

УДК 553.2

НИКЕЛЬ-АНТИМОНИДНАЯ МИНЕРАЛЬНАЯ АССОЦИАЦИЯ: ПРОДУКТ ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ РУД Sn–Pb–Zn-МЕСТОРОЖДЕНИЯ ЮЖНОЕ (СИХОТЭ-АЛИНЬ, РОССИЯ)

© 2020 г. В. В. Раткин^{1,*}, Л. Ф. Симаненко¹, В. Г. Гонеvчук¹, О. А. Елисеева¹

Представлено академиком РАН А.И. Ханчуком 22.10. 2019 г.

Поступило 23.10.2019 г.

После доработки 07.03.2020 г.

Принято к публикации 12.03.2020 г.

При минералого-геохимическом исследовании глубоких горизонтов месторождения Южное впервые обнаружена уникальная для мезозойских (Sn)–Pb–Zn-жильных руд минеральная ассоциация с нисбитом (NiSb₂) и брейтгауптитом (NiSb). Кроме антимонидов никеля, в ее составе установлены нестехиометричный сульфoантимонид серебра переменного состава (минерал X), пирротин II, гудмундит II, сереброносные халькопирит II и станнин II. Нисбит и брейтгауптит образуют мельчайшие мирмекитовидные сростания с пирротинoм II, локализующиеся на границе различных рудных минералов ранних ассоциаций. Наиболее характерна приуроченность микрографических сростков к контакту пирротина I и галенита. Формирование субмикроскопических сростков мирмекитовидного строения в галенит–сфалерит–пирротинoвых-рудах жильного типа связывается с процессами перекристаллизации руды во флюидно-термальном поле пострудной интрузии лейкогранитов. Новые данные существенно расширяют температурный интервал устойчивости парагенезисов с антимонидами никеля.

Ключевые слова: жила, нисбит, брейтгауптит, мирмекит, перекристаллизация, Сихотэ-Алинь

DOI: 10.31857/S2686739720050199

Мирмекитовидные сростания антимонидов никеля с пирротинoм типичны для руд докембрийских сульфидных Cu–Pb–Zn-месторождений [1], но в более молодых месторождениях они не были обнаружены. Образование этих сростаний считается результатом перекристаллизации и/или парциального плавления сульфидных руд этих месторождений в условиях регионального метаморфизма при температуре более 600°C [1, 2]. Микроскопические двуминеральные сростания мирмекитовидной структуры пирротина с нисбитом NiSb₂ и пирротина с брейтгауптитом NiSb были впервые обнаружены в мезозойских жильных касситерит–галенит–сфалеритовых-рудах на глубоких горизонтах месторождения Южное.

Жильное тело месторождения Южное залегает в раннемеловых песчаниках и алевролитах и прослежено от поверхности (гор. + 1100 м) на глубину более 700 м (до гор. + 350 м). Образование руд ге-

нетически связывается с интрузиями раннесеноманских монцодиоритов с Rb–Sr-возрастом около 95 млн лет [3]. Околожильные метасоматиты с верхних горизонтов месторождения датированы K–Ar-методом в интервале 84–88 млн лет [4]. На юго-западном фланге месторождения в 200 м ниже рудной зоны скважинами вскрыта интрузия поздних маастрихтских лейкогранитов, датированных авторами в ДВГИ ДВО РАН по слюдам – 65.8 ± 1.5 млн лет.

Стадийность заполнения собственно жильных руд на глубине сходна с предложенной для жилы № 4 ранее [5]. Выявлена последовательная смена трех минеральных ассоциаций. Отличие в составе жил глубоких горизонтов месторождения от верхних заключается в значительном уменьшении в них карбонатов.

(1) *Кварц–касситерит–арсенопиритовая ассоциация* начинает собственно рудный процесс и проявлена в виде минеральных агрегатов в зальбандах жилы.

(2) *Кварц–халькопирит–сфалерит–пирротинoвая ассоциация* слагает основную часть жил. Главные минералы – пирротин-I и сфалерит с мелкими включениями пирротина, халькопирита и станина. Пирротин немагнитный, гексагональ-

¹ Дальневосточный геологический институт
Дальневосточного отделения Российской академии наук,
Владивосток, Россия

*E-mail: ratkin@yandex.ru

Таблица 1. Представительные анализы состава минералов микрографических сростаний (мас. %)

Горизонт (м), № обр.	Минерал	Cu	Fe	Ag	Ni	Sn	Sb	S	Сумма
+440, 413	Нисбит	нпо	0.67	нпо	19.15	нпо	79.26	нпо	99.08
+403, 415	Брейтгауптит	нпо	1.15	нпо	31.14	нпо	68.02	нпо	100.31
+440, 411	Минерал X	нпо	нпо	58.61	нпо	нпо	39.05	2.16	99.82
+403, 418	Минерал X	нпо	нпо	64.57	нпо	нпо	33.73	3.41	101.71
+440, 411	Гудмундит-II	1.86	27.35	3.08	нпо	нпо	51.13	16.71	100.13
+403, 418	Станнин-II	25.77	11.38	7.54	нпо	25.53	нпо	29.59	99.81
+440, 413	Халькопирит-II	32.75	29.98	2.95	нпо	нпо	нпо	34.27	99.95

Примечание. Анализы выполнены на микроанализаторе “JXA”-8100 (ДВГИ ДВО РАН, аналитик Г.Б. Молчанова). нпо – ниже предела обнаружения.

ный, заметно обогащен никелем (до 137 г/т). Только на юго-западном фланге жилы в зоне влияния поздней интрузии лейкогранитов, по нашим данным, пирротин слабомагнитен. Он отчетливо перекристаллизован и демонстрирует типоморфную для термально преобразованных сульфидных руд структуру тройных углов стыковки.

(3) Сульфосолюно–антимонидно–галенитовая ассоциация присутствует на глубине в сфалерит–пирротиновых-рудах в виде гнезд и полосовидных обособлений. Галенит, как и на верхних горизонтах месторождения [5, 6], несет мелкую неравномерно рассеянную вкрапленность гудмундита-I, самородной сурьмы и серебра, их интерметаллических соединений и разнообразных сурьмяных сульфосолей Ag и Pb.

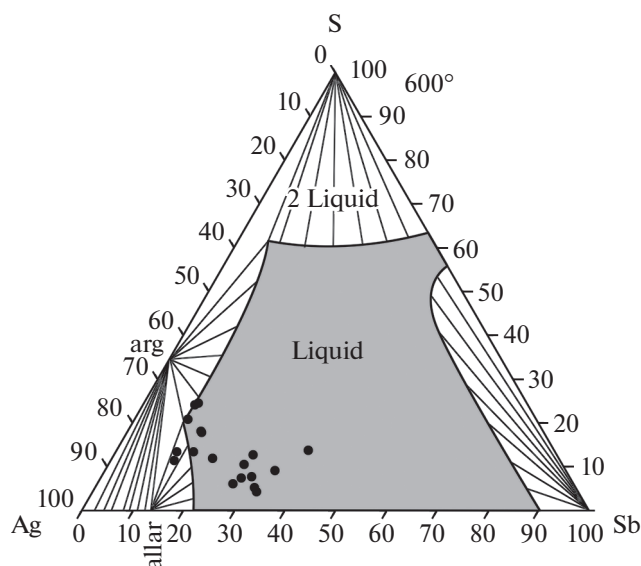


Рис. 1. Положение состава минерала X на фазовой диаграмме системы Ag–Sb–S при 600°C. Составы показаны в атомных процентах (по [7]).

На юго-западном глубоком фланге месторождения в жиле обнаружены зоны наложенной амфиболитизации, где ранние сульфиды пересекаются лучистыми агрегатами тремолита. Здесь же присутствуют тонкие секущие ранние руды прожилки кварца с молибденитом и самородным висмутом. К–Ag-датирование амфибола (ДВГИ ДВО РАН) показало, что поздние метасоматиты образовались в маастрихте (66 ± 4 млн лет). Мы полагаем, что Mo–V-минерализация и наложенная амфиболитизация связаны с находящейся рядом интрузией маастрихтских лейкогранитов, апикальная грейзенезированная часть которой пронизана кварцевыми прожилками с халькопиритом и молибденитом.

Мирмекитовидные сростания пирротина II с нисбитом и брейтгауптитом обнаружены в сульфидных рудах вблизи их контакта с пострудной интрузией гранитоидов. Размер зерен минералов колеблется от долей до 5 мкм. Кроме антимонидов никеля и пирротина II, среди мирмекитовых сростаний местами присутствуют гудмундит II, станнин II, халькопирит II и сульфоантимонид серебра переменного состава (минерал X). По оптическим свойствам минерал X не отличим от дискразита, но по химизму он принадлежит к неидентифицированной фазе системы Ag–Sb–S. Особенностью минерала X является невыдержанность состава, проявляющаяся даже в одном зерне. Наиболее значительны вариации содержания серы – от 1.92 до 8.5 мас. % (табл. 1). Точки анализов минерала X на фазовой диаграмме Ag–Sb–S (рис. 1) располагаются в области трехкомпонентного расплава, стабильного при температуре 600°C.

Как правило, все мирмекитовидные сростания антимонидов никеля и минерала X с пирротин II обособляются в виде микроагрегатов на границе различных минералов ранних ассоциаций. Наиболее характерна приуроченность микрографических сростков к контакту пирротина I и галенита (рис. 2).

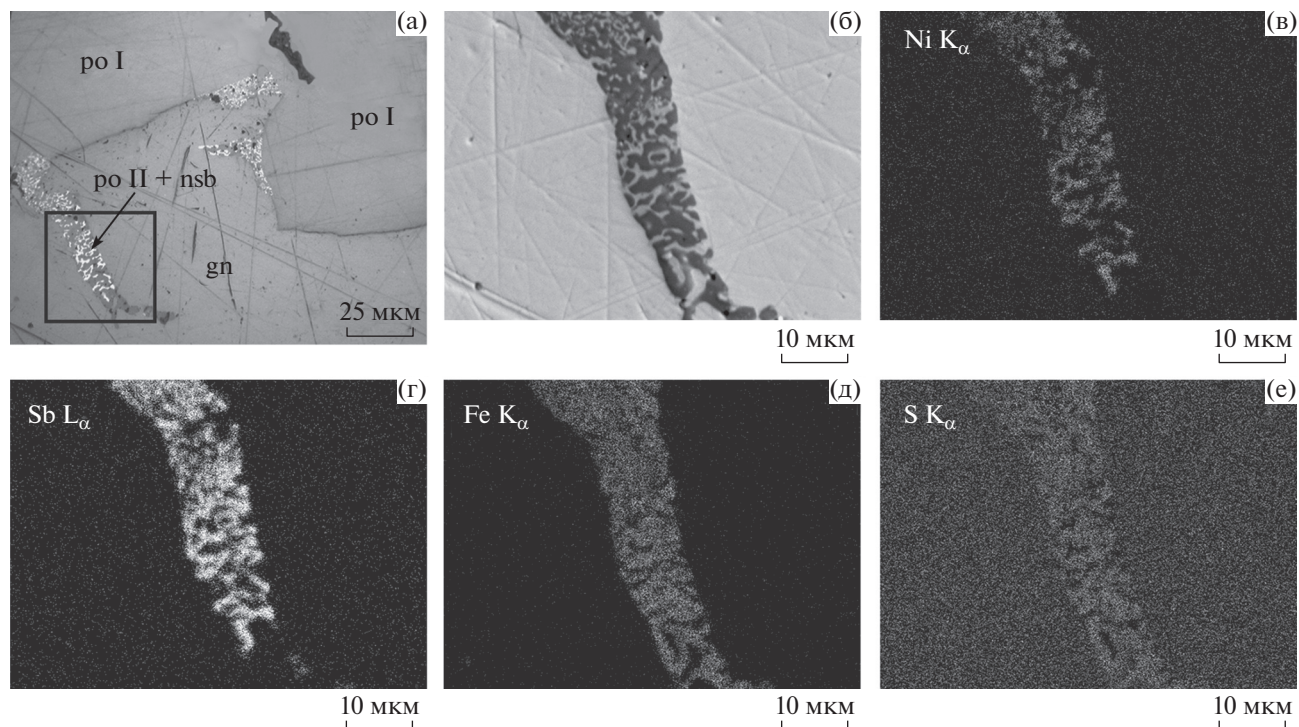


Рис. 2. Морфология субграфических сростаний нисбита с пирротинном. po – пирротин; gn – галенит; nsb – нисбит. Морфология микрографических сростаний нисбита с пирротинном и карты распределения в них Ni, Sb, Fe, S в рентгеновских лучах. а – изображение в поляризованном отраженном свете. б – изображение во вторичных электронах. в – снимки в характеристических рентгеновских излучениях: в – Ni K α ; г – Sb L α ; д – Fe K α ; е – S K α .

Местами антимониды никеля и минерал X образуют самостоятельные вкрапления в галените (до 60 мкм в поперечнике) и гипидиоморфные сростания с серебросодержащими станнином II и халькопиритом II. Аномально высокие содержания серебра в станнине указывают на присутствие в его составе окартитовой компоненты, характерной для высокотемпературного окартит-станнинового изоморфного ряда. В табл. 1 приведены анализы с максимальными содержаниями установленных примесей.

Приуроченность новообразованных субмикроскопических мirmekитовидных нисбит–пирротинных-агрегатов к контакту никеленосного пирротина с аномально обогащенным сурьмой галенитом указывает на их образование в результате мобилизации и диффузии химических элементов к границам минералов. Этот процесс произошёл при термальном воздействии на руды поздней интрузии гранитоидов. Сопряженность участка перекристаллизации руд и зон наложенной амфиболитизации с кварц–молибденитовыми-прожилками позволяет предположить участие межпорового флюида в диффузии.

При нагреве возникали, вероятно, обособленные скопления сложного металлоносного сульфид-антимонидного расплава, который мог мигрировать. Присутствие наложенного на руды

тремолита, окартитовой компоненты в станнине-II и особенности состава минерала X позволяет предполагать, что он образовался при температуре не ниже 600°C, как это следует из экспериментального изучения Ni–Sb- [2] и Ag–Sb–S-систем [7].

Представляется, что при понижении температуры, аналогично модельным построениям, описанным в работе [8], реализовался процесс дифференциации расплава с появлением обособляющихся фаз. Как итог, часть компонентов выводилась из системы локальной “капли”. При этом первым обвално кристаллизовался с образованием пирротин-нисбитовой микрографики расплав, лишившийся серебра и низкоплавких элементов халькофильной группы (Sn, Cu). Отделившийся сереброносный расплав при дальнейшем понижении температуры кристаллизовался с образованием микрографических сростаний, среди которых преобладал минерал X.

Как и на колчеданных месторождениях, претерпевших метаморфизм [1, 2], появление никель-антимонидных ассоциаций в рудах месторождения Южное связано с их высокотемпературной перекристаллизацией. В рудах этого месторождения процесс с участием антимонидов никеля происходил в более широком интервале температур. Начавшись при температуре около 600°C, перекристаллизация и переотложение руд

завершились, судя по присутствию в сростаниях с антимонидами никеля гудмундита и моноклинного пирротина, при температуре не выше $280 \pm 10^\circ\text{C}$ [5] (гудмундит устойчив ниже $280 \pm 10^\circ\text{C}$ [9]). Таким образом, впервые показана высокотемпературная перекристаллизация руд на касситерит–галенит–сфалеритовых месторождениях Приморья, обусловленная термальным воздействием пострудных интрузий, которая также изменяет их минеральный состав, как и низкотемпературные гидротермальные преобразования [5].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Frost B.R., Mavrogenes J.A., Tomkins A.G. Partial Melting of Sulfide Ore Deposits during Medium- and High-grade Metamorphism // *Canadian Mineralogist*. 2002. V. 40. P. 1–18.
2. Rao B.G., Parihar R., Pruseth K.L., et al. The Occurrence of Breithauptite and Nisbite-like Sb–Ni Phases at Sindesar-Khurd, Rajasthan, India: Implications for Melt-assisted Sulfide Remobilization // *The Canadian Mineralogist*. 2017. V. 55. № 1. P. 75–87.
3. Гонеvчук В.Г., Гонеvчук Г.А., Лебедев В.А., и др. Монцитонитовая ассоциация Кавалеровского рудного района (Приморье): геохронология и не-
которые вопросы генезиса // *Тихоокеанская геология*. 2011. Т. 30. № 3. С. 20–31.
4. Стрижкова А.А., Василенко Г.П., Загряжская Г.Д. Связь оловянной минерализации с глубинным базальтоидным магматизмом (на примере Краснореченского рудного узла) // В кн.: Геология и металлогения рудных районов Дальнего Востока. Владивосток: ДВНЦ АН СССР, 1985. С. 49–60.
5. Бортников Н.С., Бородаев Ю.С., Вьяльсов Л.Н., и др. Редкие минералы сурьмы и их парагенезисы в рудах месторождения Южного (Тетюхинский район, Южное Приморье) // В кн.: Новые данные о минералах СССР. Вып. 34. М.: Наука, 1975. С. 3–13.
6. Казаченко В.Т. Южное свинцово-цинковое месторождение // В кн.: Геодинамика, магматизм и металлогения Востока России. Владивосток: Дальнаука. 2006. С. 673–676.
7. Keighin C.W., Honea R.M. The System Ag–Sb–S from 600 to 200°C // *Mineralium Deposita*. 1969. № 4. P. 153–171.
8. Mavrogenes J., Frost R., Sparks H.A. Experimental Evidence of Sulfide Melt Evolution via Immiscibility and Fractional Crystallization // *Canadian Mineralogist*. 2013. V. 51. P. 841–850.
9. Barton P.B., Jr. The Fe–Sb–S System // *Economic Geology*. 1971. V. 66. № 1. P. 121–132.

NICKEL-ANTIMONIDE MINERAL ASSEMBLAGE: A PRODUCT OF RECRYSTALLIZATION OF YUZHNY DEPOSIT ORES (SIKHOTE-ALINE, RUSSIA)

V. V. Ratkin^{a, #}, L. F. Simanenko^a, V. G. Gonevchuk^a, and O. A. Eliseeva^a

^a Far East Geological Institute, Far Eastern Branch, Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russia

[#]E-mail: ratkin@yandex.ru

Presented by Academician of the RAS A.I. Khanchuk October 22, 2019

A mineralogical and geochemical study of ores in the deep horizons of the Yuzhnoe deposit revealed for the first time a mineral assemblage with nisbite NiSb₂ and breithauptite NiSb that is unique for Mesozoic (Sn)–Pb–Zn vein-type ores. In addition to nickel antimonides, it contains non-stoichiometric silver sulfoantimonide with changing composition (mineral X), pyrrhotite II, gudmundite II, silver-bearing chalcopyrite II and stannite II. Nisbite and breithauptite occur as fine myrmekite-like intergrowths with pyrrhotite II, localized at grain boundaries of various ore minerals of early assemblages. The most common location of micrographic intergrowths is a contact of pyrrhotite I and galena. The formation of submicroscopic intergrowths of myrmekite texture in galena-sphalerite-pyrrhotite vein-type ore is associated with recrystallization of ore in the fluid-thermal field of post-ore intrusion of leucogranite. The new data significantly enlarge temperature range of stability of parageneses with nickel antimonides.

Keywords: vein, nisbite, breithauptite, myrmekite, recrystallization, Sikhote-Alin