., Pasero M., Sejkora J., Stanley C.J., Welch M.D., Bosi F. The tetrahedrite group: Nomenclature and classification // Amer. Miner. 2020. V. 105. № 1. P. 109–122.
- Di Benedetto F., Bernardini G.P., Costagliola P., Plant D., Vaughan D.J. Compositional zoning in sphalerite crystals // Amer. Miner. 2005. V. 90. № 8–9. P. 1384–1392.
- George L.L., Cook N.J., Ciobanu C.L. Minor and trace elements in natural tetrahedrite-tennantite: Effects on element partitioning among base metal sulphides // Minerals. 2017. V. 7. № 2. P. 17 (1–25).
- 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., 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.
- Haase C.S., Chadam J., Feinn D., Ortoleva P. Oscillatory zoning in plagioclase feldspar // Science. 1980. V. 209. № 4453. P. 272–274.
- 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. Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures // Am. J. Sci. 1969. V. 267. № 7. P. 729–804.
- Holten T., Jamtveit B., Meakin P., Cortini M., Blundy J., Austrheim H. Statistical characteristics and origin of oscillatory zoning in crystals // Amer. Miner. 1997. V. 82. № 5–6. P. 596–606.

- Jamtveit B.* Crystal growth and intracrystalline zonation patterns in hydrothermal environments // *Growth, dissolution and pattern formation in geosystems*. Springer, Dordrecht. 1999. P. 65–84.
- Jamtveit B., Andersen T.B.* Morphological instabilities during rapid growth of metamorphic garnets // *Physics and Chemistry of Minerals*. 1992. V. 19. № 3. P. 176–184.
- Jamtveit B., Wogelius R.A., Fraser D.G.* Zonation patterns of skarn garnets: Records of hydrothermal system evolution // *Geology*. 1993. V. 21. № 2. P. 113–116.
- Jamtveit B., Ragnarsdottir K.V., Wood B.J.* On the origin of zoned grossular-andradite garnets in hydrothermal systems // *European Journal of Mineralogy*. 1995. V. 7. № 6. P. 1399–1410.
- Kemkin I.V., Kemkina R.A.* Microheterogeneity of the Koupol deposit fahlores as a reflection of changing of physicochemical parameters of the ore-forming solution // *J. of Earth Science*. 2013. V. 24. № 2. P. 179–187.
- Kharbush S., Göttinger M., Beran A.* Compositional variations of fahlore group minerals from Austria // *Aust J Earth Sci*. 2007. V. 100. P. 44–52.
- L'Heureux I.* Self-organized rhythmic patterns in geochemical systems // *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. 2013. V. 371. № 2004. 20120356. P. 1–17.
- L'Heureux I., Fowler A.D.* Branching and Oscillatory Patterns in Plagioclase and Mississippi-Valley Type Sphalerite Deposits // *Growth, Dissolution and Pattern Formation in Geosystems*. Springer, Dordrecht, 1999. P. 85–108.
- Lippmann F.* The solubility products of complex minerals, mixed crystals, and three-layer clay minerals // *N. Jb. Miner. Abh.* 1977. V. 130. P. 243–263.
- Marushchenko L.I., Baksheev I.A., Nagornaya E.V., Chitalin A.F., Nikolaev Y.N., Vlasov E.A.* Compositional evolution of the tetrahedrite solid solution in porphyry-epithermal system: A case study of the Baimka Cu–Mo–Au trend, Chukchi Peninsula, Russia // *Ore Geol. Rev.* 2018. V. 103. P. 21–37.
- McSween H.Y., Richardson S.M.A., Uhle M.E.* *Geochemistry: Pathways and processes*. Columbia University Press, 2003.
- 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.
- Melnik O.E., Bindeman I.N.* Modeling of trace elemental zoning patterns in accessory minerals with emphasis on the origin of micrometer-scale oscillatory zoning in zircon // *Amer. Miner.: Journal of Earth and Planetary Materials*. 2018. V. 103. № 3. P. 355–368.
- Mountain B.W., Seward T.M.* The hydrosulfide/sulfide complexes of copper (I): Experimental confirmation of the stoichiometry and stability of Cu(HS)₂ – to elevated temperatures // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2003. V. 67. P. 3005–3014.
- Oen I.S., Kager P., Kieft C.* Oscillatory zoning of a discontinuous solid-solution series: sphalerite–stannite // *Amer. Miner.* 1980. V. 65. № 11–12. P. 1220–1232.
- Ortoleva P.J.* Role of attachment kinetic feedback in the oscillatory zoning of crystals grown from melts // *Earth-Sci Rev.* 1990. V. 29. № 1–4. P. 3–8.
- Ortoleva P.J.* *Geochemical self-organization*. Oxford University Press: Clarendon Press, 1994.
- Pina C.M., Enders M., Putnis A.* The composition of solid solutions crystallizing from aqueous solutions: the influence of supersaturation and growth mechanisms // *Chem. Geol.* 2000. V. 168. № 3–4. P. 195–210.
- 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.
- Prieto M., Putnis A., Fernández-Díaz L.* Crystallization of solid solutions from aqueous solutions in a porous medium: Zoning in (Ba,Sr)SO₄ // *Geol Mag.* 1993. V. 130. P. 289–299.
- Putnis A., Prieto M., Stoll H.* Effects of kinetics and mechanisms of crystal growth on ion-partitioning in solid solution–aqueous solution (SS-AS) systems // *EMU Notes in Mineralogy*. 2010. V. 10. P. 43–64.
- Putnis A., Fernandez-Diaz L., Prieto M.* Experimentally produced oscillatory zoning in the (Ba,Sr)SO₄ solid solution // *Nature*. 1992. V. 358. № 6389. P. 743–745.
- Raabe K.C., Sack R.O.* Growth zoning in tetrahedrite-tennantite from the Hock Hocking mine, Alma, Colorado // *Can. Mineral.* 1984. V. 22. P. 577–584.
- Riley J.F.* The tetrahedrite-freibergite series, with reference to the Mount Isa Pb–Zn–Ag orebody // *Miner. Deposita*. 1974. V. 9. № 2. P. 117–124.
- Rutley F.* Notes on some peculiarities in the microscopic structure of feldspars // *Quinn. J. Geol. Soc. London*. 1875. V. 31. P. 479–488.
- Sack R.O.* Fahlore thermochemistry: gaps inside the (Cu,Ag)₁₀(Fe,Zn)₂(Sb,As)₄S₁₃ cube // *Petrology*. 2017. V. 25. № 5. P. 498–515.
- 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 Ag ↔ Cu, Fe ↔ Zn, Cu ↔ Fe, and As ↔ Sb exchange reactions // *Amer. Miner.* 1985. V. 70. P. 1270–1289.
- Sekerka R.F.* Role of instabilities in determination of the shapes of growing crystals // *J. Cryst. Growth*. 1993. V. 128. № 1–4. P. 1–12.
- 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.
- Shore M., Fowler A.D.* Oscillatory zoning in minerals; a common phenomenon // *Can. Mineral.* 1996. V. 34. № 6. P. 1111–1126.
- Sibley D.F., Vogel T.A., Walker B.M., Byerly G.R.* The origin of oscillatory zoning in plagioclase; a diffusion and growth controlled model // *Am. J. Sci.* 1976. V. 276. № 3. P. 275–284.
- Simakin A.G.* A simple quantitative model for rhythmic zoning in crystals // *Geokhimiya*. 1983. V. 12. P. 1720–1729.

- Sultan R.F., Abdel-Rahman M.* On dynamic self-organization: examples from magmatic and other geochemical systems // *Latin American Journal of Solids and Structures*. 2013. V. 10. № 1. P. 59–73.
- Testemale D., Hazemann J.L., Pokrovski G.S., Joly Y., Roux J., Argoud R., Geaymond O.* Structural and electronic evolution of the As(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., Atanassova R., Kouzmanov K.* Tennantite-tetrahedrite series from the Madan Pb-Zn deposits, Central Rhodopes, Bulgaria // *Mineral. Petrol.* 2014. V. 108. № 4. P. 515–531.
- Wang Y., Merino E.* Dynamic model of oscillatory zoning of trace elements in calcite: Double layer, inhibition, and self-organization // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1992. V. 56. № 2. P. 587–596.
- Wang J.H., Wu J.P.* Oscillatory zonation of minerals and self-organization in silicate solid-solution systems: A new nonlinear dynamic model // *European Journal of Mineralogy-Ohne Beihefte*. 1995. V. 7. № 5. P. 1089–1100.
- Whitney D.L.* Garnets as open systems during regional metamorphism // *Geology*. 1996. V. 24. № 2. P. 147–150.
- Yardley B.W.D., Rochelle C.A., Barnicoat A.C., Lloyd G.E.* Oscillatory zoning in metamorphic minerals: an indicator of infiltration metasomatism // *Mineral. Mag.* 1991. V. 55. P. 357–365.
- Zhai D.G., Liu J.J., Zhang H.Y., Wang J.P., Su L., Yang X.A., Wu S.H.* Origin of oscillatory zoned garnets from the Xieertala Fe–Zn skarn deposit, northern China: In situ LA–ICP–MS evidence // *Lithos*. 2014. V. 190. P. 279–291.