
МИНЕРАЛЫ И ПАРАГЕНЕЗИСЫ МИНЕРАЛОВ

ПИРРОТИН-НИСБИТ-БРЕЙТГАУПТИТ-СУЛЬФОАНТИМОНИДНАЯ МИКРОМИНЕРАЛЬНАЯ АССОЦИАЦИЯ: ПРОДУКТ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ РУД ЖИЛЬНОГО ОЛОВО-СЕРЕБРО-ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ЮЖНОЕ (СИХОТЭ-АЛИНЬ, РОССИЯ)

© 2020 г. В. В. Раткин¹, *, Л. Ф. Симаненко¹, д. чл. О. А. Елисеева¹, В. Г. Гоневчук¹

¹Дальневосточный геологический институт ДВО РАН,
пр. 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, 690022 Россия

*e-mail: ratkin@yandex.ru

Поступила в редакцию 20.02.2020 г.

После доработки 07.04.2020 г.

Принята к публикации 08.04.2020 г.

Изучен минеральный состав олово-серебро-полиметаллических руд глубоких горизонтов (500–700 м от современной поверхности) Южного месторождения сеноманского возраста. На глубоком юго-западном фланге жилы № 4 выявлены признаки перекристаллизации руд. В перекристаллизованных рудах на границах зерен никельсодержащего пирротина и галенита, изобилующего тонкой вкрапленностью серебро-сурьмяных минералов, обнаружены минеральные обособления с резкими внешними границами и мирмекитовой внутренней структурой в виде тонких прорастаний пирротина с нисбитом NiSb₂ или брейтгауптитом NiSb. Реже обособления проявлены как мирмекитовые сростания пирротина с гудмундитом или с нестехиометричным сульфоантимонидом Ag переменного состава (фаза X). В пирротин-сульфоантимонидных сростаниях часто присутствуют микровыделения серебросодержащих халькопирита и станнина. Формирование минеральных обособлений с мирмекитовой структурой связывается с преобразованиями руд во флюидно-термальном поле пострудной маастрихтской интрузии лейкогранитов. В процессе перекристаллизации руд, при температуре около 600 °С, в результате миграции и перераспределения примесных элементов на контактах минеральных зерен были образованы локальные выделения мобилизата в виде металлоносного сульфоантимонидного расплава. Неоднородности распределения и варьирующий минеральный состав микрографических включений отражают участие механизма несмесимости и дифференциации сформированного металлоносного сульфоантимонидного расплава в процессе его ликвидусной эволюции. Финальная лавинообразная раскристаллизация расплавных включений в виде закалки реализовалась при температуре ниже 300 °С.

Ключевые слова: галенит, пирротин, нисбит, брейтгауптит, металлоносный сульфоантимонидный расплав, Южное месторождение, Сихотэ-Алинь

DOI: 10.31857/S0869605520030090

ВВЕДЕНИЕ

Редкие антимониды никеля – брейтгауптин и нисбит, впервые обнаруженные на жильном месторождении Южное, являются обычными минералами Cu–Ni и хромовых руд в интрузиях основных и ультраосновных магматических пород (Cabri et al., 1993; Barkov et al., 2002; Spiridonov et al., 2008; Zhu et al., 2016; Шайбеков и др., 2017, и др.).

Эти минералы давно известны в гидротермальных Ni–Co–Ag жильных рудах в ассоциации с арсенидами (Bastin, 1950). Они локально встречаются на золоторудных месторождениях, обычно там, где золотоносные жилы пересекают интрузии габбро (Vuzgalov et al., 2007). Присутствие антимонидов никеля также отмечается как типовой признак метаморфизма руд колчеданных месторождений докембрийского возраста (Cook et al., 1998; Frost et al., 2002; Tomkins et al., 2004; Pal, Deb, 2009; Rao et al., 2017, и др.). Здесь они проявлены как составная часть микрографических сростаний с пирротином, сульфосолями серебра и другими минералами. Однако, для мезозойских жильных месторождений сульфидных руд антимониды никеля не типичны. Г.П. Василенко с соавторами (1975) отмечают присутствие микросростаний пирротина и брейтгауптита в позднемезозойских жильных касситерит-сульфидных рудах Верхнеуссурийского месторождения Краснореченского рудного района. В том же районе, в 5 км к югу, находится месторождение Южное, близкое по генезису. На этом месторождении в ходе изучения руд, вскрытых подземными выработками на глубоких горизонтах, авторами исследованы субмикроскопические мирмекитовидные сростания пирротина с нисбитом, брейтгауптитом, гудмундитом, неидентифицированным сульфоантимонидом Ag. Наиболее распространены двухфазные сростания пирротина с одним из перечисленных минералов. Локально отмечаются мирмекитовые сростания, в которых кроме двух основных фаз присутствуют единичные зерна сереброносных халькопирита и/или станнина. В работе главное внимание акцентируется на природе редких для месторождений жильного типа мирмекитовых минеральных сростаний в свете их соотношения с процессами формирования и преобразования руд.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

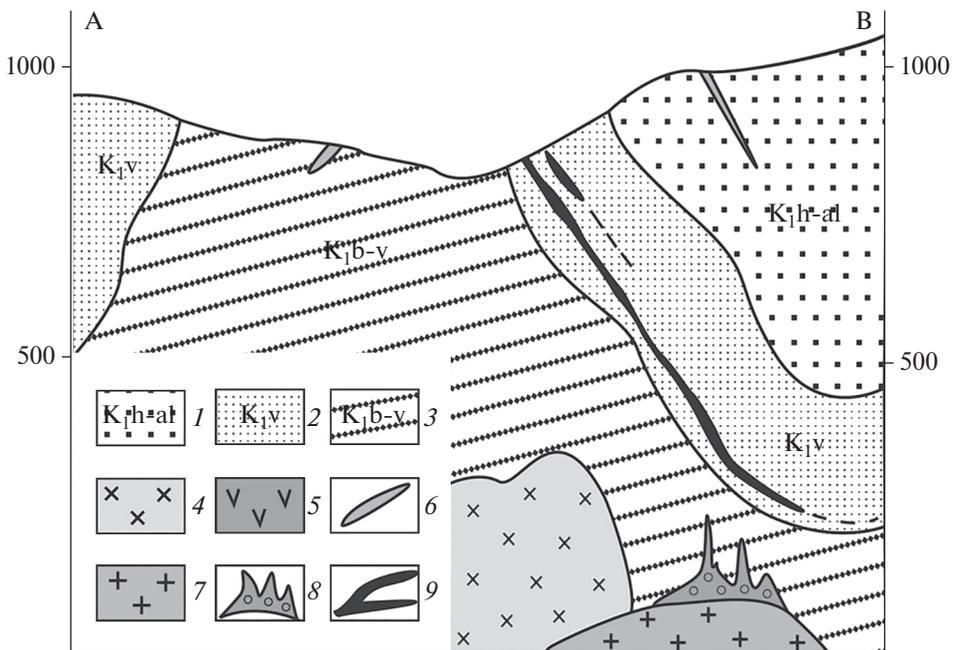
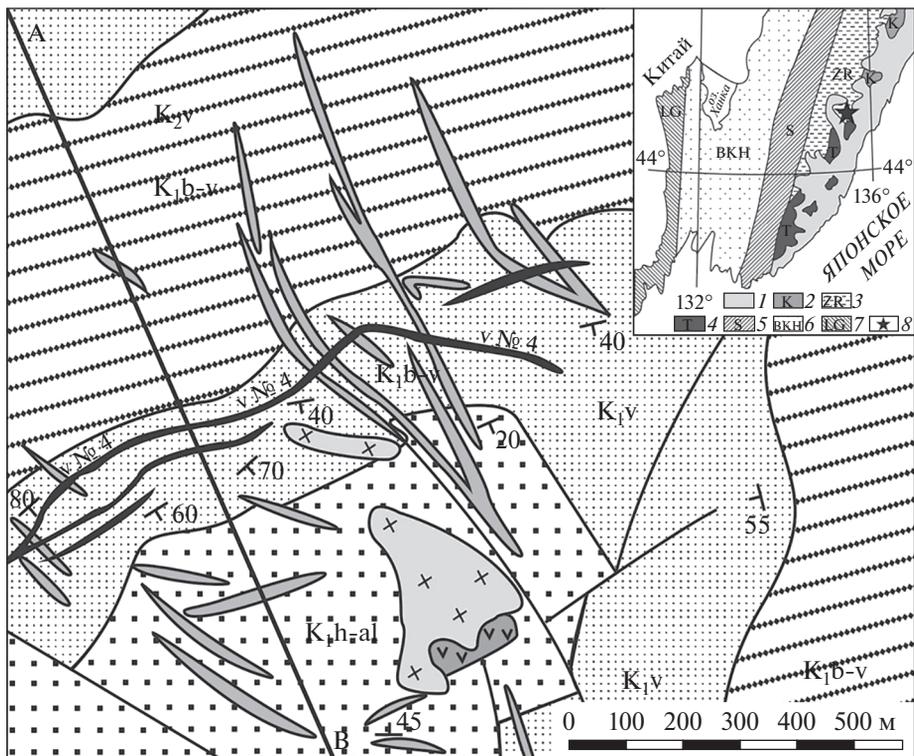
Согласно международной классификации (Metallogenesis..., 2010), жильное олово-серебро-полиметаллическое месторождение Южное относится к касситерит-сульфидному типу. Оно находится в южной части Сихотэ-Алинского орогенного пояса (рис. 1, *вставка*). Рудовмещающими породами являются складчатые толщи раннемеловых флишоидов Журавлевского террейна.

На площади месторождения развиты мелкие интрузии и дайковые тела кварцевых монцодиоритов. На глубине, непосредственно под месторождением, залегает крупная интрузия синорогенных (Ханчук и др., 2019) монцодиоритов, сопровождающаяся об-



Рис. 1. Схема геологического строения Южного месторождения и разрез по линии А–В (по данным АО ГМК “Дальполиметалл”, с изменениями и дополнениями). 1 – готерив-альбские песчаники; 2 – валанжинские песчаники и алевролиты; 3 – берриас-валанжинские алевролиты; 4–6 – интрузии и дайки сеноманского возраста: 4 – кварцевые монцодиориты, 5 – меланократовые кварцевые диориты, 6 – дайки кварцевых диоритов; 7 – лейкограниты маастрихтского возраста; 8 – грейзенизированные лейкограниты с молибденитом и халькопиритом; 9 – жильные рудные тела (галенит-сфалерит-пирротиновые руды). На врезке – схема террейнов южной части Дальнего Востока РФ по (Геодинамика..., 2006) с изменениями (1 – постакреционный Восточно-Сихотэ-Алинский вулcano-плутонический пояс; 2–5 – террейны раннемелового Сихотэ-Алинского орогенного пояса: 2 – Кемский террейн раннемеловой островной дуги; 3 – Журавлевский террейн раннемелового турбидитового бассейна; 4 – Таухинский террейн раннемеловой аккреционной призмы; 5 – Самаркинский террейн юрской аккреционной призмы; 6 – террейны раннепалеозойского Бурей-Ханкайского орогенного пояса; 7 – Лаоелин-Гродековский террейн позднепалеозойской островной дуги в структуре позднепалеозойского Солонкерского орогенного пояса; 8 – Краснореченский рудный район).

Fig. 1. Geological scheme of the Yuzhnoe deposit with the cross-section along A–B line (modified and supplemented after JSC MMC “Dalpolimetall”).



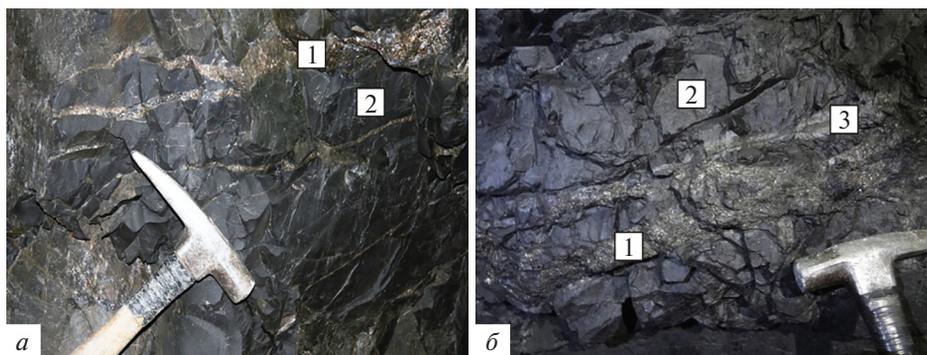


Рис. 2. Галенит-сфалерит-пирротиновые жильные руды (1) в ороговикованных алевролитах (2) с фрагментом зоны предрудных скарноподобных метасоматитов (3). Юго-западный глубокий фланг жилы № 4 Южного месторождения. *а* – гор. +403 м, обр. 418; *б* – гор. +440 м, обр. 413).

Fig. 2. Galena-sphalerite-pyrrotite vein ore (1) hosted in hornfelsed siltstone (2) with some fragments of pre-ore skarn-like metasomatites (3). South-western deep flank of the vein No. 4 in the Yuzhnoe deposit.

ширным ореолом ороговикованных (кварц-биотитовых) пород. По данным Rb–Sr датирования возраст монцодиоритов составляет 95.0 млн лет и отвечает сеноману (Гоневчук и др., 2011). Рудообразование связывается с поздними фазами этих интрузией (Стрижкова и др., 1985). К югу от Южного месторождения находятся мелкие интрузии лейкогранитов; их возраст по данным выполненного авторами датирования слюд – маастрихский (65.8 ± 1.5 млн лет). Интрузия лейкогранитов также вскрыта глубокой скважиной на юго-западном фланге месторождения, непосредственно ниже рудной зоны. Апикальная часть интрузии грейзенизирована и просекается кварцевыми прожилками с молибденитом и халькопиритом.

На месторождении известно несколько десятков рудных тел, но промышленно значимой является только жила № 4. Эта жила при протяженности около 1600 м прослежена от поверхности (гор. +1100 м) до глубины более 750 м (гор. +350 м). Жила залегает субсогласно с вмещающими ороговикованными алевролитами и песчаниками в осложняющей синклиналию складку трещинной структуре типа взброса–надвига и имеет форму центриклинали, с углами падения 50° – 60° на крыле и 30° – 40° в замке складки (рис. 1). В структуре жилы чередуются субгоризонтальные рудные столбы с раздувами до 1.4 м и пережимы мощностью 0.1–0.15 м. Жила пересекает дорудные дайковые тела ороговикованных кварцевых диоритов северо-западной ориентировки.

По литературным данным (Казаченко, 1979), в верхней приповерхностной части рудовмещающей трещинной структуры в предрудный этап было образовано килообразное тело мелкокристаллических скарноподобных марганцовистых гидротермолитов с гранатом-спессартином, родонитом, пироксмангитом, марганцовистым бустамитом, геденбергитом (йохансенитом), кнебелитом и пиросмалитом. Кроме того, на верхних горизонтах месторождения рудообразование сопровождалось формированием околожильных кварц-серицитовых метасоматитов (Казаченко, 1979). По данным K–Ar датирования серицита (Стрижкова и др., 1985), возраст метасоматитов укладывается в интервал 84–88 млн лет.

На глубине (в 500 м от поверхности) зоны предрудного скарноподобного метасоматоза проявлены фрагментарно и обособлены от жил (рис. 2). Рассекаемые жилой ороговикованные алевролиты и монцодиориты окварцованы и хлоритизированы. На юго-западном фланге жилы пересекается трещинами северо-западной ориентировки с маломощными зонами амфиболитизации. По данным выполненного в ДВГИ ДВО

Таблица 1. Состав арсенопирита из кварц-касситерит-арсенопиритовой ассоциации
Table 1. Chemical composition of arsenopyrite in the quartz-cassiterite-arsenopyrite assemblage

Горизонт	Номер образца	Содержания						
		мас. %				ат. %		
		Fe	As	S	Сумма	Fe	As	S
+690	1569	34.87	42.27	21.64	98.78	33.5	30.3	36.2
		34.80	41.96	21.54	98.30	33.6	30.2	36.2
+440	411	35.13	42.25	20.84	101.22	33.4	32.1	34.5
		35.17	44.46	20.70	100.33	33.7	31.8	34.5
+403	415	34.51	45.23	19.90	99.64	33.5	32.8	33.7
		34.57	45.91	19.88	100.36	33.4	33.1	33.5
		35.26	45.82	20.17	101.25	33.7	32.7	33.6

Примечание. Анализы выполнены на электронно-зондовом микроанализаторе JXA-8100 (ДВГИ ДВО РАН, аналитик Г. Б. Молчанова).

РАН К–Ag датирования ферроактинолита из этих зон, поздние метасоматиты сформировались в маастрихте (66 ± 4 млн лет).

МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ РУД

Наблюдение взаимоотношений рудных агрегатов, выполненное в горных выработках, штупах и полированных шлифах, показало, что жильные руды на глубоких горизонтах месторождения были сформированы, как и близ поверхности (Казаченко, 1979), в процессе совмещения трех ранних (продуктивных) минеральных ассоциаций. Кроме того, на глубине были описаны поздние ассоциации, отнесенные к пострудным стадиям.

Ранние (продуктивные) минеральные ассоциации жильных руд формировались в едином флюидном процессе с поэтапным ступенчатым снижением активности серы и нарастанием активности сурьмы. Были последовательно образованы: (1) кварц-касситерит-арсенопиритовая, (2) кварц-халькопирит-сфалерит-пирротиновая и (3) сульфосольно-антимонидно-галенитовая ассоциации.

Минералами *кварц-касситерит-арсенопиритовой ассоциации* сложены агрегаты в зальбандах жилы на глубоких горизонтах. Выше горизонта +500 м эти агрегаты почти не встречаются. Главным рудным минералом ассоциации является арсенопирит. Он образует скопления гипидиоморфных кристаллов, местами катаклазированных. Содержание касситерита и пирита не превышает 1–2%. Арсенопирит изменчив по составу и обогащен элементами-примесями. Отчетливо проявлено увеличение мышьяковистости арсенопирита с глубиной (табл. 1). При этом, в верхней части рудного тела, арсенопирит обогащен сурьмой (0.24–2.10 мас. %) (Казаченко и др., 1979), а на глубине – кобальтом (до 0.2 мас. %) (Осипова, 1993). Также для него характерны микропримеси никеля (30–180 ppm) и меди (110–1400 ppm) (Осипова, 1993).

Опираясь на данные диаграммы $As_{Asp}-T^{\circ}C$ (Kretschmar, Scott, 1976), можно прийти к выводу, что арсенопирит кристаллизовался в вертикальном термоградиентном поле в температурном интервале от 500 до 360 °C.

Кварц-халькопирит-сфалерит-пирротиновая ассоциация развита повсеместно и составляет основную массу руд Южного месторождения на глубине, ниже горизонта +690 м. Ведущими рудными минералами здесь являются пирротин I и сфалерит. К второсте-

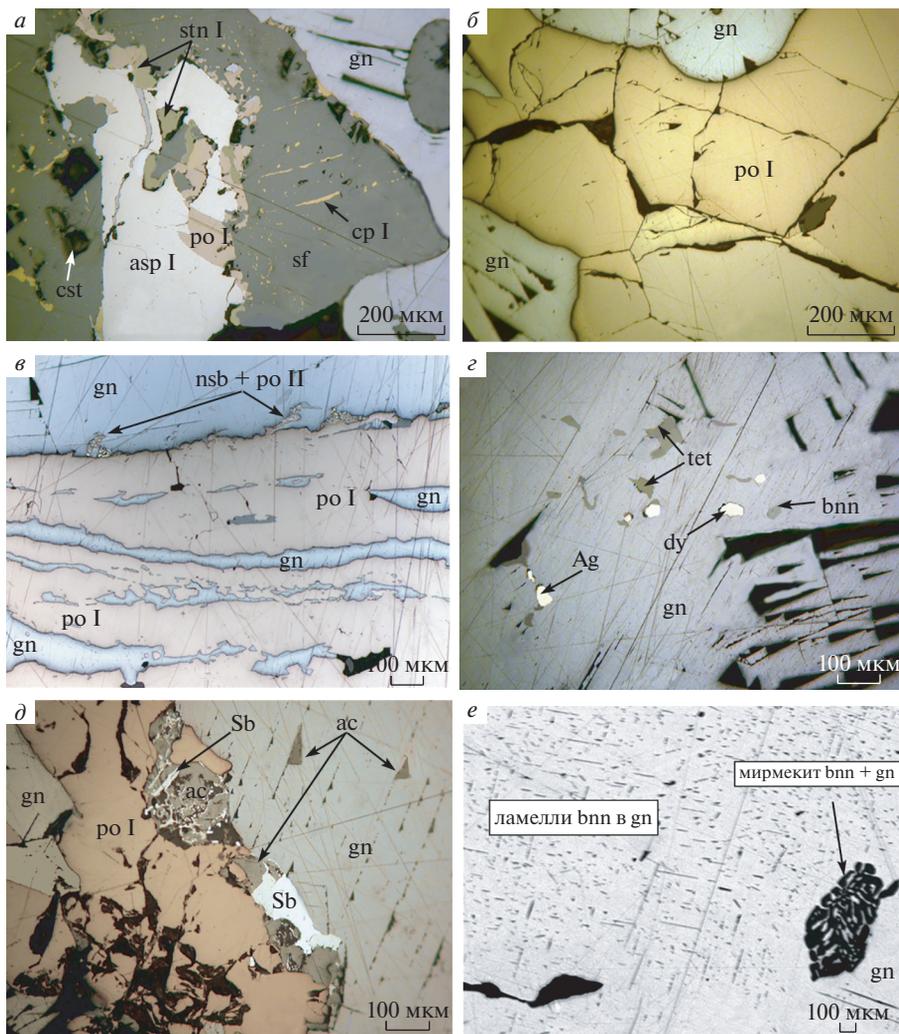


Рис. 3. Соотношения продуктивных минеральных ассоциаций и слагающих их минералов. *a* – пространственное совмещение трех продуктивных ассоциаций (1 – кварц-касситерит-арсенопиритовой, 2 – кварц-халькопирит-сфалерит-пирротиновой и 3 – сульфосольно-антимонидно-галенитовой); *б* – перекристаллизованный агрегат зерен пирротина с гранобластовой структурой и развитием точек тройного сочленения с углами около 120°; *в* – полосовидные обособления сульфосольно-антимонидно-галенитовой ассоциации в пирротиновом агрегате; *г-г* – распределение включений серебро-сурьмяных минералов в галените. Здесь и далее: *ac* – акантит, *act* – актинолит, *Ag* – самородное серебро, *amf* – амфибол, *asp* – арсенопирит, *brt* – брейтгауптит, *bnn* – бурнонит, *cst* – касситерит, *cp* – халькопирит, *dy* – дискразит, *gn* – галенит, *gud* – гудмундит, *nsb* – нисбит, *po* – пирротин, *Sb* – самородная сурьма, *sf* – сфалерит, *stn* – станнин, *tet* – тетраэдрит, *tr* – тремолит, *phase X* – фаза X.

Fig. 3. Relationships of mineral assemblages and their constituent minerals. *a* – spatial coincidence of early productive mineral assemblages (1 – quartz-cassiterite-arsenopyrite, 2 – quartz-chalcopyrite-sphalerite-pyrrhotite, 3 – sulphosalt-antimonide-galena); *б* – recrystallized aggregate of pyrrhotite grains with granoblastic texture and triple junctions approaching 120°; *в* – strip-like occurrence of sulphosalt-antimonide-galena assemblage in the pyrrhotite aggregate; *г-г* – pattern of the distribution of inclusions of Ag-Sb minerals in galena.

Таблица 2. Состав пирротина-I из кварц-халькопирит-сфалерит-пирротиновой ассоциации (мас. %)**Table 2.** Composition of pyrrhotite I in the quartz-chalcopyrite-sphalerite-pyrrhotite assemblage (wt %)

Число анализов	Горизонт	Номер образца	Fe	S	Сумма	S/Fe	S, ат. %
1	+690	1569	60.09	37.02	97.11	1.07	51.8
1	+477	410	61.46	36.20	97.66	1.03	50.6
4	+440	411. 413	60.77	37.68	98.45	1.08	51.9
9	+403	417. 418	60.79	39.14	99.93	1.12	52.9

Примечание. Анализы выполнены на микроанализаторе "JXA-8100" (ДВГИ ДВО РАН, аналитик Г.Б. Молчанова).

пенным минералам относятся халькопирит I и станнин I. Халькопирит I присутствует в виде мелких включений в массивном пирротине, образует секущие прожилки и каймы обрастания пирротиновых и сфалеритовых агрегатов. Станнин I тяготеет к краевым частям зерен сфалерита. При этом сфалерит повсеместно, но неравномерно в объеме зерен, насыщен эмульсиевидными включениями халькопирита I, пирротина I и станнина I (рис. 3, а). Часто в халькопирит-сфалерит-пирротиновом агрегате присутствуют реликтовые корродированные кристаллы касситерита и арсенопирита.

При изучении пирротина I было установлено, что в составе жильных руд преобладает немагнитный гексагональный пирротин с относительно низким отношением S/Fe, которое находится интервале 1.03–1.08 (табл. 2). Только на глубоком юго-западном фланге жилы (на горизонте +403 м), где проявлены признаки перекристаллизации руд (рис. 3, б), обнаружены слабомагнитные разновидности пирротина с повышенным (1.12) значением этого отношения (табл. 2).

Микроэлементный состав пирротина I характеризуется низкими содержаниями сурьмы и повышенными – никеля. На верхних горизонтах рудного тела (выше гор. +500 м) для пирротина типичны содержания никеля около 20–30 г/т (Осипова, 1993). В корневой части рудного тела (ниже горизонта +500 м) пирротин, по нашим данным, заметно обогащен никелем (до 137 г/т). При этом, согласно данным микронзондовых и рентгеновских исследований, в нем нет Ni-содержащих минеральных включений. Можно предположить, что при наблюдаемом дефиците катионов пирротин I содержит примесь никеля в кристаллической решетке виде атомов внедрения (Онуфриенок, Сазонов, 2011).

Состав сфалерита отличается повышенной железистостью (Fe 10.38–15.41 мас. %), наличием примесей марганца (0.41–2.16 мас. %) и кадмия (0.45–0.78 мас. %). В станнине I отмечается только примесь цинка (до 4.17 мас. %) (табл. 3). Халькопирит I стехиометричен и не содержит элементов-примесей.

Минералами *сульфосольно-антимонидно-галенитовой ассоциации* с самородными серебром и сурьмой сложены гнезда, прожилки и полосовидные обособления в полиминеральной руде существенно сфалерит-пирротинового состава на глубине ниже горизонта +690 м (рис. 3, в).

Главным минералом ассоциации является галенит. К второстепенным и редким минералам относятся самородная сурьма, самородное серебро и их интерметаллические соединения (дискразит, алларгентум), гудмундит I, сурьмяные сульфосоли Ag и Pb (Ag-тетраэдрит, фрейбергит, пираргирит, бурнонит), сульфид Ag (акантит). Эти минералы образуют в галените мелкую неравномерно рассеянную вкрапленность (рис. 3, г). Бурнонит при этом присутствует также в виде тончайших lamel, образу-

Таблица 3. Состав сфалерита и станина I из кварц-халькопирит-сфалерит-пирротиновой ассоциации (мас. %) **Table 3.** Composition of sphalerite and stannite I in the quartz-chalcopyrite-sphalerite-pyrrhotite assemblage (wt %)

Горизонт, номер образца	Минерал	Cu	Fe	Zn	Mn	Cd	Ag	Sn	As	S	Сумма	Кристаллохимическая формула
+690, 1569	Сфалерит	1.28	12.43	50.02	1.37	0.52	—	—	—	33.39	99.01	$(Zn_{0.74}Fe_{0.21}Mn_{0.02}Cu_{0.02})_{0.99}S_{1.00}$
+470, 410		—	14.91	49.58	1.06	—	—	—	—	33.14	98.69	$(Zn_{0.73}Fe_{0.26}Mn_{0.02})_{1.01}S_{0.99}$
+440, 411		—	15.41	48.63	2.16	0.45	—	—	—	33.66	100.31	$(Zn_{0.70}Fe_{0.26}Mn_{0.04})_{1.00}S_{0.99}$
+440, 412		—	13.16	50.92	0.89	—	—	—	—	33.04	98.01	$(Zn_{0.76}Fe_{0.23}Mn_{0.02})_{1.01}S_{1.00}$
+440, 413		—	10.38	55.49	—	0.78	—	—	—	33.25	99.90	$(Zn_{0.82}Fe_{0.18}Cd_{0.01})_{1.01}S_{1.00}$
+403, 415		—	11.77	53.83	0.47	0.52	—	—	—	32.77	99.36	$(Zn_{0.77}Fe_{0.20}Mn_{0.08})_{1.05}S_{0.95}$
+403, 417		—	13.8	51.16	0.41	—	—	—	—	35.13	100.5	$(Zn_{0.73}Fe_{0.23}Mn_{0.01})_{0.97}S_{1.03}$
+403, 418		—	11.52	54.16	—	—	—	—	—	34.89	100.57	$(Zn_{0.78}Fe_{0.19})_{0.97}S_{1.02}$
+440, 411	Станнин I	29.33	13.39	0.96	—	—	—	27.10	—	29.26	100.04	$Cu_{1.99}(Fe_{1.03}Zn_{0.06})_{1.09}Sn_{0.98}S_{3.93}$
+440, 413		26.53	15.65	4.17	—	—	—	24.77	—	29.68	100.80	$Cu_{1.76}(Fe_{1.18}Zn_{0.23})_{1.45}Sn_{0.88}S_{3.91}$

Примечание. Анализы выполнены на микроанализаторе JXA-8100 (аналитики Г. Б. Молчанова, Н. И. Екимова). Прочерк – содержание элемента ниже порога чувствительности метода.

Таблица 4. Состав минеров сульфосольно-антимонидно-галенитовой ассоциации (мас. %)
Table 4. Chemical composition of minerals of the sulphosalt-antimonide-galena assemblage (wt %)

Горизонт (м)	Минерал	Pb	Cu	Fe	Ag	Mn	Ni	As	Sb	S	Сумма	Кристаллохимическая формула
+690	Самородная сурьма	—	—	—	—	—	—	—	99.46	—	99.46	Sb
+470		—	—	—	—	—	—	—	100.07	—	100.07	Sb
+440		—	—	—	11.96	—	—	—	87.38	—	99.34	Sb _{0,88} Ag _{0,12}
		—	0.65	0.33	—	—	—	—	98.37	—	99.35	Sb _{0,99} Cu _{0,01}
	Самородное серебро	—	—	—	94.25	—	—	—	1.23	—	95.48	Ag _{0,99} Sb _{0,01}
	Дискразит	—	—	—	76.02	—	—	—	26.24	—	102.26	Ag _{3,06} Sb _{0,94}
+282	Алларгентум	—	—	—	81.98	—	—	1.34	15.18	—	98.50	Ag _{5,89} (Sb _{1,93} As _{0,14}) _{1,11}
+440	Гулмундит I	—	—	26.26	—	—	—	—	58.15	14.96	99.37	Fe _{1,00} Sb _{1,01} S _{0,99}
		—	—	26.27	—	—	—	—	57.61	16.21	100.49	Fe _{0,97} Sb _{0,98} S _{1,05}
		—	—	26.33	—	—	—	—	58.12	14.98	99.44	Fe _{1,01} Sb _{1,01} S _{0,99}
	Пираргирит	—	—	—	60.67	—	—	—	22.62	16.32	99.61	Ag _{3,13} Sb _{1,03} S _{2,83}
	Бурнонит	43.43	12.06	—	—	—	—	—	25.39	19.02	99.90	Pb _{1,05} Cu _{0,95} Sb _{1,04} S _{2,96}
		42.47	11.76	—	1.87	—	—	—	25.23	19.29	100.62	Pb _{1,01} (Cu _{0,95} Ag _{0,08}) _{0,99} Sb _{1,02} S _{2,97}
+760	Фрейбергит	—	22.78	5.78	19.38	—	—	1.26	27.08	22.50	98.78	(Cu _{6,62} Ag _{3,32}) _{9,94} Fe _{1,68} (Sb _{4,11} As _{0,31}) _{4,42} S _{12,96}
+470		—	31.06	5.97	10.86	—	—	—	29.04	23.08	100.01	(Cu _{8,24} Ag _{1,76}) ₁₀ (Fe _{1,87} Cu _{0,33}) _{2,2} Sb _{4,18} S _{12,62}
+440		—	28.55	4.27	15.53	0.70	—	—	26.79	23.16	99.00	(Cu _{7,43} Ag _{2,57}) ₁₀ (Fe _{1,36} Cu _{0,59} Mn _{0,23}) _{2,18} Sb _{3,93} S _{12,89}
+403		—	25.11	5.63	17.38	—	—	—	28.23	22.52	98.87	(Cu _{7,06} Ag _{2,94}) ₁₀ (Fe _{1,84} Cu _{0,14}) _{1,96} Sb _{4,23} S _{12,80}
		—	14.16	5.63	33.89	—	—	—	25.17	20.74	99.59	(Ag _{0,11} Cu _{3,89}) ₁₀ (Fe _{1,96} Cu _{0,44}) _{2,40} Sb _{4,02} S _{12,58}
+690	Ag-тетраэдрит	—	33.63	5.79	8.20	—	—	—	27.58	23.43	98.63	(Cu _{8,68} Ag _{1,32}) ₁₀ (Fe _{1,80} Cu _{0,53}) _{2,33} Sb _{3,94} S _{12,72}
+440		—	34.69	6.10	4.87	—	—	—	29.52	24.55	99.73	(Cu _{9,23} Ag _{0,77}) ₁₀ (Fe _{1,85} Cu _{0,04}) _{1,89} Sb _{4,12} S _{13,00}
		—	31.87	5.44	7.85	0.40	—	—	28.90	24.12	98.58	(Cu _{8,72} Ag _{1,26}) _{9,98} (Fe _{1,69} Mn _{0,13}) _{1,82} Sb _{4,13} S _{13,08}
+690	Акантит	—	—	—	84.93	—	—	—	—	12.66	97.59	Ag _{2,00} S _{1,00}
		—	—	0.62	85.92	—	—	—	—	12.74	99.28	(Ag _{1,98} Fe _{0,03}) _{2,01} S _{0,99}
+470		—	—	—	86.73	—	—	—	—	12.33	99.06	Ag _{2,03} S _{0,97}

Примечание. Анализы выполнены на микроанализаторе JXA-8100 (аналитики Г. Б. Молчанова, Н. И. Екимова). Прочерк – содержание элемента ниже порога чувствительности метода.

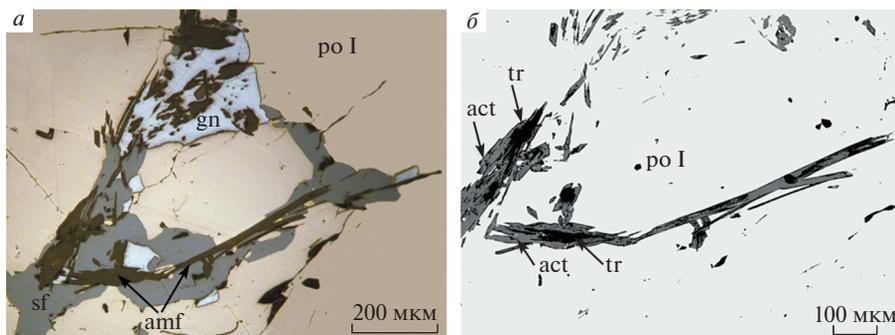


Рис. 4. Агрегат лучистых кристаллов зонального амфибола. Ядро кристаллов сложено тремолитом, краевые зоны – актинолитом. Изображения в поляризованном отраженном свете (а) и в обратно отраженных электронах (б).

Fig. 4. Aggregate of radiant crystals of zonal amphibole, with tremolite core and actinolite rim. Polarized reflected light (a) and BSE (b) images.

ющих паркетную решетку в галените, и в виде мирмекитовых сростков с галенитом (рис. 3, e).

Наиболее поздним минералом сульфосольно-антимонидно-галенитовой ассоциации является акантит. Он образует единичные интерстициальные вкрапления в галените, активно замещает серебро-сурьмяные минералы. Нередко акантит выполняет трещины спайности или треугольники выкрашивания в галените, приспособившись к структурным особенностям минерала-хозяина (рис. 3, d).

По литературным данным (Бортников и др., 1975; Казаченко, 1979; Казаченко, 2006), на верхних горизонтах месторождения в галените также присутствуют микровключения антимонита, разнообразных сульфоантимонитов свинца, включая джемсонит, менегинит, буланжерит, овихиит, диафорит и др. Отмечены аурустибит и сурьмянистое золото.

Составы минералов ассоциации приведены в табл. 4. По данным точечных электронно-микросондовых определений, галенит не содержит изоморфных примесей. Но при площадной съемке (500 × 500 мкм) в галените обнаруживаются высокие со-

Таблица 5. Состав зональных амфиболов (мас. %)
 Table 5. Chemical composition of zoned amphiboles (wt %)

Анализ	Гори-зонт, м	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Сумма
1	403	61.44	0.61	1.63	—	23.6	13.3	0.35	—	100.93
2		61.37	—	1.72	—	22.94	13.01	—	—	99.04
3		58.78	1.35	8.04	0.5	18.64	12.33	0.11	—	99.75
4		58.84	1.96	9.34	0.53	18.36	12.13	0.22	—	101.38
5		57.57	1.13	7.78	—	18.73	11.55	—	—	96.76
6		58.83	1.45	8.56	—	19.1	11.92	—	—	99.86

Примечание. Анализы выполнены на микроанализаторе JXA–8100 (аналитик Г.Б. Молчанова). 1–2 – ядро кристаллов, 3–6 – периферия кристаллов.

держания сурьмы (до 0.67%), обусловленные обилием микровключений самородной сурьмы, размеры которых находятся на пределе разрешения оптического микроскопа.

Поздние (пострудные) минеральные ассоциации наблюдаются только на глубоких горизонтах юго-западного фланга Южного месторождения и представлены (1) кварц-висмут-молибденитовым и (2) пирротин-нисбит-брейтгауптит-сульфоантимонидным парагенезисами.

Минералами *кварц-висмут-молибденитовой ассоциации* сложены тонкие секущие кварцевые прожилки с молибденитом и самородным висмутом, развитые в поперечных по отношению к жиле зонах, где на ранние руды наложена поздняя амфиболитизация в виде рассекающих ранние сульфиды агрегатов лучистых кристаллов зонального амфибола (рис. 4). Кристаллы амфибола имеют зональное строение: ядро сложено тремолитом, краевые зоны – актинолитом (табл. 5). Аналогичные зоны амфиболитизации, залегающие на том же фланге гипсометрически выше (на 200 м), сложены ферроактинолитом (FeO 30.57 мас. %, MgO 3.65 мас. %).

По данным микроспектрального количественного анализа, молибденит в зонах амфиболитизации обогащен золотом (до 100 г/т) (Осипова, 1993). Содержания примесей свинца, цинка и сурьмы в нем находятся на фоновом уровне. Самородный висмут присутствует в виде включений в молибдените, образует выделения в скоплениях амфибола, наложенные гнезда и обрастания ранних сульфидных минералов.

Пирротин-нисбит-брейтгауптит-сульфоантимонидная микроминеральная ассоциация пользуется ограниченной распространенностью, встречаясь исключительно на глубоких горизонтах юго-западного фланга месторождения, где проявлена перекристаллизация жильных руд и наложение на руды поздней амфиболитизации. Ассоциация представлена мирмекитовидными сростаниями минералов в виде обособленных включений в зернах сульфидов ранних ассоциаций. Микрографические сростания сложены пирротином II, нисбитом, брейтгауптитом, гудмундитом II, неидентифицированным сульфоантимонидом серебра (фаза X), станнином II, халькопиритом II и Ag-тетраэдритом II. Размеры зерен минералов в сростаниях колеблются от долей до 5 мкм. По оптическим свойствам минерал, условно именуемый “фазой X”, неотличим от дискразита, но по химизму его можно отнести к минералам системы Ag–Sb–S. Особенность присутствующего в сростаниях станнина II – аномально высокие содержания серебра (от 1.94 до 15.55 мас. %). Повышенные содержания серебра отмечаются в халькопирите II (1.67–2.95 мас. %) и, спорадически, в гудмундите II (до 3.08 мас. %), участвующем в полифазных микрографических сростаниях с нисбитом и фазой X; гудмундит II также содержит примесь никеля (до 1.32 мас. %).

Мирмекитовидные минеральные включения по составу можно подразделить на четыре типа (табл. 6).

Нисбит-пирротиновые мирмекитовые сростания характерны только для горизонтов (+403 м) – (+440 м) юго-западного фланга. Как правило, они имеют биминеральный состав, но иногда содержат микровростки Ag-содержащего халькопирита II. Количественные соотношения нисбита с парагенным пирротином II близки к 1 : 1. Все микрографические включения, будучи “привязанными” к границе пирротина и галенита, часто образуют цепочки вдоль линии контакта (рис 3, в; 5, а–д). Местами на стыке зерен пирротина и галенита встречаются укрупненные выделения нисбита (размером до первых десятых долей мм) в тесной ассоциации с Ag-содержащими станнином II и халькопиритом II (рис. 5, е). Кроме микрографических сростаний, нисбит образует мелкие каплевидные включения в пирротине и зерна в ассоциации с амфиболами, замещающими пирротин.

Таблица 6. Состав минералов пирротин-нисбит-брейтгауптит-сульфоантимонидной микроминеральной ассоциации (мас. %) **Table 6.** Chemical composition of minerals in the pyrrhotite-nisbite-breithauptite-sulphoantimonide assemblage (wt %)

Горизонт (м) № обр.	Морфологическая раз- видность	Zn	Cu	Fe	Mn	Ag	Ni	Sn	Sb	S	Сумма	Ag : Sb	Кристаллохимическая формула
<i>Нисбит</i>													
+690, 1569	Зерна нисбита в пирротине	—	—	—	—	—	20.37	—	79.98	—	100.35	—	Ni _{1,04} Sb _{1,96}
+440, 411	—	1.56	—	—	—	19.74	—	78.10	—	99.40	—	—	(Ni _{1,01} Cu _{0,07}) _{1,08} Sb _{1,92}
+440, 413	Зерно нисбита на границе пирротина и галенита	—	—	—	—	—	18.83	—	79.97	—	99.20	—	Ni _{0,98} Sb _{2,02}
	Нисбит из миркемитового сростания с пирротинном	—	—	0.61	—	—	17.95	—	79.73	—	98.29	—	(Ni _{0,94} Fe _{0,03}) _{0,97} Sb _{2,02}
		—	—	0.67	—	—	19.15	—	79.26	—	99.08	—	(Ni _{0,99} Fe _{0,04}) _{1,03} Sb _{1,97}
<i>Брейтгауптит</i>													
+403, 415	Брейтгауптит в полиминеральном сростке	—	—	0.39	—	—	31.75	—	66.92	—	99.06	—	(Ni _{0,99} Fe _{0,01}) _{1,00} Sb _{1,00}
		—	—	0.69	—	—	31.09	—	67.50	—	99.28	—	(Ni _{0,97} Fe _{0,02}) _{0,99} Sb _{1,01}
	Брейтгауптит-пирротиновые миркемиты	—	—	1.15	—	—	31.14	—	68.02	—	100.31	—	(Ni _{0,98} Fe _{0,04}) _{1,00} Sb _{1,01}
		—	—	1.24	—	—	31.63	—	67.30	—	100.17	—	(Ni _{0,97} Fe _{0,04}) _{1,01} Sb _{0,99}
+282, 1564	Брейтгауптит в пирротине	—	—	1.09	—	—	31.74	—	66.20	—	99.03	—	(Ni _{0,98} Fe _{0,03}) _{1,01} Sb _{0,99}
<i>Фаза X (сульфоантимонид серебра переменного состава)</i>													
+470, 410	Мономинеральные зерна фазы X в галените	—	—	—	—	77.27	—	—	18.95	4.28	100.50	—	4.6
—	—	—	—	81.49	—	—	15.31	3.60	100.40	—	—	—	6
+440, 411	—	—	—	—	79.11	—	—	14.65	4.2	97.96	—	—	6.1
	—	—	—	—	76.36	—	—	13.55	6.84	96.75	—	—	6.4
	—	—	—	—	79.14	—	—	16.90	4.01	100.05	—	—	5.3
	Зерна фазы X в сростании с тетраэдритом II	—	—	—	—	79.67	—	—	14.75	4.23	98.65	—	6.1
+403, 418	Зерна фазы X в сростании со станином II	—	—	—	—	78.10	—	—	13.86	7.01	98.94	—	6.4
		—	—	—	—	75.84	—	—	14.41	8.5	98.75	—	5.9
+403, 418	Мономинеральные зерна фазы X в пирротине	—	—	—	—	77.15	—	—	18.81	6.12	102.08	—	4.6
		—	—	—	—	72.96	—	—	24.17	3.77	100.9	—	3.4
+440, 411	Фаза X из миркемитовых сростаний	—	—	—	—	52.36	—	—	42.77	2.86	97.99	—	1.4
		—	—	—	—	58.61	—	—	39.05	2.16	99.82	—	1.7

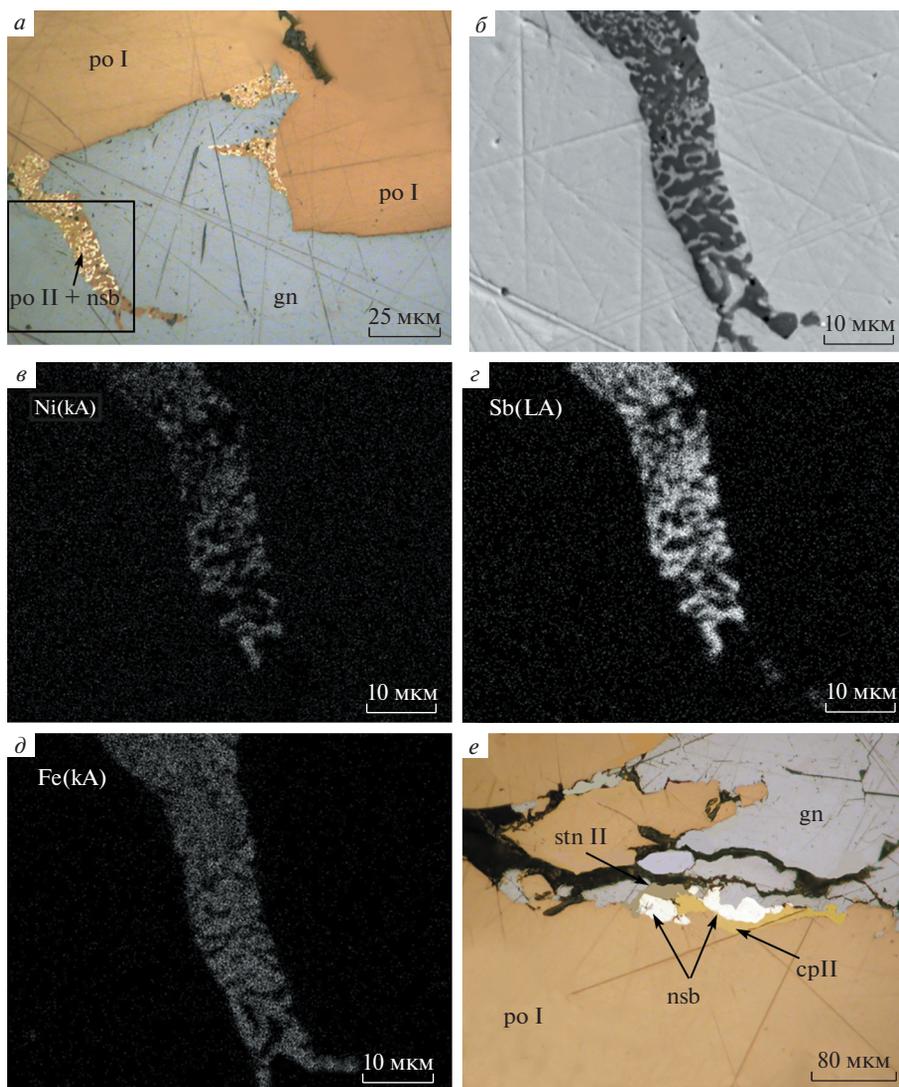


Рис. 5. Морфология микрографических сростаний нисбита с пирротином и карты распределения Ni, Sb и Fe в индивидуе нисбита, обведенном рамкой на рис. *a*. *a*, *e* – изображения в поляризованном отраженном свете, *б* – изображение во вторичных электронах, *в–д* – снимки в характеристическом рентгеновском излучении (*в* – Ni K_{α} , *г* – Sb L_{α} , *д* – Fe K_{α}).

Fig. 5. Morphology of nisbite-pyrrhotite micrographic intergrowths (*a*, *e* – polarized reflected light images, *б* – BSE image) and X-ray maps of Ni, Sb, and Fe distribution in the framed nisbite individual (*в–д*).

Состав нисбита близок к теоретическому. В некоторых его зернах из микрографических сростаний отмечена примесь FeO (0.61–0.63 мас. %) (табл. 6). Состав пирротина II отличается пониженным содержанием Fe (не более 46.7 ат. %), что соответствует моноклинной модификации.

Брейтгауптит-пирротиновые микрографические сростания встречаются в рудной зоне также только на нижних горизонтах, но на удалении от поздней гранитоидной

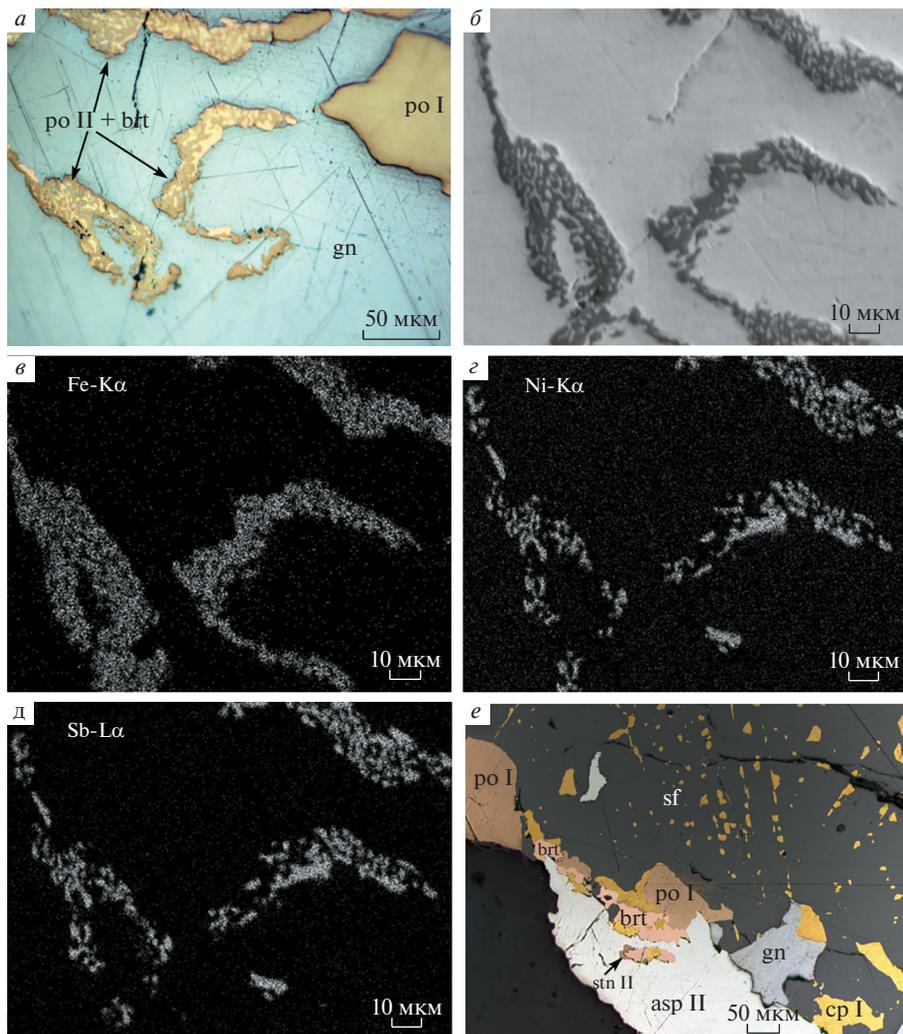


Рис. 6. Морфология брейтгауптит-пирротитовых микрографических сростаний и карты распределения в них Fe, Ni и Sb. На рис. *e* показано сложное сростание зерен брейтгауптита и станнина II с сульфидами ранних ассоциаций. *a, e* – изображения в поляризованном отраженном свете, *б* – изображение во вторичных электронах, *в–д* – снимки в характеристическом рентгеновском излучении (*в* – Fe-K α , *г* – Ni-K α , *д* – Sb-L α). **Fig. 6.** Morphology of breithauptite-pyrrothite micrographic intergrowths (*a, e* – polarized reflected light images, *б* – BSE image) and X-ray maps of Fe, Ni, and Sb distribution in them.

интрузии в центральной и северо-восточной частях жилы. Брейтгауптит-пирротитовые миремкиты, при равном участии брейтгауптита и пирротина II в сростках, тяготеют в целом к контакту пирротина с галенитом, нередко локализуясь в галените на некотором удалении от линии контакта (рис. 6, *a–д*). Местами встречаются более крупные зерна брейтгауптита. На рис. 6, *e* показан сложный полиминеральный сросток, обладающий гипидиоморфнозернистой структурой, где брейтгауптит ассоциирует с парегенным станнином II.

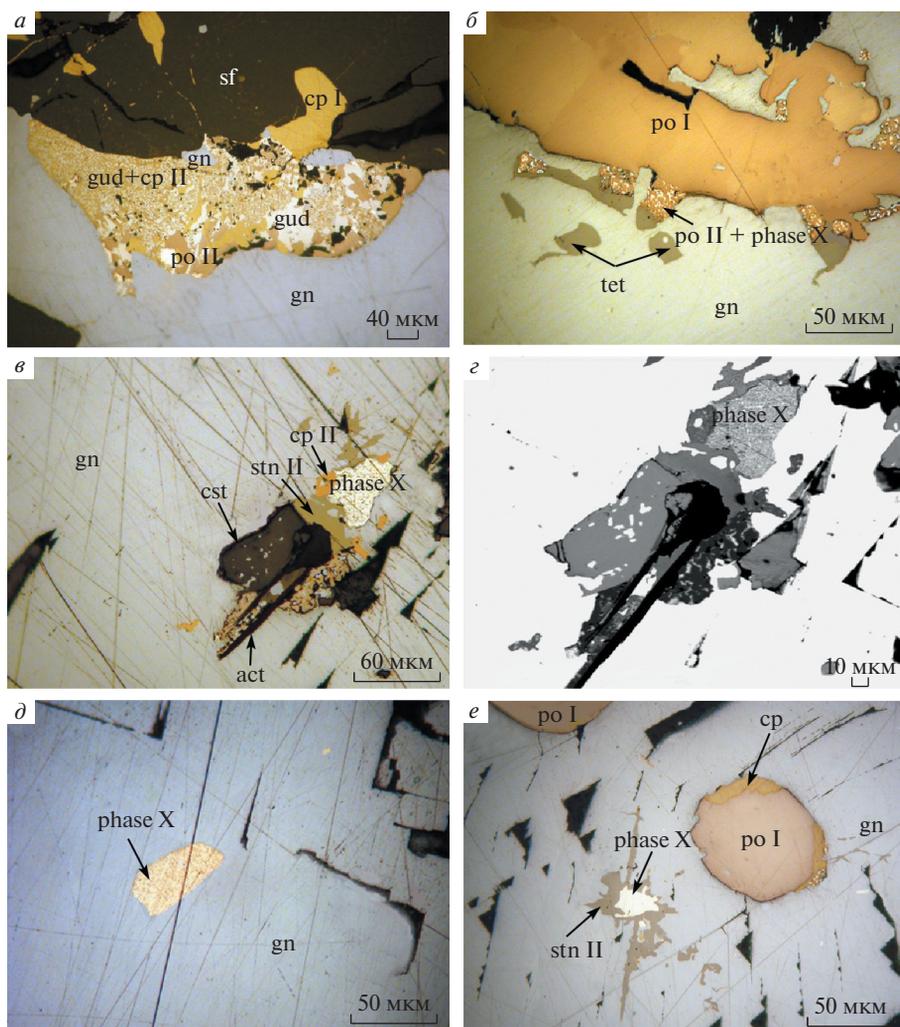


Рис. 7. Выделения гудмундита и фазы X. *a* – тонкозернистый сросток гудмундита, пирротина II и халькопирита II; *б* – биминеральные микрографические сростки фазы X и пирротина II; *в*–*г* – выделения фазы X, сопряженные с наложенным актинолитом; *д*–*е* – морфологические особенности индивидуальных зерен фазы X (*д*) и ее срастаний со станнином II (*е*).

Fig. 7. Morphology of gudmundite and phase X segregations (*a*–*в*, *д*, *е* – polarized reflected light images, *г* – BSE image).

В состав брейтгауптита входит примесь Fe (0.39–1.24 мас. %) (табл. 6). В отличие от халькопирита II и станина II, ассоциированных с нисбитом, примесей серебра в парагенных с брейтгауптитом сульфидах не установлено.

Гудмундит-сульфидные микрографические срастания наиболее распространены в рудах на горизонте +440 м. В образце 411, характеризующемся широким развитием ранних Ag–Sb минералов, гудмундит II входит в состав сложных гудмундит-халькопирит-пирротиновых срастаний (рис. 7, *a*), расположенных на контакте сфалерита и галенита.

Фаза X-пирротиновые микрографические сростания отличаются наибольшим минеральным и морфологическим разнообразием. Они присутствуют в рудах как на глубине (гор. +403 м), так и на более высоких горизонтах (до гор. +477 м) и пространственно ассоциированы с участками, где первичные руды обогащены галенитом с обильными включениями серебро-сурьмяных минералов. Биминеральные сростания сульфоантимонида серебра переменного состава (фаза X) с пирротином тяготеют как к границам сфалерита и галенита, так и к контакту пирротина и галенита (рис. 7, б). Количественно соотношения фазы X и пирротина II в большинстве сростаний близки к 1 : 1. На глубине (гор. +403 м), в зоне перекристаллизации пирротиновых руд, присутствуют микросростания фазы X с халькопиритом II, сопряженные с наложенным на руды тремолитом-актинолитом (рис. 7, в, г).

Часто сростки микрографической структуры, содержащие фазу X, имеют полифазный состав. Их компонентами, кроме пирротина II и фазы X, являются Ag-тетраэдрит II, халькопирит II, станнин II (рис. 8).

Кроме сростаний с пирротинном, фаза X образует в матриксе галенита рассеянную вкрапленность самостоятельных зерен (рис. 7, д). На горизонте +440 м фаза X наиболее тесно ассоциирована с Ag-тетраэдритом (рис. 7, б), а на горизонте +403 м – с серебросодержащим станнином (рис. 7, в, г, е).

Изучение фазы X на микрозонде показало широкие вариации состава этого минерала (табл. 6). Содержания Ag в нем варьируют от 51.09 до 81.49, сурьмы – от 13.55 до 45.2, S – от 1.92 до 8.5 мас. %. Колебания химического состава фиксируются в том числе в пределах отдельных оптически однородных зерен. При этом отношение Ag/Sb (ат. %) изменяется от 1.70 до 6.4.

По особенностям химизма изученную совокупность зерен фазы X можно подразделить на две группы. К первой группе относятся зерна, образующие включения в галените или находящиеся сростаниями с Ag-тетраэдритом или станнином. Для этой группы характерно содержание серебра в пределах 72.96–81.49 мас. %, сурьмы – в пределах 13.55–24.17 мас. %. Отношение Ag/Sb варьирует здесь интервале 3.4–6.4. (табл. 6). Эти отношения свидетельствуют о значительном преобладании серебра над сурьмой. Ко второй группе относятся зерна, участвующие в микрографических сростаниях. Содержание серебра в этих зернах колеблется в пределах 51.09–65.93 мас. %, сурьмы – 31.91–45.2 мас. %. Отношение Ag/Sb изменяется в диапазоне 1.3–2.2. Расположение точек фазы X обеих групп на диаграмме Ag–Sb–S при 600 °C (Keighin, Honea, 1969) (рис. 9) показывает, что неидентифицированный сульфоантимонид серебра при широких вариациях состава отвечает трехкомпонентному расплаву.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Микрографические сростания пирротина с антимонидами никеля довольно обычны для докембрийских месторождений массивных сульфидных руд. Появление таких микросростаний связывается с процессами перекристаллизации сульфидов в условиях высокотемпературного регионального метаморфизма или рассматривается как результат парциального плавления руд (Cook et al., 1998; Frost et al., 2002; Tomkins et al., 2004; Pal, Deb, 2009; Rao et al., 2017, и др.). Например, присутствие нисбита в рудах докембрийских колчеданных месторождений Швеции обусловлено ремобилизацией никеля и сурьмы древних сульфидных руд при воздействии на них орогенных гранитоидных интрузий (Zakrzewski et al., 1980). В этом отношении сихотэ-алинские орогенные месторождения касситерит-сульфидного типа, к которым принадлежит Южное месторождение, не являются исключением. Для них характерно проявление термального и динамотермального метаморфизма руд (Гоневчук, 2002). Это прямо

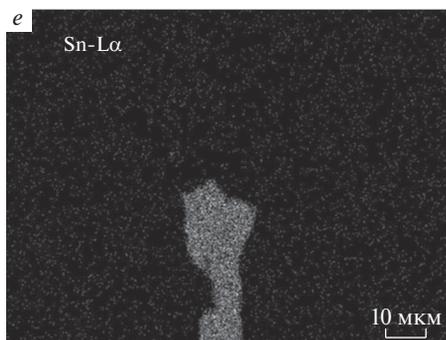
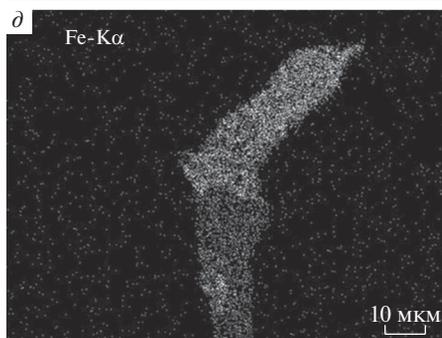
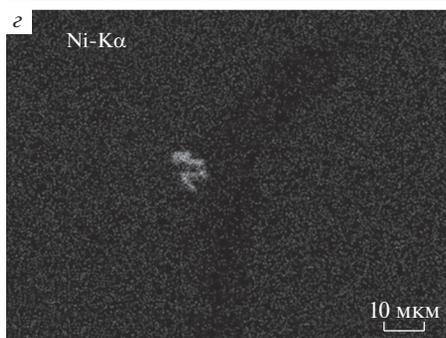
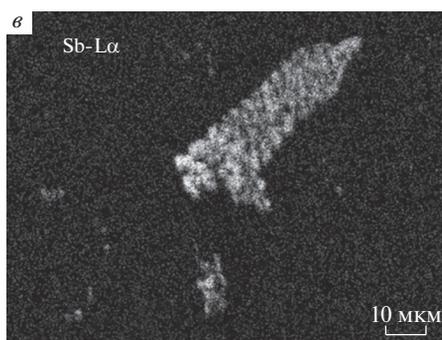
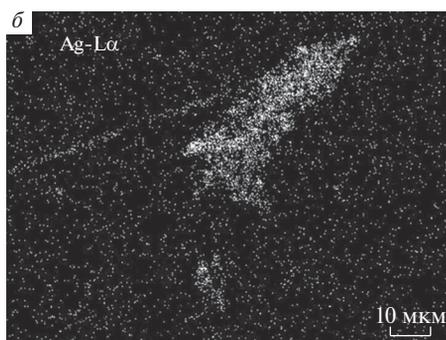
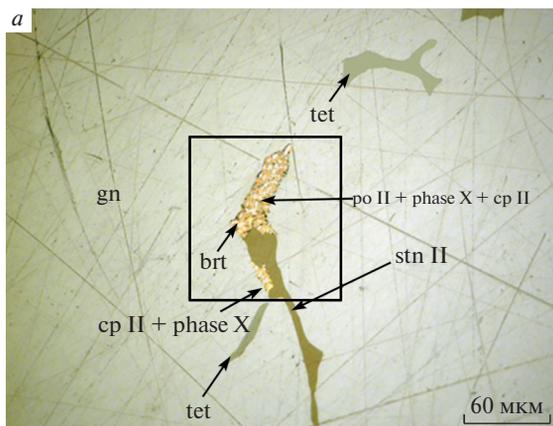


Рис. 8. Полиминеральный сросток (фаза X + пирротин II + халькопирит II + брейтгауптит + станнин II) и элементные карты микрографического сростка, обведенного рамкой на рис. а – изображение в поляризованном отраженном свете, б–ж – снимки в характеристическом рентгеновском излучении (б – Ag-L α ; в – Sb-L α ; г – Ni-K α ; д – Fe-K α ; е – Sn-L α ; ж – Cu-K α).

Fig. 8. Polymineral aggregate (phase X + pyrrhotite II + chalcopyrite II + breithauptite + stannite II) (a) and X-ray maps of Ag, Sb, Ni, Fe, Sn, and Cu distribution in the framed micrographic intergrowth (б–ж).

касается месторождений Краснореченского рудного района. На Верхнеуссурском месторождении, расположенном в 5 км севернее Южного месторождения, где описаны брейтгауптит-пирротиновые микрографические сростания, проявлены отчетливые признаки перекристаллизации пирротин-сфалерит-галенитовых руд (Василенко и др., 1975). На Смирновском месторождении, расположенном в 15 км к юго-востоку, установлено наложение поздней грейзеновой минерализация на ранние пирротин-сфалерит-галенитовые руды (Василенко, 1971). Выявленные в ходе наших исследований участки перекристаллизации руд и зоны поздней амфиболитизации показывают, что и на Южном месторождении в равной мере проявлены поздние (наложенные) высокотемпературные процессы преобразования руд.

Наиболее интенсивно процессы преобразования пирротин-сфалерит-галенитовых руд реализовались на глубоких горизонтах юго-западного фланга Южного месторождения, где непосредственно ниже рудной зоны присутствует поздняя интрузия грейзенизированных лейкогранитов с молибденитовой минерализацией. Наличие в нало-

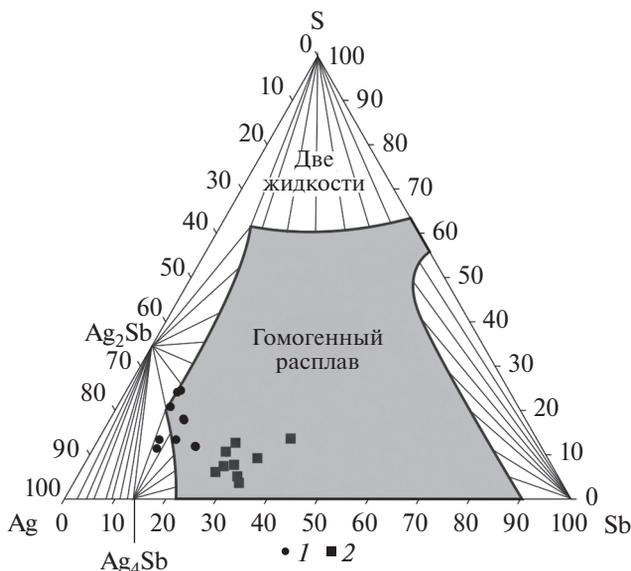


Рис. 9. Диаграмма Ag–Sb–S при 600 °C (Keighin, Honea, 1969) с нанесенными точками состава фазы X. 1–2 – составы первой и второй группы зерен фазы X соответственно (см. текст).

Fig. 9. Ternary phase diagram of the Ag–Sb–S system at 600 °C after (Keighin, Honea, 1969) with compositions of the phase X.

женных зонах амфиболитизации молибденита в ассоциации с самородным висмутом указывает на связь поздних преобразований с этой интрузией.

В зоне преобразования руд в составе лучистых агрегатов амфибола, наложенных на перекристаллизованный агрегат пирротина, преобладает тремолит-актинолит. Это свидетельствует (Минералы..., 1981; Lledo, Jenkins, 2008), что процессы амфиболитизации на глубине (гор. +403 м) протекали при температуре не ниже 500 °С. Гипсометрически выше (гор. +616 м), где среди амфиболов преобладает ферроактинолит, преобразование руд происходило при температуре не ниже 375 °С.

Приуроченность новообразованных микрографических сростаний нисбита с пирротином исключительно к контактам обогащенного никелем пирротина и обогащенного сурьмой галенита указывает на их образование в результате направленной диффузии примесных атомов ранних сульфидов к границам минеральных фаз. Развитие наложенных зон амфиболитизации и кварцевых прожилков с молибденитом позволяет предполагать участие в процессе диффузии рудных микрокомпонентов флюида с высоким химическим потенциалом железа и серы.

С учетом результатов изучения сульфидных руд, претерпевших метаморфизм (Kojonen et al., 1988; Cook et al., 1998; Frost et al., 2002; Tomkins et al., 2004; Pal, Deb, 2009; Rao et al., 2017, и др.), и данных экспериментов (Mavrogenes et al., 2013), можно предположить, что в процессе перекристаллизации руд Южного месторождения возникали обособленные капли сложного металлоносного сульфоантимонидного расплава (мобилизата). В пользу этого предположения свидетельствуют четкие границы микрографических включений, исключающие их формирование посредством замещения первичных фаз. Альтернативой расплавной модели выступает распад гипотетических твердых растворов. Этой альтернативе противоречит разнообразие состава включений в виде биминеральных (1 : 1) сростаний пирротина с нисбитом, брейтгауптитом или сульфоантимонидом серебра (фазой X). Прямым свидетельством расплавной природы микрографических включений является присутствие в их составе сульфоантимонида серебра переменного состава, формирование которого может быть связано с закалкой трехкомпонентного Ag–Sb–S расплава, стабильного при температуре 600 °С (Keighin, Honea, 1969). Аргументами в пользу такого предположения служат нестехиометричность минералов микровключений и аномальная сереброносность парагенных с фазой X халькопирита и станнина. Аномально высокие содержания серебра в станнине прямо указывают на присутствие в его составе окартитовой компоненты, характерной для высокотемпературного изоморфного ряда окартит–станнин.

С учетом присутствия в зоне перекристаллизации руд наложенного тремолита, особенностей состава сульфоантимонидов серебра и данных экспериментального изучения систем Ag–Sb–S (Keighin, Honea, 1969) и Ni–Sb (Rao et al., 2017), можно также предположить, что формирование мобилизата в виде металлоносного сульфоантимонидного расплава происходило при температуре не ниже 600 °С.

Разнообразие минерального состава микрографических включений можно связывать с процессами дифференциации расплава, обусловленными появлением кристаллизующихся фаз (Mavrogenes et al., 2013), обогащенных, с одной стороны, сурьмой и никелем, с другой – халькофильными элементами (Sn, Cu) и серебром. Представляется, что в зоне интенсивной перекристаллизации пирротина и галенита при снижении температуры имела место быстрая кристаллизация никеленосного расплава, лишившегося легкоплавких элементов, с образованием пирротин-нисбитовых микрографических сростаний. Фаза, содержащая Ag, кристаллизовалась в трещинах. При этом на удалении, по периферии “нисбитовой” зоны, при относительно более низкой температуре, преобразовывались в основном галенит и сфалерит. Возможно, здесь сразу

формировался мобиллизат в виде расплава, обедненного Ni, но обогащенного сурьмой, серебром и халькофилами. В итоге возникали микрографические включения с доминирующим сульфоантимонидом серебра переменного состава.

Преобразование руд Южного месторождения происходило при активном участии флюидов с высокими химическими потенциалами железа и серы. Как отмечалось выше, пирротин из микрографических сростаний характеризуется низкими содержаниями железа и соответствует моноклинной модификации. Можно поэтому предположить, что включения, сформированные при температуре 600 °С, сохранялись в виде расплава до температуры примерно 300 °С. С учетом данных экспериментов (Clark, 1966; Rao et al., 2017), допустимо связывать присутствие в составе микрографических сростаний гудмундита с пониженной (не выше 280 °С) температурой заключительных стадий кристаллизации включений мобиллизата, а низкотемпературный солидус никеленосного сульфоантимонидного расплава – с его аномальной обогащенностью серебром и халькофильными элементами.

ВЫВОДЫ

Сеноманские жильные олово-серебро-полиметаллические руды Южного месторождения претерпели локально проявленную перекристаллизацию во флюидно-термальном поле интрузии маастрихтских лейкогранитов. При температуре около 600 °С, в результате диффузии примесей в сульфидах в рудах, образовались включения металлоносного сульфоантимонидного расплава. При снижении температуры из этого расплава кристаллизовались нисбит-пирротиновые, брейтгауптит-пирротиновые и более сложные по составу микрографические сростания.

В целом процессы перекристаллизации и мобиллизации примесных компонентов сульфидных руд на Южном жильном месторождении близки к процессам метаморфического преобразования руд древних колчеданных месторождений.

БЛАГОДАРНОСТИ

Изучение руд глубоких горизонтов Южного месторождения проведено по инициативе геологической службы ГМК “Дальполиметалл”, сотрудники которой обеспечили сопровождение работ, включая отбор каменного материала и документацию подземных горных выработок. Авторы выражают благодарность сотрудникам лаборатории рентгеновских методов ДВГИ ДВО РАН Г.Б. Молчановой и Н.И. Екимовой за оказанную помощь при проведении аналитических исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Бортников Н.С., Бородаев Ю.С., Вальсов Л.Н., Мозгова Н.Н. Редкие минералы сурьмы и их парагенезисы в рудах месторождения Южного (Тетюхинский район, Южное Приморье) / Новые данные о минералах СССР. М.: Наука, 1975. С. 3–13.

Василенко Г.П. К вопросу о гипогенной зональности Смирновского месторождения / Зональность и глубинность оруденения в Тихоокеанском рудном поясе. Владивосток: ДВНЦ АН СССР, 1971. С. 34–37.

Василенко Г.П., Дербаремдикер М.М., Кулешова Э.Б. Распределение микроэлементов в сульфидных минералах Верхнеуссурского оловорудного месторождения / Геохимия и методы исследования минерального сырья Дальнего Востока. Владивосток: ДВНЦ АН СССР, 1975. С. 143–155.

Геодинамика, магматизм и металлогения Востока России. / Ред. А.И. Ханчук. Владивосток: Дальнаука, 2006. 981 с.

Гоневчук В.Г. Оловоносные системы Дальнего Востока: магматизм и рудогенез. Владивосток: Дальнаука, 2002. 295 с.

Гоневчук В.Г., Гоневчук Г.А., Лебедев В.А., Орехов А.А. Монцитонитовая ассоциация Кавалеровского рудного района (Приморье): геохронология и некоторые вопросы генезиса // Тихоокеанская геология. **2011**. Т. 30. № 3. С. 20–31.

Казаченко В.Т. Марганцовистые и железистые метасоматиты Южного Приморья. М.: Наука, **1979**. 160 с.

Казаченко В.Т. Южное свинцово-цинковое месторождение / Геодинамика, магматизм и металлогения Востока России. Кн. 2. Владивосток: Дальнаука, **2006**. С. 673–676.

Минералы. Справочник. Том III. Вып. 3 / Ред. Ф. В. Чухров. М: Наука, **1981**. 400 с.

Онуфриенко В.В., Сазонов А.М. Особенности атомов внедрения в структуре пирротинов месторождения Панимба. / Уникальные геологические объекты Кольского полуострова: Пирротиновое ущелье. Апатиты, **2011**. С. 51–57.

Осипова Г.А. Элементы-примеси и минеральные включения в касситеритах и сульфидах олово-полиметаллических месторождений. Владивосток: Дальнаука, **1993**. 147 с.

Стрижкова А.А., Василенко Г.П., Загряжская Г.Д. Связь оловянной минерализации с глубинным базальтоидным магматизмом (на примере Краснореченского рудного узла) / Геология и металлогения рудных районов Дальнего Востока. Владивосток: ДВНЦ АН СССР, **1985**. С. 49–60.

Ханчук А.А., Гребенников А.В., Иванов В.В. Альб-сеноманские окраинно-континентальный орогенный пояс и магматическая провинция тихоокеанской Азии // Тихоокеанская геология. **2019**. Т. 38. № 3. С. 4–37.

Шайбеков Р.И., Гайкович М.М., Исаенко С.И., Шевчук С.С. Первые сведения о находках брейтгауптита в хромовых рудах северной части Войкаро-Сыньинского ультрабазитового массива (Полярный Урал) // Доклады РАН. **2017**. Т. 477. № 3. С. 347–351.

Pyrrhotite-Nisbite-Breithauptite-Sulphoantimonide Micromineral Assemblage: a Product of High-Temperature Recrystallization of Ores in the Vein-Type Tin-Silver-Polymetallic Deposit Yuzhnoe (Sikhote-Alin, Russia)

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

^a*Far East Geological Institute, Far Eastern Branch RAS,
Vladivostok, Russia*

**e-mail: ratkin@yandex.ru*

The paper presents the results of mineralogical studies of tin-silver-polymetallic ores localized in the deep horizons (500–700 m from the present surface) of the Yuzhnoe deposit of Cenomanian age. At the deep southwestern flank of vein No. 4, signs of ore recrystallization have been revealed. In recrystallized ores at the boundaries of grains of nickel-containing pyrrhotite and galena impregnated with abundant silver-antimony minerals, very fine mineral segregations (inclusions) with sharp external boundaries and an interior made up of myrmekite-like thin intergrowth of pyrrhotite and nisbite NiSb₂ or pyrrhotite and breithauptite NiSb have been found. Less often, myrmekite-like segregations are represented by pyrrhotite graphically intergrown with gudmundite or with non-stoichiometric sulphoantimonide Ag (phase X). The tiny grains of Ag-containing chalcopyrite and stannite are often present in pyrrhotite-sulphoantimonide myrmekites. The formation of the myrmekite-like segregations is supposedly associated with transformation of ore in the fluid-thermal field of the post-ore Maastrichtian leucogranite intrusion. In the process of recrystallization of ores, at temperature of about 600 °C, as a result of redistribution and migration of trace elements to contacts of mineral grains, local mobilizate was appeared in the form of a metalliferous sulphoantimonide melt. Inhomogeneities of distribution and variations of mineral composition of micrographic segregations reflect the participation of the mechanism of immiscibility and differentiation of the formed metal-bearing sulphoantimonide melt in the course of its liquidus evolution. The final avalanche-like crystallization of molten droplets in the form of quenching occurred at a temperature below 300 °C.

Keywords: galena, pyrrhotite, nisbite, breithauptite, metal-bearing sulphoantimonide melt, Yuzhnoepdeosit, Sikhote-Alin

REFERENCES

- Barkov A.Y., Laflamme J.H.G., Cabri L.J., Martin R.F. Platinum-group minerals from the Wellgreen Ni–Cu–PGE deposit, Yukon, Canada. *Canad. Miner.* **2002**. Vol. 40. P. 651–669.
- Bastin E.S. Significant replacement textures at Cobalt and South Lorraine, Ontario, Canada. *Econ. Geol.* **1950**. Vol. 45. P. 808–817.
- Bornikov N.S., Borodaev Yu.S., Vyal'sov L.N., Mozgova N.N. Rare minerals of antimony and their parageneses in ores of the Yuzhny deposit (Tetyukhinsky district, Southern Primorye). In: *New data on minerals of the USSR*. Moscow: Nauka, **1975**. P. 3–13 (in Russian).
- Bryzgalov I.A., Krivitskaya N.N., Spiridonov E.M. First finding of nisbite and aurostibite in the eastern Transbaikal region. *Dokl. Earth Sci.* **2007**. Vol. 417. P. 1265–1267.
- Cabri L.S., Hulbert L.G., Laflammer J.H.G., Lastra R., Sie S.H., Ryan C.G., Campbell J.L. Process mineralogy of samples from the Wellgreen copper-nickel-platinum-palladium deposit, Yukon. *Exploration and Mining Geol.* **1993**. Vol. 2. P. 105–119.
- Clark A.H. Heating experiments on gudmundite. *Miner. Mag.* **1966**. Vol. 35. P. 1123–1125.
- Cook N.J., Spry P.G., Vokes F.M. Mineralogy and textural relationships among sulphosalts and related minerals in the Bleikvassli Zn–Pb–(Cu) deposit, Nordland, Norway. *Miner. Deposits.* **1998**. Vol. 34. P. 35–56.
- Frost B.R., Mavrogenes J.A., Tomkins A.G. Partial melting of sulfide ore deposits during medium- and high-grade metamorphism. *Canad. Miner.* **2002**. Vol. 40. P. 1–18.
- Geodynamics, magmatism and metallogeny of the Russian East*. Ed. by A. I. Khanchuk Vladivostok: Dal'nauka. **2006**. 981 p. (in Russian).
- Gonevchuk V.G. Tin-bearing systems of the Far East: magmatism and ore genesis. Vladivostok: Dalnauka, **2002**. 295 p. (in Russian).
- Gonevchuk V.G., Gonevchuk G.A., Lebedev V.A., Orekhov A.A. Monzonitoid association of the Kavalerovo ore district (Primorye): Geochronology and some genetic problems. *Russ. J. Pacific Geol.* **2011**. Vol. 5. N 3. P. 199–209.
- Kazachenko V.T. Manganese and ferruginized metasomatites of Southern Primorye. Vladivostok: Dalnauka, **1979**. 160 p. (in Russian).
- Kazachenko V.T. Yuzhnoe lead-zinc deposit. In: *Geodynamics, magmatism and metallogeny of the Russian East*. Book 2. Vladivostok: Dalnauka, **2006**. 981 p. (in Russian).
- Keighin C.W., Honea R.M. The system Ag–Sb–S from 600 °C to 200 °C. *Miner. Deposits.* **1969**. Vol. 4. P. 153–171.
- Khanchuk A.I., Grebennikov A.V., Ivanov V.V. Albian–Cenomanian orogenic belt and igneous province of Pacific Asia. *Russ. J. Pacific Geol.* **2019**. Vol. 13. N 3. P. 187–219.
- Kojonen K., Johanson B., Tormroos R. Ore mineralogy of the Rauhala Zn–Cu–Pb sulfide deposit. *Geol. Surv. Finland.* **1988**. Spec. Paper 11. P. 10–42.
- Kretschmar U., Scott S.D. Phase relations involving arsenopyrite in the system Fe–As–S and their application. *Canad. Miner.* **1976**. N. 14. P. 364–386.
- Lledo H.L., Jenkins D.M. Experimental investigation of the upper thermal stability of the Mg-rich actinolite: Implications for Kiruna-type iron deposits. *J. Petrol.* **2008**. Vol. 49. N 2. P. 225–238.
- Mavrogenes J., Frost R., Sparks H.A. Experimental evidence of the evolution via immiscibility and fractional crystallization. *Canad. Miner.* **2013**. Vol. 51. P. 841–850.
- Metallogenesis and Tectonics of Northeast Asia*. Ed. by W.J. Nockleberg U.S. Geological Survey: Professional Paper 1765. **2010**. CD–ROM.
- Minerals*. Reference book. Vol. III. Ed. by F.V. Chukhrov Moscow: Nauka, **1981**. 400 p. (in Russian).
- Onufrienok V.V., Sazonov A.M. Peculiarities of embedding atoms in the pyrrhotite structure of the Panimba deposit. In: *Unique geological object of the Kola Peninsula: Pyrrhotite Gorge*. Apatity, **2011**. P. 51–57 (in Russian).
- Osipova G.A. Trace-elements and mineral inclusions in cassiterites and sulfides of tin-polymetallic deposits. Vladivostok: Dalnauka, **1993**. 147 p. (in Russian).
- Pal T., Deb M. Breithauptite: a rare antimonide in the Dariba-Rajpura-Bethumni Belt, Rajsamand district, Rajasthan. *J. Geol. Soc. India.* **2009**. Vol. 74. P. 35–38.

Rao B.G., Parihar R., Pruseeth K.L., Mishra B. The occurrence of breithauptite and nisbite-like phases at Sindesar-Khurd, Rajasthan, India: Implication for melt-assisted sulfide remobilization. *Canad. Miner.* **2017**. Vol. 55. P. 75–87.

Shaibekov R.I., Gaikovich M.M., Isaenko S.I., Shevchuk S.S. The first data on breithauptite in chromitite from the northern part of the Voykar-Synya ultramafic massif (Polar Urals). *Dokl. Earth Sci.* **2017**. Vol. 477. N 1. P. 1363–1367.

Spiridonov E.M., Gritsenko Y.D., Ponomarenko A.I. Metamorphic hydrothermal parkerite and associated minerals in the Norilsk Ore Field. *Geol. Ore Deposits.* **2008**. Vol. 60. P. 755–762.

Strizhkova A.A., Vasilenko G.P., Zagryazhskaya G.D. The relationship of tin mineralization with deep basalt magmatism (on the example of the Krasnorechensk ore cluster). In: *Geology and metallogeny of ore districts of the Far East*. Vladivostok, **1985**. P. 49–60 (in Russian).

Tomkins A.G., Pattison D.R.M., Zaleski E. The Hemlo gold deposit, Ontario: an example of melting and mobilization of a precious metal-sulfosalt assemblage during amphibolites facies metamorphism and deformation. *Econ. Geol.* **2004**. Vol. 99. P. 1063–1084.

Vasilenko G.P. On the problem of hypogenic zonality of the Smirnovsky deposit. In: *Zonality and depth of mineralization in the Pacific Ore Belt*. Vladivostok, **1971**. P. 34–37 (in Russian).

Vasilenko G.P., Derbaremdiker M.M., Kuleshova E.B. The distribution of trace elements in sulfide minerals of the Verkhne-Ussursky tin deposit. In: *Geochemistry and research methods of mineral raw materials of the Far East*. Vladivostok, **1975**. P. 143–155 (in Russian).

Zakrzewski M. A., Burke E. A. J., Nugteren H. W. Cobalt minerals in the Hallefors area, Berglagen, Sweden: New occurrences of costibite, paracostibite, nisbite and cobaltian ulmannite. *Canad. Miner.* **1980**. Vol. 18. P. 165–171.

Zhu Y., Tan J., Qiu T. Platinum group mineral (PGM) and Fe–Ni–As–S minerals in the Sartohay chromitite, Xinjiang (NW China): implications for the mobility of Os, Ir, Sb, and As during hydrothermal processes. *Ore Geol. Rev.* **2016**. Vol. 72. P. 299–312.