
**МИНЕРАЛЫ
И ПАРАГЕНЕЗИСЫ МИНЕРАЛОВ**

**ХИББИНГИТ И ЕГО МАРГАНЦОВИСТАЯ РАЗНОВИДНОСТЬ
ИЗ МЕТАМОРФИЗОВАННЫХ ПЕНТЛАНДИТ-ПУТОРАНИТОВЫХ РУД
ГЛУБОКИХ ГОРИЗОНТОВ ОКТЯБРЬСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ
НОРИЛЬСКОГО РУДНОГО ПОЛЯ**

© 2020 г. д. чл. Э. М. Спиридонов^{1, *}, С. Н. Беляков¹, Ю. А. Иванова¹, К. В. Егоров¹,
Н. Н. Коротаева¹, Д. И. Наумов¹, В. О. Япаскург¹

¹*Московский государственный университет, геологический факультет,
Воробьевы Горы, Москва, 119991 Россия
e-mail: emstspiridon@gmail.com

Поступила в редакцию 23.09.2020 г.

После доработки 28.09.2020 г.

Принята к публикации 07.10.2020 г.

На глубоких горизонтах Октябрьского месторождения Норильского рудного поля (Красноярский край) в тектонизированных и метаморфизованных пентландит-паторанитовых рудах с магнетитом развиты хиббингит, сидерит и их марганцовистые разновидности, замещающие магнетит и тесно ассоциирующие с ними сульфиды. Агрегаты хиббингита образованы срастаниями пластинчатых кристаллов. Хиббингит $\text{Fe}_2^{2+}(\text{OH})_3\text{Cl}$ содержит от 2 до 38 мол. % минала кемпита $\text{Mn}_2^{2+}(\text{OH})_3\text{Cl}$. Распространен хиббингит с 7–13% минала кемпита. Хиббингит, заместивший магнетит и паторанит, обогащен медью: он содержит до 2.6 мас. % Cu, т.е. до 4% минала атакмита $\text{Cu}_2^{2+}(\text{OH})_3\text{Cl}$. Хиббингит, заместивший магнетит и пентландит, обогащен никелем (до 1.5 мас. % Ni). В зональных кристаллах сидерита ядра слагает содержащий мало примесей сидерит, а внешние зоны обогащены Mn (до 23 мол. % родохритового минала) и Cu (до 4.5 мас. % CuO). С хиббингитом и сидеритом ассоциируют самородное серебро и обогащенный кадмием сфалерит. Это низкотемпературные метаморфогенно-гидротермальные образования, которые возникли в условиях цеолитовой фации. Процесс замещения магнетита хиббингитом и сидеритом – это процесс восстановления, который, по-видимому, протекал в кислотной–углекислотной среде, возможно, при участии углеводов или водорода. Вероятная реакция: $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4 + \text{HCl} + \text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Fe}_2^{2+}(\text{OH})_3\text{Cl} + \text{Fe}^{2+}[\text{CO}_3]$.

Ключевые слова: метаморфогенно-гидротермальный хиббингит, марганцовистый хиббингит, Норильское рудное поле

DOI: 10.31857/S0869605520060143

ВВЕДЕНИЕ

По нашим данным, минеральный состав горных пород и руд Норильского рудного поля (Красноярский край) сформирован в два этапа: 1 этап – синтрапповая магматогенная минерализация с пневматолитовым продолжением, 2 этап – посттрапповая эпигенетическая метаморфогенно-гидротермальная минерализация (Спиридонов и др., 2000; Спиридонов, Гриценко, 2009; Спиридонов, 2010, 2019, 2021; Spiridonov et al.,

2016). Ранее образования 2 этапа рассматривали как связанные с трапповой формацией (Годлевский, Шумская, 1960; Золотухин и др., 1967; Золотухин, 1970; Рябов, 1975; Генкин и др., 1981; Степанов, Туровцев, 1988) или как продукты региональной гидротермальной деятельности (Горяинов, Аглонов, 1980). В статье описано одно из поздних и низкотемпературных образований 2 этапа – гидроксихлорид Fe^{2+} и Mn^{2+} – хиббингит, даны многочисленные электронно-зондовые анализы этого редкого минерала, приведены вероятные реакции его образования.

НОРИЛЬСКОЕ РУДНОЕ ПОЛЕ

Норильское рудное поле размещено в северо-западном углу дорифейской Восточно-Сибирской платформы, в области краевых дислокаций (Маслов, 1963; Люлько и др., 1987). Магматогенные Ag–Au–Pt–Pd–Co–Ni–Cu месторождения сопряжены с интрузивами норильского типа, одними из наиболее поздних производных грандиозной Сибирской трапповой формации (Годлевский, 1959; Маслов, 1963; Степанов, Туровцев, 1988). Норильские руды – продукты кристаллизации сульфидных расплавов – слагают залежи и жилы, вкрапленность в интрузивных породах и роговиках рамы интрузивов. Первичные руды сложены продуктами субсолидусных превращений высокотемпературных сульфидных твердых растворов – это пирротин, троилит, кубанит, пентландит, халькопирит, талнахит, моихукит, поторанит (Годлевский, 1959; Генкин и др., 1981; Степанов, Туровцев, 1988).

ПРОЯВЛЕНИЯ ЭПИГЕНЕТИЧЕСКОГО МЕТАМОРФИЗМА В НОРИЛЬСКОМ РУДНОМ ПОЛЕ

Участки Восточно-Сибирской платформы, покрытые толщей платобазальтов мощностью до 5 км и насыщенные интрузивами габбро-долеритов, испытали послетрапповое погружение. Низы трапповой формации и подтрапповые толщи были захвачены эпигенетичным метаморфизмом в условиях цеолитовой, затем – пренит-пумпеллитовой, далее – снова цеолитовой фаций. Фации метаморфизма определены по минеральным ассоциациям по аналогии с данными (Philpotts, Ague, 2009). Rb/Sr возраст процессов метаморфизма: первая дата – 232 млн лет, последняя – 122 млн лет; максимальные параметры метаморфизма – 2.5 кбар и 330 °С; эпигенетические образования моложе трапповой формации на 20–130 млн лет (Spiridonov et al., 2016).

В Норильском рудном поле эффузивные траппы, интрузивные траппы и сопряженные сульфидные Co–Ni–Cu руды метаморфизованы синхронно и однотипно (Спиридонов и др., 2000; Спиридонов, Гриценко, 2009; Spiridonov et al., 2016). В первичных сульфидных рудах вдоль трещин и зон дробления развиты пирит, Ni-содержащий пирит, магнетит и халькопирит (без структур распада), миллерит, валлериит, макинавит, низкие борнит и халькозин, гизингерит, хизлевудит, годлевскит, полидимит, гематит, игольчатый кубанит, сфалерит, вюртцит, галенит, кобальтпентландит, купропентландит, аргентопентландит, паркерит, точилинит, самородные серебро, мышьяк и висмут, сульфоарсениды, арсениды, сульфоантимониды и антимониды Fe–Ni–Co, клаусталит, касситерит (Годлевский, Шумская, 1960; Будько и др., 1966; Золотухин и др., 1967; Кулагов и др., 1967, 1969; Золотухин, 1970; Рябов, 1975; Горяинов, Аглонов, 1980; Генкин и др., 1981; Спиридонов, Гриценко, 2009; Спиридонов, 2010, 2019, 2021; Spiridonov et al., 2016). С ними ассоциируют ангидрит, кальцит, доломит, анкерит, хлорит, кварц, пренит, гидрогранаты, серпентины, брусит, ксонотлит, стильпномелан, пектолит, тоберморит, датолит, апофиллит, ильваит, бабингтонит, халцедон, цеолиты (ломонтит, стильбит и др.), окенит, тальк, минералы группы гидроталькита, барит, таумасит, хиббингит, айоваит, антраксолит, нефтяные битумы, парафины в виде вкрапленности, гнезд и жил.

Изотопный состав Pb галенита метаморфогенно-гидротермальных жил среди метаморфизованных норильских руд – коровый. Изотопный состав Pb первичных руд – существенно мантийный. Это свидетельствует о независимости от траппов источника вещества норильских метаморфогенно-гидротермальных жил (Спиридонов и др., 2010).

Эти образования возникли при воздействии умеренно- и малосоленых углекисло-хлоридных флюидов с изменчивыми fO_2 и щелочностью. Это растворы NaCl–MgCl₂ с соленостью от 15 до 0.4 мас. % экв. NaCl (две трети включений) и растворы NaCl–CaCl₂ ± ± NaHCO₃ с соленостью от 23 до 6.5 мас. % экв. NaCl (одна треть включений) с температурами от 270 °С, обычно от 250–216 до 140–120 °С, и давлениями от 1.2 до 0.3 кбар (Спиридонов, Гриценко, 2009).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Изучена коллекция руд глубоких горизонтов северо-восточного фланга Октябрьского месторождения. Электронные фотографии и химический анализ минералов выполнен с помощью аналитического комплекса с комбинированной системой микроанализа на базе СЭМ Jeol JSM-6480 LV в Лаборатории локальных методов исследований кафедры петрологии геологического факультета МГУ; аналитики – исследователи Н.Н. Коротаева и В.О. Япаскурт. В качестве эталонов использованы чистые металлы Ru, Os, Ir, Rh, Pt, Pd, Au, Ag, Bi, Sb, Cr, Ni, Co, Cu, Zn, пирит FeS₂ (S), алтаит PbTe (Pb, Te), котуннит PbCl₂ (Pb, Cl), синтетические InAs (As) и CdSe (Cd, Se). В тексте статьи и на рисунках единая сквозная нумерация химических анализов минералов.

СУЛЬФИДНЫЕ РУДЫ ГЛУБОКИХ ГОРИЗОНТОВ ОКТЯБРЬСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ С ХИББИНГИТОМ

Эти сплошные сульфидные Co–Ni–Cu руды слагают крупно-среднезернистые агрегаты путоранита с тонкими пластинчатыми ламеллями моихукита и пентландит, часто перекристаллизованные. Размер кристаллов путоранита и пентландита до 25 мм в поперечнике. Размер зерен перекристаллизованных сульфидов обычно менее 0.5 мм. Сульфидные агрегаты содержат включения силикатов, овальных и таблитчатых кристаллов магнетита длиной до 0.7 мм.

Первичные сульфидные руды глубоких горизонтов Октябрьского месторождения неравномерно тектонизированы и захвачены многостадийным низкоградным метаморфизмом. Широко распространены ранние околотрещинные и гнездовые зернистые агрегаты борнита и магнетита (± хлорит), замещающие путоранит, моихукит и отчасти пентландит. Ассоциация метаморфогенных борнита и магнетита широко развита в Норильском рудном поле (Spiridonov et al., 2016). Наибольший интерес представляют более поздние низкотемпературные образования, возникшие после дополнительных импульсов тектонизации (рис. 1). Это агрегаты хиббингита и сидерита с включениями беспримесного серебра, частично или полностью заместившие магнетит и прилегающие сульфиды Cu–Fe–Ni.

ХИББИНГИТ И МАРГАНЦОВИСТЫЙ ХИББИНГИТ

Хиббингит – хлорид-гидроксид двухвалентного железа – Fe₂²⁺(OH)₃Cl – редкий продукт выветривания железных метеоритов и древних изделий из железа (Buchwald, Koch, 1995). В последние годы был описан эндогенный хиббингит среди поздних низкотемпературных образований Pt–Pd руд Дулута в Миннесоте, США (Saini-Eidukat et al., 1994), затем и Норильска (Saini-Eidukat et al., 1998; Zubkova et al., 2019), а также среди скарновых Fe руд Коршуновского месторождения в Иркутской области (Saini-Eidukat et al., 1998). В метаморфизованных норильских рудах развит не только хиббин-

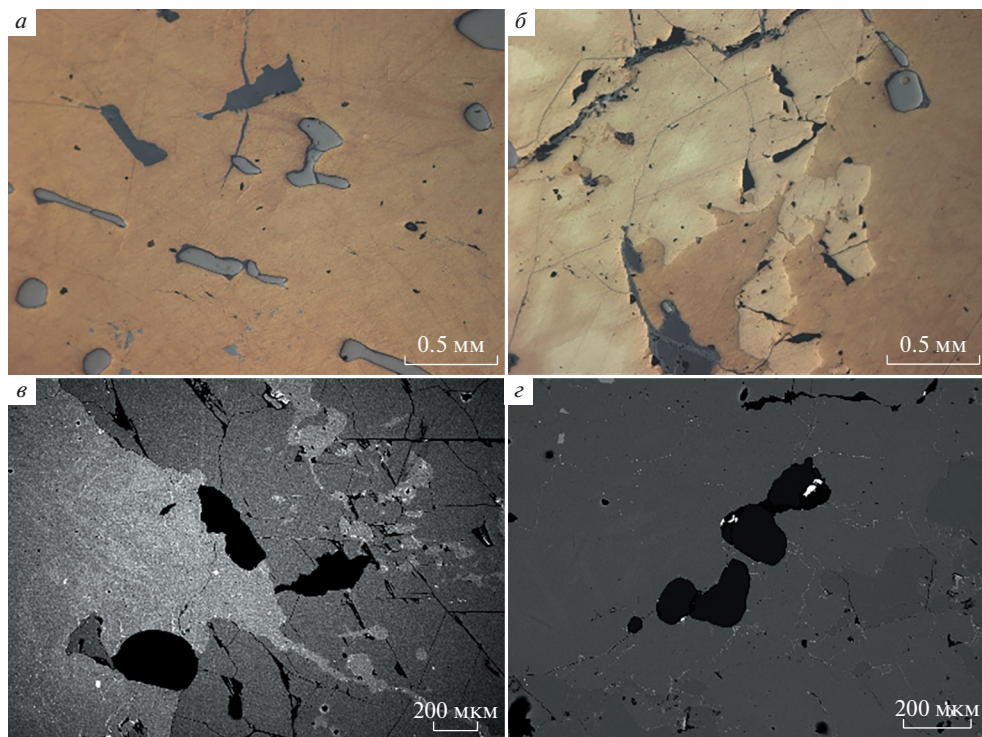


Рис. 1. Несколько тектонизированные и метаморфизованные руды с наложенным хиббингитом. *а.* Магнетит-пуроранитовые руды. Метасомы и микропрожилки хиббингита (темно-серый). *б.* Крупнокристаллические пентландит-пуроранитовые руды с магнетитом. Метасомы и прожилки хиббингита и сидерита (темно-серые) среди сульфидов и по контактам магнетита. *а* и *б* – в отраженном свете при 1 николе. *в.* Крупнокристаллические пуроранитовые руды с магнетитом. Овальной формы псевдоморфозы хиббингита по магнетиту. Прожилки хиббингита в сульфидлах. *г.* Перекристаллизованные пентландит-пуроранитовые руды. Овальной формы псевдоморфозы хиббингита (черный) по магнетиту, прожилки хиббингита в сульфидлах. Белое – самородное серебро. *в* и *г* – изображения в отраженных электронах.

Fig. 1. Marginally tectonized and metamorphosed ores with superimposed hibbingite.

гит, но и богатый марганцем хиббингит, член изоморфного ряда хиббингит–кемпит $\text{Mn}_2^{2+}(\text{OH})_3\text{Cl}$ (Saini-Eidukat et al., 1998).

В метаморфизованных сульфидных рудах глубоких горизонтов (глубже 1750 м) северо-восточного фланга Октябрьского месторождения хиббингит слагает частичные и полные псевдоморфозы по магнетиту, замещает минералы группы халькопирита, а чаще пентландит, нередко вдоль трещин его отдельности, слагает среди них прожилки (рис. 1, 2, 3). Вероятная причина широкого развития псевдоморфоз хиббингита по магнетиту в том, что магнетит – наиболее хрупкий минерал тектонизированных сульфидных руд. Хиббингит часто развит вдоль контактов магнетита с пуроранитом и пентландитом. Размеры агрегатов хиббингита не превышают 0.7×0.2 мм. Они образованы срастаниями пластинчатых кристаллов размерами от 5 до 40 мкм (рис. 3).

Состав изученного хиббингита заметно варьирует по соотношению изоморфных железа и марганца, содержание марганцовистого компонента – минала кемпита $\text{Mn}_2^{2+}(\text{OH})_3\text{Cl}$ колеблется от 2 до 38 мол. % (табл. 1–3, ан. 1–24). Наиболее распростра-

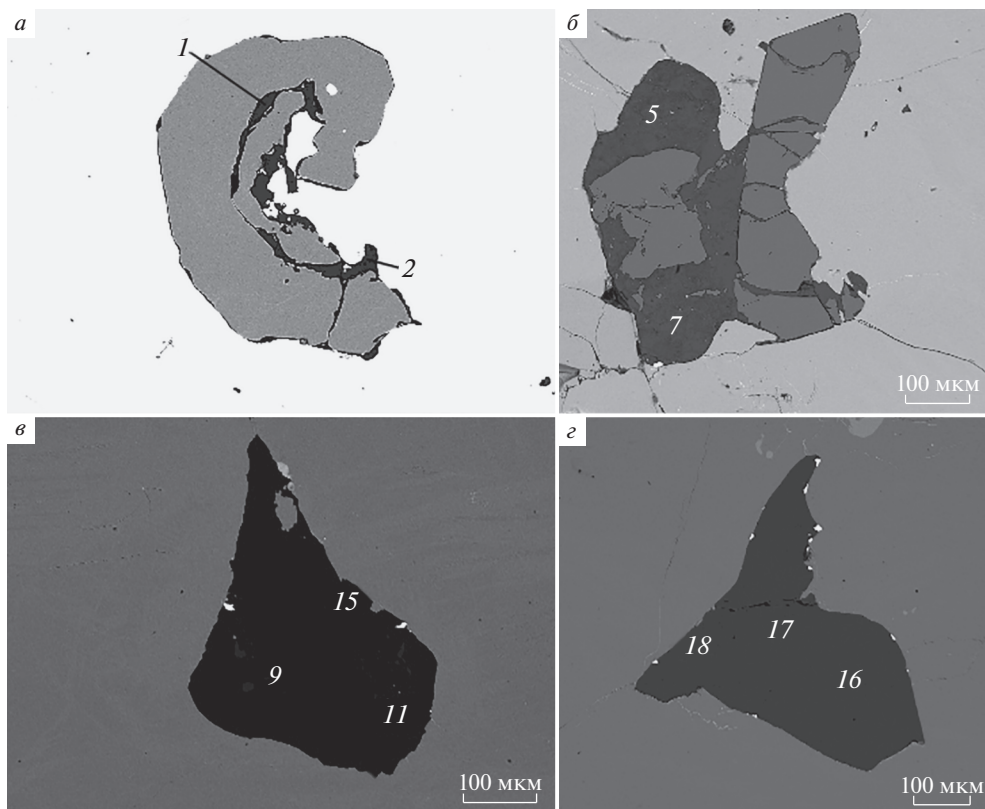


Рис. 2. *а.* Брекчированный магнетит (серый) вдоль трещин и на контактах с пупоранитом замещен хиббингитом (черный, ан. 1, 2). Ширина снимка 550 мкм. *б.* Брекчированные кристаллы магнетита (темно-серые) частично замещены хиббингитом (черные, ан. 5, 7). *в.* Псевдоморфоза хиббингита (черный, ан. 9, 11, 15) по магнетиту в матрице пупоранита. Белое – серебро. *г.* Псевдоморфоза хиббингита (черный, ан. 16, 17, 18) в матрице пентландита. Белое – самородное серебро. В отраженных электронах. Цифрами показаны места и номера анализов.

Fig. 2. *a.* Brecciated magnetite (gray) replaced by hibbingite (black, an. 1, 2) along fractures and on contacts with putoranite. Width of picture is 550 μm.

нен хиббингит, содержащий 7–13% минала кемпита (16 анализов из 24). Более марганцовистый хиббингит окружает обособления менее марганцовистой разновидности этого минерала. Характерная особенность данного хиббингита – наличие примесей Cu, Zn, Ni и Co, изоморфно замещающих Fe, и S, вероятно, изоморфно замещающей Cl. Примесь кобальта (до 0.5 мас. %) обнаружена почти во всех кристаллах хиббингита. Хиббингит, заместивший магнетит и пупоранит, содержит до 2.6 мас. % меди (ан. 2, 15, 23, рис. 2, *а, в*, рис. 3). Наличие меди в составе хиббингита неудивительно, поскольку с минералами ряда хиббингит–кемпит изоструктурен атакамит $\text{Cu}_2^{2+}(\text{OH})_3\text{Cl}$ (Zubkova et al., 2019). Содержание минала атакамита в изученном хиббингите достигает 4 мол. %. Хиббингит, заместивший магнетит и пентландит, содержит до 1.5 мас. % Ni (ан. 18, рис. 2, *г*). Отдельные образцы хиббингита содержат до 0.7 мас. % Zn (ан. 1, 2, 11). Цинком несколько обогащен хиббингит, бедный марганцем.

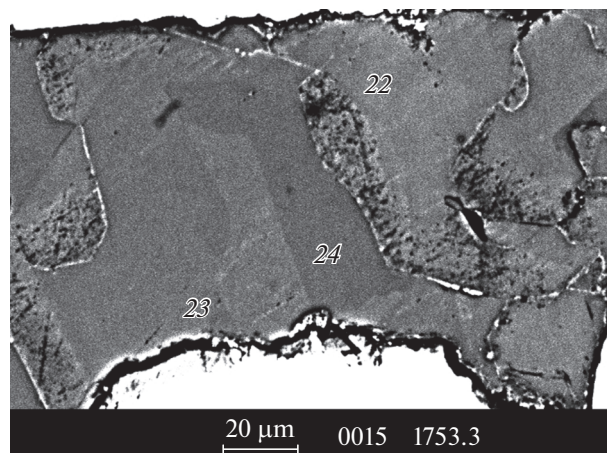


Рис. 3. Срастание пластинчатых кристаллов марганцовистого хиббингита (серый различных оттенков, ан. 22, 23, 24) – поликристаллическая псевдоморфоза по магнетиту в матрице пупоранита. Наиболее темная пластина – марганцовистый хиббингит (ан. 24). Черная кайма на контакте хиббингита и пупоранита – наложенный гизингерит. Изображение в отраженных электронах.

Fig. 3. Intergrowing lamellar-shaped crystals of manganic hibbingite.

Таблица 1. Химический состав (мас. %) хиббингита, бедного марганцем, из метаморфизованных сульфидных руд глубоких горизонтов Октябрьского месторождения

Table 1. Chemical composition (wt %) of Mn-poor hibbingite from metamorphosed sulfide ores at deep levels of the Oktyabrskoye deposit

Компонент	1	2	3	4	5	6	7	8
Fe	55.01	50.83	52.45	51.34	51.08	50.55	50.77	49.92
Mn	0.83	1.38	3.63	4.16	4.14	4.67	4.99	5.00
Cu	нпо	2.54	нпо	нпо	0.33	нпо	нпо	0.64
Zn	0.66	0.67	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо
Ni	нпо	0.29	нпо	нпо	нпо	0.30	нпо	0.59
Co	0.30	0.29	0.28	0.30	0.29	0.31	0.30	0.30
Cl	17.10	17.22	18.17	18.08	17.99	17.71	18.07	18.06
S	0.32	0.48	нпо	0.17	нпо	0.16	нпо	0.18
Сумма	74.22	73.70	74.54	74.05	73.53	73.70	74.13	74.10
Коэффициенты в формуле, рассчитанные на 2 атома								
Fe	1.96	1.82	1.85	1.82	1.82	1.81	1.80	1.77
Mn	0.03	0.05	0.13	0.15	0.15	0.17	0.18	0.18
Cu	–	0.08	–	–	0.01	–	–	0.02
Zn	0.02	0.02	–	–	–	–	–	–
Ni	–	0.01	–	–	–	0.01	–	–
Co	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Сумма	2.02	2.00	1.99	1.98	1.99	2.00	1.99	1.98
Cl	0.96	0.97	1.01	1.01	1.01	1.00	1.01	1.01
S	0.02	0.03	–	0.01	–	0.01	–	0.01
Mn [≠] , %	2	3	7	8	8	9	9	9

Примечание. нпо – ниже предела обнаружения. Mn[≠], % – содержание минала кемпита.

Таблица 2. Химический состав (мас. %) хиббингита, обогащенного марганцем, из метаморфизованных сульфидных руд глубоких горизонтов Октябрьского месторождения
Table 2. Chemical composition (wt %) of Mn-rich hibbingite from metamorphosed sulfide ores at deep levels of the Oktyabrskoye deposit

Компонент	9	10	11	12	13	14	15	16
Fe	50.24	49.71	50.46	49.95	49.67	49.66	47.43	50.19
Mn	5.25	5.22	5.30	5.52	5.80	6.08	6.35	6.73
Cu	нпо	нпо	0.32	нпо	0.31	нпо	2.55	нпо
Zn	нпо	0.33	0.66	0.34	нпо	нпо	нпо	нпо
Ni	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо
Co	0.30	0.29	нпо	0.28	0.30	0.30	0.29	0.30
Cl	17.99	17.73	17.81	17.82	17.98	17.81	17.45	17.03
S	нпо	0.16	0.17	нпо	нпо	нпо	0.16	0.31
Сумма	73.78	73.44	74.72	73.91	74.06	73.85	74.253	74.056
Коэффициенты в формуле, рассчитанные на 2 атома								
Fe	1.79	1.78	1.78	1.78	1.77	1.77	1.69	1.75
Mn	0.19	0.19	0.19	0.20	0.21	0.22	0.23	0.25
Cu	–	–	0.01	–	0.01	–	0.08	–
Zn	–	0.01	0.02	0.01	–	–	–	–
Ni	–	–	–	–	–	–	–	–
Co	0.01	0.01	–	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
сумма	1.99	1.99	2.00	2.00	2.00	2.00	2.01	2.01
Cl	1.01	1.00	0.99	1.00	1.01	1.00	0.98	0.98
S	–	0.01	0.01	–	–	–	0.01	0.02
Mn [≠] , %	10	10	10	10	11	11	12	13

Примечание. нпо – ниже предела обнаружения. Mn[≠], % – содержание минала кемпита.

СИДЕРИТ И МАРГАНЦОВИСТЫЙ СИДЕРИТ

Во многих псевдоморфозах по магнетиту и сульфидам Cu–Fe–Ni хиббингиту отсутствует сидерит. Относительно редко псевдоморфозы по магнетиту и сульфидам и прожилки среди них целиком слагают сидерит. Иногда это сростания сложнзональных кристаллов, в которых ядра содержащего мало примесей сидерита окружены марганцовистым сидеритом. Размер ромбоэдрических и сложной формы кристаллов сидерита не более 70 мкм. По большей части сидерит беден марганцем и содержит малые примеси Co и Cu (табл. 4, ан. 25–28). Обогащенный марганцем сидерит содержит до 4 мас. % CuO и малые примеси Ni и Zn (табл. 4, ан. 29–30). Магний в данном сидерите не обнаружен, содержание кальция – ничтожное.

БОЛЕЕ ПОЗДНЯЯ МЕТАМОРФОГЕННО-ГИДРОТЕРМАЛЬНАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ

Описанные выше образования местами дополнительно несколько брекчированы и в них развиты более поздние и низкотемпературные метаморфогенно-гидротермальные гизингерит, борнит и барит. Гизингерит $Fe_4^{3+}[(OH)_8Si_4O_{10}] \cdot 4H_2O$ нередко окружает и частично замещает агрегаты хиббингита (рис. 3) и/или сидерита. Местами руды

Таблица 3. Химический состав (мас. %) хиббингита, богатого марганцем, из метаморфизованных сульфидных руд глубоких горизонтов Октябрьского месторождения**Table 3.** Chemical composition (wt %) of manganooan hibbingite from metamorphozed sulfide ores at deep levels of the Oktyabrskoye deposit

Компонент	17	18	19	20	21	22	23	24
Fe	48.23	47.11	47.39	47.10	45.47	42.94	34.97	34.13
Mn	7.32	7.21	7.49	8.32	9.39	11.87	18.59	20.54
Cu	0.66	0.33	0.67	нпо	0.32	0.31	2.57	0.64
Zn	нпо	нпо	0.33	0.32	0.33	0.32	нпо	нпо
Ni	нпо	1.48	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо	0.59
Co	0.30	0.30	0.29	0.30	0.30	0.31	0.29	0.30
Cl	17.56	17.55	17.90	17.93	17.81	17.99	17.18	17.55
S	0.16	0.32	0.16	0.17	0.16	нпо	0.65	0.31
Сумма	74.11	74.30	73.63	74.14	73.78	73.74	74.25	74.06
Коэффициенты в формуле, рассчитанные на 2 атома								
Fe	1.71	1.67	1.68	1.67	1.62	1.53	1.24	1.21
Mn	0.26	0.26	0.27	0.30	0.34	0.43	0.67	0.74
Cu	0.02	0.01	0.02	—	0.01	0.01	0.08	0.02
Zn	—	—	0.01	0.01	0.01	0.01	—	—
Ni	—	0.05	—	—	—	—	—	0.02
Co	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Сумма	2.00	2.00	1.99	1.99	1.99	1.99	2.00	2.00
Cl	0.99	0.98	1.00	1.00	1.00	1.01	0.96	0.98
S	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	—	0.04	0.02
Mn [≠] , %	13	13	14	15	17	22	35	38

Примечание. нпо – ниже предела обнаружения. Mn[≠], % – содержание минала кемпита.

пронизаны множеством волосовидных криволинейных просечек борнита. Ассоциация гизингерита, борнита, барита возникла при повышенной fO_2 , чем отлична от предыдущей.

ИТОГИ ИССЛЕДОВАНИЯ

На глубоких горизонтах Октябрьского месторождения в тектонизированных и метаморфизованных сплошных пентландит-путоранитовых рудах с магнетитом развиты хиббингит и его марганцовистая разновидность $(Fe^{2+}, Mn^{2+})_2(OH)_3Cl$, а также сидерит, включая его марганцовистую разновидность $(Fe^{2+}, Mn^{2+})[CO_3]$, заместившие магнетит и тесно ассоциирующие с ними сульфиды. Хиббингит содержит от 2 до 38 мол. % марганцовистого компонента – минала кемпита $Mn_2^{2+}(OH)_3Cl$. Распространен хиббингит с 7–13% минала кемпита. Хиббингит, заместивший магнетит и путоранит, обогащен медью: он содержит до 2.6 мас. % Cu, т.е. до 4% минала атакамита $Cu_2^{2+}(OH)_3Cl$. Хиббингит, заместивший магнетит и пентландит, обогащен никелем (до 1.5 мас. % Ni). Хиббингит сопровождают сидерит и марганцовистый сидерит, самородное серебро и обогащенный кадмием сфалерит. Это низкотемпературные метаморфогенно-гидротермальные образования, которые возникли в условиях цеолитовой фации. Процесс замещения магнетита хиббингитом и сидеритом – это процесс восстановления, который, по-видимому, прошел в кислотной–углекислотной среде, возможно, при участии углеводородов или водорода. Вероятная реакция:

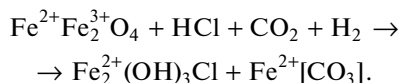


Таблица 4. Химический состав (мас. %) сидерита из метаморфизованных сульфидных руд глубоких горизонтов Октябрьского месторождения**Table 4.** Chemical composition (wt %) of siderite from metamorphosed sulfide ores at deep levels of the Otkryabskoye deposit

Компонент	25	26	27	28	29	30
FeO	64.38	61.26	61.16	61.20	57.36	42.80
MnO	0.24	0.30	0.37	0.49	1.33	13.70
CaO	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо	0.09
CoO	0.19	0.26	0.32	0.19	0.32	0.26
CuO	0.14	0.14	0.13	нпо	2.23	4.74
NiO	нпо	нпо	нпо	нпо	0.26	0.19
ZnO	нпо	нпо	нпо	нпо	0.21	нпо
Сумма	61.95	61.96	61.98	61.88	61.71	61.78
Коэффициенты в формуле, рассчитанные на 1 атом						
Fe	0.991	0.989	0.987	0.988	0.934	0.697
Mn	0.004	0.005	0.006	0.008	0.022	0.226
Ca	—	—	—	—	—	0.002
Co	0.003	0.004	0.005	0.003	0.005	0.004
Cu	0.002	0.002	0.002	—	0.032	0.068
Ni	—	—	—	—	0.004	0.003
Zn	—	—	—	—	0.003	—
Сумма	1	1	1	1	1	1

Примечание. Mg, Pb, Cd – не обнаружены.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-05-00490), с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Будько И.А., Изюитко В.М., Кулагов Э.А., Митенков Г.А. Макинавит и валлериит в рудах Норильска и Талнаха // Уч. Зап. НИИГА. Рег. Сер. **1966**. Вып. 5. С. 203–209.

Генкин А.Д., Дистлер В.В., Филимонова А.А., Евстигнеева Т.Л., Коваленкер В.А., Служеникин С.Ф., Лапутина И.П., Смирнов А.В., Гроховская Т.Л. Сульфидные медно-никелевые руды норильских месторождений. М.: Наука. **1981**. 234 с.

Годлевский М.Н. Траппы и рудоносные интрузии Норильского района. М.: Госгеолтехиздат, **1959**. 89 с.

Годлевский М.Н., Шумская Н.И. Халькопирит-миллеритовые руды месторождения Норильск I // Геол. рудн. месторождений. **1960**. № 6. С. 61–72.

Горяинов И.Н., Аглонов В.С. Региональная гидротермальная деятельность на северо-западе Сибирской платформы // Геология и геофизика. **1980**. № 7. С. 35–43.

Золотухин В.В. О низкотемпературных метасоматитах, связанных с процессами серпентинизации в норильских рудоносных трапповых интрузиях. В кн.: Геология и петрология интрузивных траппов Сибирской платформы. М.: Наука. **1970**. С. 179–186.

Золотухин В.В., Васильев Ю.Р., Смекалин А.Г., Бакуменко И.Т. Бабингтонит-пренит-пумпеллиитовая парагенетическая ассоциация в метасоматитах Норильска. В кн.: Мат. по генетич. и эксперимент. минералогии. Т. 5. Новосибирск: Наука. **1967**. С. 218–251.

Изюитко В.М. Технологическая минералогия и оценка руд. СПб.: Наука. **1997**. 582 с.

Кулагов Э.А., Евстигнеева Т.Л., Юшко-Захарова О.Е. Новый сульфид никеля – годлевскит // Геол. рудн. месторождений. **1969**. Т. II. № 3. С. 115–121.

Кулагов Э.А., Изюитко В.М., Митенков Г.А. Хизлевудит в сульфидных медно-никелевых рудах Талнахского месторождения // Докл. АН СССР. **1967**. Т. 176. С. 900–902.

Льюлю В.А., Амосов Ю.Н., Душаткин А.Б. Тектоника, рудоконтролирующие структуры и металлогеническое районирование Игарско-Норильского региона. В кн.: Металлогения Сибири. Т. 2. Новосибирск: Наука. **1987**. С. 143–149.

Маслов Г.Д. Тектоника Игарско-Норильского района и рудоконтролирующие структуры. В кн.: Тектоника Сибири. Т. 2. Новосибирск: Наука. 1963. С. 336–350.

Рябов В.В. Некоторые особенности минералогии метасоматитов из ореола Талнахской дифференцированной рудоносной интрузии (северо-запад Сибирской платформы). В кн.: Мат. по генетич. и эксперимент. минералогии. Т. 8. Новосибирск: Наука. 1975. С. 107–147.

Спиридонов Э.М. Рудно-магматические системы Норильского рудного поля // Геология и геофизика. 2010. С. 52–79.

Спиридонов Э.М. Генетическая модель месторождений Норильского рудного поля // Смирновский сборник-2019. М.: Макс Пресс. 2019. С. 41–113.

Спиридонов Э.М. Голотип высококита — метаморфогенно-гидротермальный высококит (Pd,Ni)S месторождения Норильск I // Вестн. МГУ. Геология. 2021. № 1 (в печати)

Спиридонов Э.М., Голубев В.Н., Гриценко Ю.Д. Изотопный состав свинца галенита, алтаита и интерметаллидов палладия сульфидных руд Норильского рудного поля // Геохимия. 2010. № 8. С. 1–10.

Спиридонов Э.М., Гриценко Ю.Д. Эпигенетический низкоградный метаморфизм и Co–Ni–Sb–As минерализация в Норильском рудном поле. М.: Научный мир. 2009. 218 с.

Спиридонов Э.М., Ладыгин В.М., Анастасенко Г.Ф., Кулагов Э.А., Люлько В.А., Степанов В.К. Метавулканы пренит-пумпеллиитовой и цеолитовой фаций трапповой формации Норильского района Сибирской платформы. М.: Изд. МГУ, 2000. 212 с.

Степанов В.К., Туровцев Д.М. Многофакторные модели медно-никелевых месторождений норильского типа // Тр. ЦНИГРИ. 1988. Вып. 223. С. 86–94.

Hibbingite and Its Manganoean Variety from Metamorphosed Pentlandite-Putoranite Ores at Deep Levels of the Oktyabrskoye Deposit, Norilsk Ore Field

E. M. Spiridonov^{a,*}, S. N. Belyakov^a, Yu. A. Ivanova^a, K. V. Egorov^a, N. N. Korotaeva^a, D. I. Naumov^a, and O. V. Yapaskurt^a

^aLomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

*e-mail: emstspiridon@gmail.com

Hibbingite and its manganoean variety, $(\text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+})_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, and siderite, including its manganoean variety, $(\text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+})[\text{CO}_3]$, replacing magnetite and associated sulphides, occur in tectonized and metamorphosed pentlandite-putoranite ores at deep levels of the Oktyabrskoye deposit belonging to the Norilsk ore field (Siberia). Hibbingite aggregates are formed by lamellar crystals. Hibbingite contains 2–38 mol. % of the kempite $\text{Mn}_2^{2+}(\text{OH})_3\text{Cl}$ component. Hibbingite with 7–13% of the kempite component is common. Hibbingite replacing magnetite and putoranite, is enriched in copper: up to 2.6 wt % Cu that corresponds to 4 mol. % of the atacamite $\text{Cu}_2^{2+}(\text{OH})_3\text{Cl}$ component. Hibbingite replacing magnetite and pentlandite contains up to 1.5 wt % Ni. In zonal siderite crystals cores are composed of low-impurity siderite, whereas rim is enriched in Mn (up to 23 mol. % of the rhodochrosite end member) and Cu (up to 4.5 wt % CuO). Pure native silver and cadmium-enriched sphalerite are associated with hibbingite and siderite. These are low-temperature metamorphogenic-hydrothermal mineralizations developed under the conditions of zeolite facies. The replacing of magnetite for hibbingite and siderite is a reduction process that apparently took place under acidic-carbon dioxide conditions with the participation of hydrocarbons or hydrogen. The probable reaction is:

$$\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4 + \text{HCl} + \text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Fe}_2^{2+}(\text{OH})_3\text{Cl} + \text{Fe}^{2+}[\text{CO}_3].$$

Keywords: metamorphogenic-hydrothermal hibbingite, manganoean hibbingite, Norilsk ore field

REFERENCES

Anthony J.W., Bideaux R.A., Bladh K.W., Nichols M.C. Handbook of Mineralogy, Volume V. Borates, Carbonates, Sulfates. Mineral Data Publishing, Tucson: AZ. 2003. 813 p.

Buchwald V.F., Koch C.B. Hibbingite, $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, a chlorine-rich corrosion product in meteorites and ancient iron objects. *Meteoritics*. 1995. Vol. 30. P. 493.

- Bud'ko I.A., Izoitko V.M., Kulagov E.A., Mitenkov G.A.* Makinavite and valleriite in Norilsk and Talnakh ores. *Proc. NIIGA. Reg. ser.* **1966**. Vol. 6. P. 203–209 (in Russian).
- Genkin A.D., Distler V.V., Filimonova A.A., Evstigneeva T.L., Kovalenker V.A., Sluzhenikin S.F., Laputina I.P., Smirnov A.V., Grokhovskaya T.L.* Sulphide copper-nickel ores of the Norilsk deposits. Moscow: Nauka, **1981**. 234 p. (in Russian).
- Godlevsky M.N.* Traps and ore-bearing intrusions of the Norilsk region. Moscow: Gosgeoltekhizdat, **1959**. 89 p. (in Russian).
- Godlevsky M.N., Shumskaya N.I.* Chalcopyrite-millerite ores of the Norilsk-I deposit. *Geol. Ore Deposits.* **1960**. N 6. P. 61–72 (in Russian).
- Goryainov I.N., Aplonov V.S.* Regional hydrothermal activity in the northwest of the Siberian platform. *Geol. Geophys.* **1980**. N 7. P. 35–43 (in Russian).
- Izoitko V.M.* Technological mineralogy and ore evaluation. Saint-Petersburg: Nauka, **1997**. 582 p. (in Russian).
- Junge M., Oberthür T., Melcher F.* Cryptic variation of chromite chemistry, platinum group element and platinum group mineral distribution in the UG-2 chromitite: an example from the Karee Mine, western Bushveld Complex, South Africa. *Econ. Geol.* **1993**. Vol. 88. P. 795–810.
- Kulagov E.A., Evstigneeva T.L., Yushko-Zakharova O.E.* A new nickel sulfide – godlevskite. *Geol. Ore Deposits.* **1969**. Vol. 11. N 3. P. 115–121 (in Russian).
- Kulagov E.A., Izoitko V.M., Mitenkov G.A.* Heazlewoodite in sulfide copper-nickel ores of the Talnakh deposit. *Dokl. USSR Acad. Sci.* **1967**. Vol. 176. P. 900–902 (in Russian).
- Lyulko V.A., Amosov Yu.N., Dushatkin A.B.* Tectonics, ore-controlling structures and metallogenic zoning of the Igarsko-Norilsk region. In: *Metallogeny of Siberia. Vol. 2.* Novosibirsk: Nauka, **1987**. P. 143–149 (in Russian).
- Maslov G.D.* Tectonics of the Igarsko-Norilsk region and ore-controlling structures. In: *Tectonics of Siberia. Vol. 2.* Novosibirsk: Nauka, **1963**. P. 336–350 (in Russian).
- Philpotts A.R., Ague J.J.* Principles of igneous and metamorphic petrology. Cambridge University Press, **2009**. 667 p.
- Ryabov V.V.* Some features of the mineralogy of metasomatites from the aureole of the Talnakh differentiated ore-bearing intrusion (northwest of the Siberian platform). In: *Mat. on genetic. and experiment. mineralogy.* Vol. 8. Novosibirsk: Nauka, **1975**. P. 107–147 (in Russian).
- Saini-Eidukat B., Kucha H., Keppler H.* Hibbingite, $\gamma\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, a new mineral from the Duluth Complex, Minnesota, with implications for the oxidation of Fe-bearing compounds and the transport of metals. *Amer. Miner.* **1994**. Vol. 79. P. 555–561.
- Sainti-Eidukat B., Rudashevsky N.S., Polozov A.G.* Evidence for hibbingite–kempite solid solution. *Miner. Mag.* **1998**. Vol. 62. P. 251–255.
- Spiridonov E.M.* Ore-magmatic systems of the Norilsk ore field. *Russian Geol. Geophys.* **2010**. P. 52–79.
- Spiridonov E.M.* Genetic model of deposits of the Norilsk ore field. In: *Smirnov collection-2019.* Moscow: Max Press, **2019**. P. 41–113 (in Russian).
- Spiridonov E.M.* Holotype of the vysotskite – metamorphogenic-hydrothermal vysotskite (Pd, Ni) S from the Norilsk-I deposit. *Moscow University Geol. Bull.* **2021**. N 1 (in press).
- Spiridonov E.M., Golubev V.N., Gritsenko Yu.D.* Lead isotopic composition of galena, altaite and palladium intermetallic compounds of sulfide ores of the Norilsk ore field. *Geochem. Int.* **2010**. Vol. 48. P. 815–824.
- Spiridonov E.M., Gritsenko Yu.D.* Epigenetic low-grade metamorphism and Co–Ni–Sb–As mineralization in the Norilsk ore field. Moscow: Naychny mir, **2009**. 218 p. (in Russian).
- Spiridonov E.M., Ladygin V.M., Anastasenko G.F., Kulagov E.A., Lyulko V.A., Stepanov V.K.* Metavolcanic rocks of the prehnite-pumpellyite and zeolite facies of the trap formation of the Norilsk region of the Siberian platform. Moscow: Moscow State University, **2000**. 212 p.
- Spiridonov E.M., Serova A.A., Kulikova I. M., Korotaeva N.N., Zhukov N.N.* Metamorphic-hydrothermal Ag–Pd–Pt mineralization in the Noril'sk sulfide ore deposit, Siberia. *Canad. Miner.* **2016**. Vol. 54. P. 429–452.
- Stepanov V.K., Turovtsev D.M.* Multivariate models of copper-nickel deposits of the Norilsk type. *Proc. TsNIGRI.* **1988**. Vol. 223. P. 86–94 (in Russian).
- Zolotukhin V.V.* About low-temperature metasomatites associated with serpentization processes in the Norilsk ore-bearing trap intrusions. In: *Geology and petrology of the intrusive traps of the Siberian Platform.* Moscow: Nauka, **1970**. P. 179–186 (in Russian).
- Zolotukhin V.V., Vasiliev Yu.R., Smekalin A.G., Bakumenko I.T.* Babingtonite-prenite-pumpellyite paragenetic association in the Norilsk metasomatites. In: *Mat. on genetic. and experiment. mineralogy.* Vol. 5. Novosibirsk: Nauka, **1967**. P. 218–251 (in Russian).
- Zubkova N.V., Pekov I.V., Sereda E.V., Yapaskurt V.O., Pushcharovsky D.Yu.* The crystal structure of hibbingite, orthorhombic $\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$. *Z. Krist.* **2019**. Bd. 254. S. 379–382.