

УДК 553.21/24

СОСУЩЕСТВУЮЩИЕ БУРНОНИТ-ЗЕЛИГМАНИТОВЫЙ И ТЕННАНТИТ-ТЕТРАЭДРИТОВЫЙ ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ НА ЗОЛОТОРУДНОМ МЕСТОРОЖДЕНИИ ДАРАСУН (ВОСТОЧНОЕ ЗАБАЙКАЛЬЕ, РОССИЯ): ОЦЕНКА ТЕМПЕРАТУР МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ

© 2019 г. Н. Г. Любимцева^{1,*}, Н. С. Бортников^{1,**}, С. Е. Борисовский^{1,***}

¹Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН
119017, Москва, Старомонетный пер., 35

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

**E-mail: bns@igem.ru

***E-mail: bor@igem.ru

Поступила в редакцию 15.01.2019 г.

После доработки 05.02.2019 г.

Принята к публикации 27.02.2019 г.

Изучены минеральные ассоциации, особенности сростаний, химический состав и распределение Sb и As в сосуществующих твердых растворах блеклой руды и бурнонит-зелигманита на золоторудном месторождении Дарасун. Впервые на Дарасунском месторождении с помощью РСМА выявлен почти полный твердый раствор между бурнонитом и зелигманитом с непрерывным изоморфизмом между Sb и As в интервале соотношений Sb/(Sb+As) от 0.21 до 1.00. Состав сосуществующей с бурнонитом блеклой руды широко варьирует: Sb/(Sb+As) 0.03–0.96 и Fe/(Fe+Zn) 0.36–0.87. В сосуществующих твердых растворах установлена взаимосвязанная эволюция состава от ранних сурьмянистых к поздним мышьяковистым. На основании распределения Sb и As между сосуществующими блеклой рудой и бурнонит-зелигманитом оценены температуры их совместного отложения и, как следствие, продуктивной стадии, в которой они тесно связаны с самородным золотом и теллуридами (90–335 °С).

Ключевые слова: месторождение Дарасун, блеклая руда, бурнонит-зелигманит, распределение Sb и As, бурнонит-зелигманит-блеклорудный геотермометр, условия образования, эволюция флюида.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0016-777061385-104>

ВВЕДЕНИЕ

Сосуществующие минералы-твердые растворы успешно используются для определения физико-химических параметров минералообразования, таких как температура, давление, активности (фугтивности) летучих (Перчук, 1970; Перчук, Рябчиков, 1976; Некрасов и др., 1976; Бортников и др., 1990; Bortnikov *et al.*, 1995; Bethke, Barton, 1971; Scott, Barnes, 1971). Сульфиды и сульфосоли значительно реже применяются для этих целей, чем силикаты, что обусловлено менее детальной экспериментальной и термодинамической изученностью сульфидных систем. В решении этого вопроса намечился значительный прогресс благодаря работам Р. Сэка и его учеников (Sack, Loucks, 1985; Sack *et al.*, 1987; O'Leary, Sack, 1987; Sack, Ebel, 1993; Sack, 1992, 2017) по определению термодинамических характеристик теннантит-тетраэдритового и бурнонит-зелигманитового твердых растворов.

Бурнонит-зелигманит и блеклая руда — это многокомпонентные природные твердые растворы, которые широко распространены во многих

типах месторождений и часто наблюдаются в парагенезисе с самородным золотом и теллуридами (Ciobanu *et al.*, 2005; Aropei *et al.*, 2016 и др.). Кроме того, блеклые руды имеют экономическую значимость, поскольку являются носителями Ag, реже — других микроэлементов: Hg, Bi, Te, Cd, Pb и Se (Johnson *et al.*, 1986; Sack, Ebel, 1993; Karup-Møller, Makovicky, 2003). Изучение их сростаний и химического состава важно, поскольку может быть использовано при изучении эволюции флюида, условий образования минералов и особенностей распределения металлов в рудах.

Бурнонитовый твердый раствор¹ — (Cu,Ag)Pb(Sb,As)(S,Se)₃ — относится к одноименной изосерии группы сульфосолей, в нем

¹ Здесь и далее по тексту “бурнонитовый твердый раствор” — CuPb(Sb,As)S₃ — будем называть “бурнонит-зелигманитом”. Минералами бурнонит (CuPbSbS₃) и зелигманит (CuPbAsS₃), которые относятся к крайним членам (Sb ↔ As)-ряда, будем называть соединения по преобладающему полуметаллу Sb или As соответственно.

выделяют крайние члены *бурнонит* CuPbSbS_3 , *зелигманит* CuPbAsS_3 и *соучекит* CuPbBi(S,Se)_3 , в которых проявлен изоморфизм полуметаллов (Moëlo *et al.*, 2008). Бурнонит является широко распространенным минералом, в то время как зелигманит встречается весьма редко.

Блеклая руда¹ – $(\text{Cu,Ag})_{10}(\text{Fe,Zn,Mn,Cd,Hg})_2(\text{Sb,As,Bi,Te})_4(\text{S,Se})_{13}$ – наиболее сложная изоморфная серия среди сульфосолей, из-за многокомпонентности и изо- и гетеровалентных замещений. Изоморфизм блеклой руды неоднократно описывался и был детально изучен (Сахарова, 1966₂; Charlat, Lèvy, 1974; Wu, Petersen, 1977; Мозгова, Цепин, 1983; Miller, Craig, 1983; Johnson *et al.*, 1986; Kharbish *et al.*, 2007; Kemkina, 2007; Catchpole *et al.*, 2012; Repstock, 2016; Любимцева и др., 2018₁; Спиридонов, 1985 и др.). Возможность широкого изоморфизма делает их генетически важными: композиционные вариации отражают пространственные и временные изменения химического состава флюидов в конкретном месторождении (Сахарова, 1966_{1,2}; Wu, Petersen, 1977; Hackbarth, Petersen, 1984; Спиридонов и др., 2008 и др.). В этой работе наиболее интересен распространенный и широко проявленный изоморфизм в позиции полуметаллов между Sb и As, т. е. между крайними членами – *тетраэдритом* $(\text{Cu}_{10}(\text{Fe,Zn})_2\text{Sb}_4\text{S}_{13})$ и *теннантитом* $(\text{Cu}_{10}(\text{Fe,Zn})_2\text{As}_4\text{S}_{13})$.

На месторождении Дарасун бурнонит и блеклые руды, их сростания, ассоциации и химический состав описывались неоднократно (Чжан Тау, 1960; Сахарова, 1966₂; Филимонова, 1967; Тимофеевский, 1972; Спиридонов и др., 2013; Любимцева и др., 2018_{1,2,3} и др.). В бурноните с помощью химического анализа было выявлено до 3.34 мас.% As (Сахарова, 1966₂). Блеклые руды образуют непрерывную изоморфную серию между теннантитом и тетраэдритом (Любимцева и др., 2018₁).

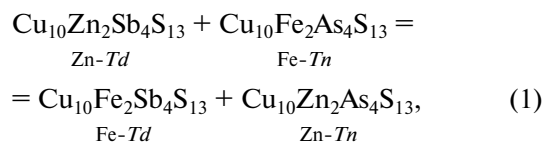
Интерес к этим минералам на месторождении Дарасун обусловлен тем, что они часто ассоциируют с главным промышленным минералом месторождения – самородным золотом, которое нередко встречается совместно с теллуридами Au и Ag (Сахарова, 1972₂; Тимофеевский, 1972; Спиридонов и др., 2010 и др.). Тесные сростания блеклых руд и бурнонита с самородным золотом привели к тому, что распространенность этих минералов-твердых растворов и концентрации золота в рудах с глубиной синхронно понижаются (Сахарова, 1966₂). Совместное нахождение и изменение состава создало хорошие предпосылки для обнаружения на месторождении сосуществующих бурнонит-зелигманитового и теннантит-тетраэдритового твердых растворов и оценки температур сокристаллизации этих минералов и ассоциирующих с ними самород-

ного золота и теллуридов благородных металлов, которые отложились в конце продуктивной стадии формирования месторождения.

БЛЕКЛУРУДНО-БУРНОНИТ-ЗЕЛИГМАНИТОВЫЙ ГЕОТЕРМОМЕТР

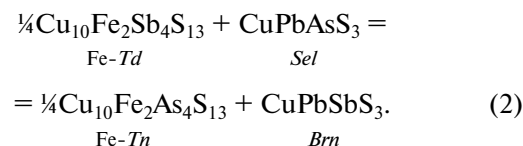
Блеклорудно-бурнонит-зелигманитовый геотермометр основан на зависимости распределения Sb и As между этими твердыми растворами от температуры (Sack, Ebel, 1993). Он откалиброван с использованием результатов экспериментального исследования распределения Sb и As между этими твердыми растворами при 400 °C в вакуумированных кварцевых ампулах в присутствии флюса NH_4Cl . В течение нескольких месяцев проводилось нагревание синтетических фаз $\text{CuPb}(\text{Sb}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_3$, где x равен 0.2, 0.4, 0.6 и 0.8, в различных сериях опытов отдельно с Fe-тетраэдритом, с Zn-теннантит-тетраэдритом и (Zn-Fe)-теннантитом, в которых соотношения $\text{As}/(\text{As} + \text{Sb})$ были равны соответственно 0.0, 0.65 и 1.0. Продукты опытов были проанализированы с помощью PCMA, что позволило выявить распределение Sb и As в сосуществующих твердых растворах. Авторами отмечено, что в продуктах опытов образовывались и другие, кроме бурнонит-зелигманита и теннантит-тетраэдрита, соединения, такие как халькостибит (CuSbS_2) , зиннерит $(\text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9)$, фаматинит-люционит $(\text{Cu}_3(\text{Sb-As})\text{S}_4)$, халькопирит и различные Pb-сульфосоли.

Экспериментальные результаты были использованы для оценки термодинамических параметров замещения Sb и As в бурнонит-зелигманите и теннантит-тетраэдрите. При обработке данных авторы исходили из того, что Zn и As во взаимном твердом растворе $\text{Cu}_{10}(\text{Fe,Zn})_2(\text{As,Sb})_4\text{S}_{13}$ являются несовместимыми компонентами. Эта несовместимость выражается в положительной энергии Гиббса ($\Delta\bar{G}^{\circ}_{23}$) для взаимной реакции:



равной 2.59 ± 0.14 ккал/моль (Raabe, Sack, 1984).

Распределение As и Sb представлено в виде реакции обмена As и Sb между сосуществующими блеклой рудой и бурнонит-зелигманитом:



Уравнение для условия обменного равновесия As и Sb между этими фазами записывается следующим образом:

¹ В тексте также использован синоним *твердого раствора блеклой руды* – “теннантит-тетраэдрит”.

$$0 = \left(\partial \bar{G}^{\text{Brm}} / \partial X_{\text{CuPbSbS}_3}^{\text{Brm}} \right) + 1/4 \left(\partial \bar{G}^{\text{Fhl}} / \partial X_{\text{Cu}_{10}\text{Fe}_2\text{As}_4\text{S}_{13}} \right)$$

или

$$K_D \equiv RT \ln \left[\left(X_{\text{Sb}}^{\text{Fhl}} * X_{\text{As}}^{\text{Brm}} \right) / \left(X_{\text{As}}^{\text{Fhl}} * X_{\text{Sb}}^{\text{Brm}} \right) \right] = \\ = \Delta \bar{G}_{\text{As(Sb)}-1}^{\circ} + 1/4 \left[\Delta \bar{G}_{23}^{\circ} (X_2) + W_{\text{AsSb}}^{\text{Fhl}} (1 - 2X_3) \right] - \\ - W_{\text{AsSb}}^{\text{Brm}} (1 - 2X_{\text{As}}^{\text{Brm}}), \quad (3)$$

где $\Delta \bar{G}_{\text{As(Sb)}-1}^{\circ}$ (-1.39 ± 0.10 ккал/моль) и $\Delta \bar{G}_{23}^{\circ}$ (2.59 ± 0.14 ккал/моль) – это стандартные энергии Гиббса для реакции (1);

$$X_2 \equiv \text{Zn}/(\text{Zn} + \text{Fe}) \quad \text{и} \quad X_3 \equiv \text{As}/(\text{As} + \text{Sb}) =$$

$$= X_{\text{As}}^{\text{Fhl}} / \left(X_{\text{As}}^{\text{Fhl}} + X_{\text{Sb}}^{\text{Brm}} \right) X_{\text{As}}^{\text{SM}} / \left(X_{\text{As}}^{\text{SM}} + X_{\text{Sb}}^{\text{SM}} \right) -$$

атомные соотношения в блеклой руде;

$$X_{\text{As}}^{\text{Brm}} = X_{\text{As}}^{\text{Brm}} / \left(X_{\text{As}}^{\text{Brm}} + X_{\text{Sb}}^{\text{Brm}} \right) -$$

это отношение As/(As+Sb) в бурнонит-зелигманите;

$W_{\text{AsSb}}^{\text{Brm}}$ (4.00 ± 0.80) и $W_{\text{AsSb}}^{\text{Fhl}}$ (0.66 ± 0.18) – это бинарные регулярные параметры раствора, описывающие отклонения вибрационной энергии Гиббса от линейной зависимости между крайними членами $\text{Cu}_{10}\text{Zn}_2(\text{As,Sb})_4\text{S}_{13}$ и $\text{Cu}_{10}\text{Fe}_2(\text{As,Sb})_4\text{S}_{13}$ в блеклой руде, и в бурнонит-зелигманите $\text{CuPb}(\text{As,Sb})\text{S}_3$ (Raabe, Sack, 1984; Sack, Loucks, 1985; O'Leary, Sack, 1987; Sack, 1992).

КРАТКАЯ ГЕОЛОГО-МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Дарасунское месторождение ($52^{\circ}22'$ с.ш. и $115^{\circ}30'$ в.д.) расположено в 260 км к северо-востоку от г. Чита в Восточном Забайкалье. Оно приурочено к блоку магматических пород палеозойского возраста и пересечению глубинных разломов северо-восточного и северо-западного простираний (Прокофьев и др., 2000 и ссылки там). Месторождение представлено серией (более 200) протяженных крутопадающих золоторудных кварц-сульфидных жил и минерализованными зонами дробления. Рудные тела располагаются внутри и вокруг субвулканического штока гранодиорит-порфиров, локализованного в метаморфизованных габброидах и гранитоидах, и окружены оторочками лиственитов и/или березитов.

Минеральный состав жил сложный, обнаружено более 100 минералов (Тимофеевский, 1972). Главный промышленный рудный минерал – самородное золото. Среди сульфидов в жилах преобладают: пирит, арсенопирит, халькопирит, сфалерит, галенит, пирротин; антимонит и висмутин встречаются реже. На месторождении широко распространены сульфосоли: блеклые руды, суль-

фоантимониты свинца, сульфовисмутиты свинца, теллуриды Pb, Bi, Ag, Au и сульфотеллуриды Bi. Кварц – преобладающий нерудный минерал. Карбонаты, турмалин, серицит и хлорит встречаются реже (Сахарова, 1968; Тимофеевский, 1972).

Минералообразование произошло в несколько последовательных стадий: *раннюю* (кварц-турмалиновая и пирит-арсенопиритовая ассоциации); *продуктивную* (галенит-сфалеритовая, сульфосоливая и сульфоантимонитовая ассоциации); *заключительную* (кварц-карбонатная ассоциация) (Ляхов, 1975; Сахарова, 1972; Тимофеевский, 1972). Основное количество самородного золота выделялось в конце продуктивной стадии и связано с сульфосолиной ассоциацией. Самородное золото находится в тесной ассоциации с сульфосолями (главным образом, блеклыми рудами и бурнонитом) и минералами Cu, Bi, Te, Ag (фиг. 1). Оно образует взаимные сростания с бурнонитом и блеклой рудой, может также содержаться в них в виде включений, реже замещать блеклую руду и бурнонит в сульфосоливых прожилках (Тимофеевский, 1972).

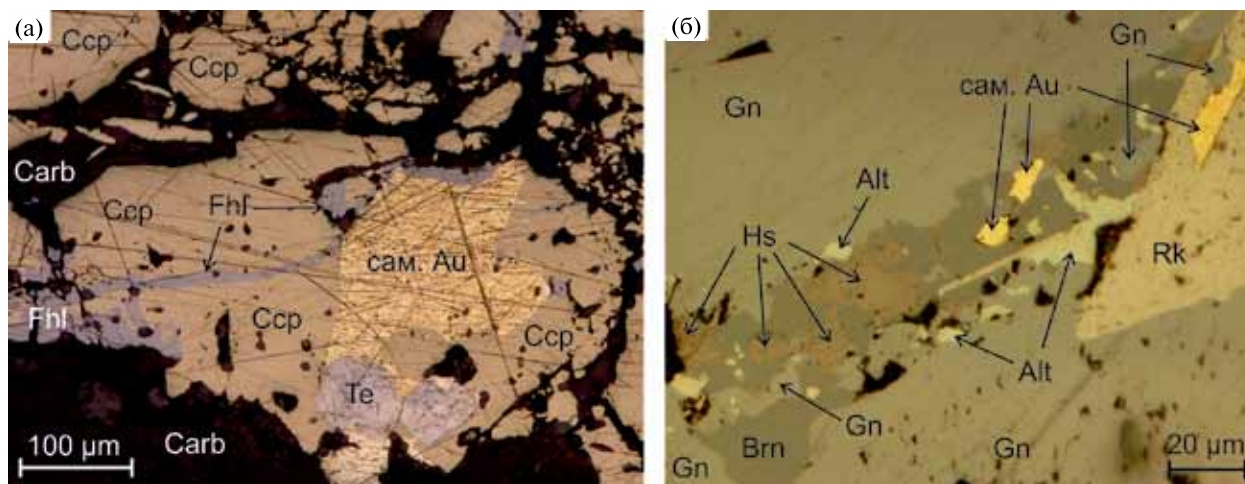
Условия нахождения и сростания бурнонит-зелигманита и теннантит-тетраэдрита

Сосуществующие бурнонит-зелигманит и теннантит-тетраэдрит были обнаружены в трех образцах из месторождения Дарасун, где наблюдались в различных минеральных ассоциациях: с арсенопиритом-I, -II и пиритом-I, -II (обр.17вд89), с арсенопиритом-I, -II и галенитом-III (обр.15вд89) и с галенитом-III, -IV, неоднородной блеклой рудой-IV \pm сфалеритом-I и пиритом-I (обр.36-01)¹. На основании структурных соотношений выделены две разновозрастные ассоциации минералов, содержащие сосуществующие бурнонит-зелигманит и теннантит-тетраэдрит.

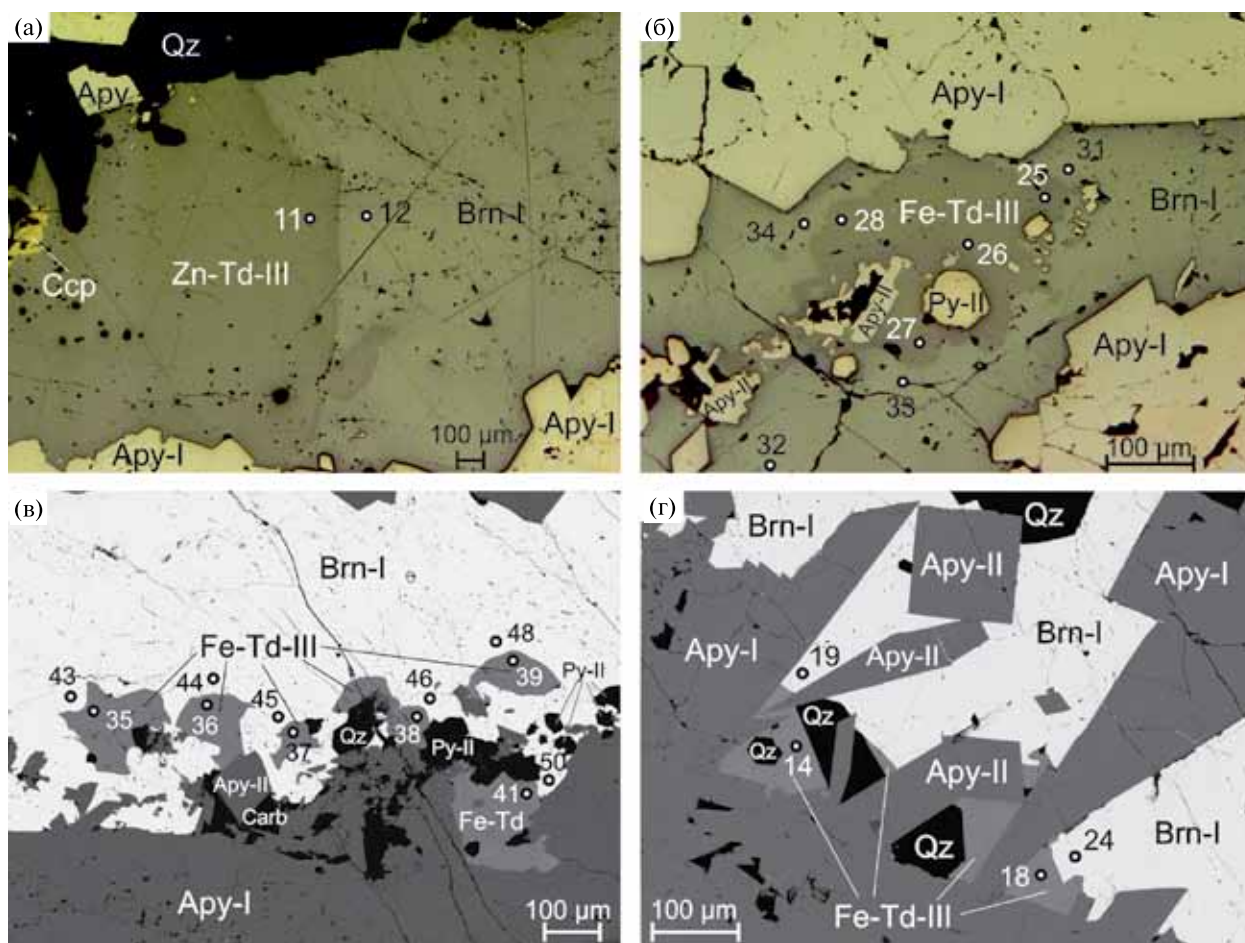
Ранняя ассоциация

Ранняя пара этих минералов слагает крупнозернистые (≥ 100 мкм) агрегаты и прожилки в интерстициях кварца и арсенопирита-I (фиг. 2а). Блеклая руда-III тяготеет к зальбандам бурнонитового прожилка, к контакту с арсенопиритом-I (фиг. 2в, г) или располагается в центральной части прожилка (фиг. 2б). Бурнонит-блеклорудные агрегаты часто содержат мелкие идиоморфные зерна и кристаллы арсенопирита-II и пирита-II. Границы между выделениями бурнонита-I и блеклой руды-III ровные и/или взаимные без признаков замещения, предполагающие одновременную кристаллизацию этих минералов в условиях равновесия.

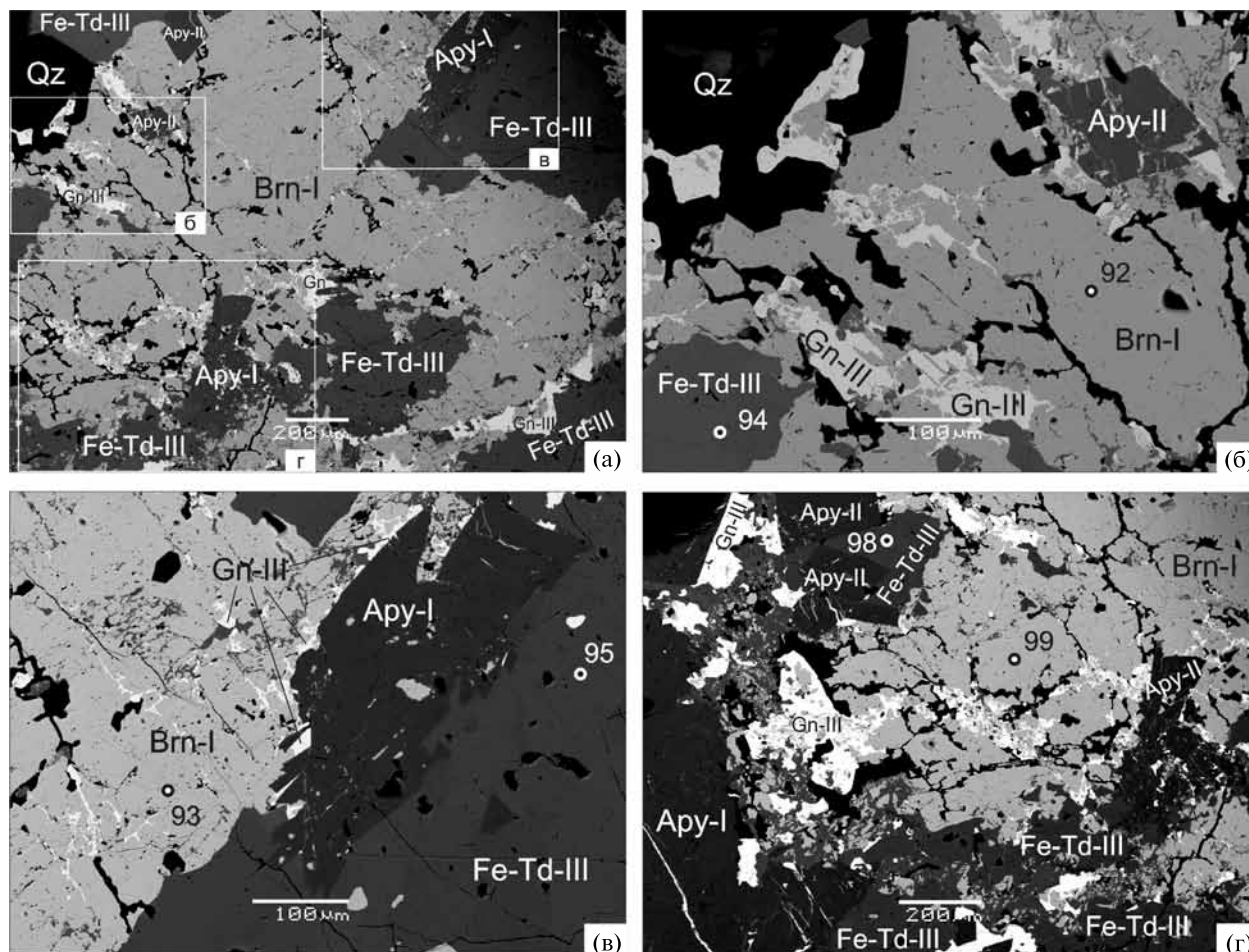
¹ Ранние генерации указанных минералов были выделены и описаны в работе (Любимцева и др., 2018₁)



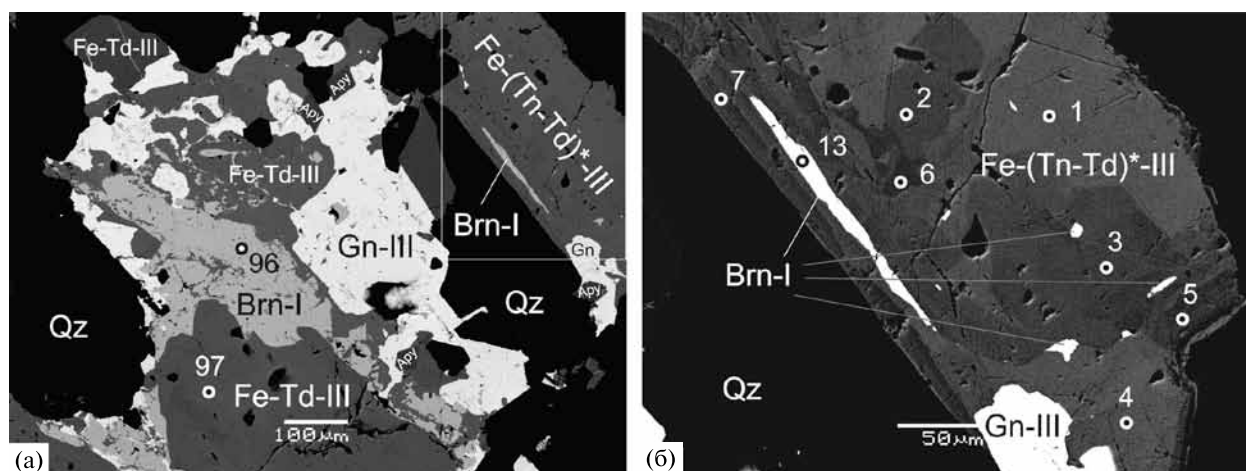
Фиг. 1. Срастания блеклой руды (Fhl) с самородным золотом (сам. Au), теллуридами (Te; тонкие прорастания Bi-Te-S-содержащих минералов) и халькопиритом (Ccp) (а) и прожилков бурнонита (Brn) с самородным золотом и теллуридами в галените (Gn) (б) в рудах месторождения Дарасун. Фотографии в отраженном свете. Обозначения минералов: Carb – карбонат, Rk – раклиджит ($PbBi_2Te_4$), Alt – алтаит ($PbTe$), Hs – гессит (Ag_2Te).



Фиг. 2. Блеклая руда-III (Zn-Td-III, Fe-Td-III) и бурнонит-I (Brn-I) выполняют интерстиции кварца (Qz) и арсенипирита-I (Apy-I) и содержат мелкие идиоморфные зерна арсенипирита-II (Apy-II) и пирита-II (Py-II). Фотографии: в отраженном свете (а, б) и в обратно-рассеянных электронах (ОРЭ) (в, г). Обр. 17вд89. Здесь и далее кружки с номерами обозначают анализы, которые приведены в табл. 1.



Фиг. 3. Галенит-бурнонит-блеклорудный агрегат с идиоморфным арсенопиритом I и II генераций (Ару-I и Ару-II), замещающийся указанными минералами (а). Бурнонит-I (Вrn-I) и блеклая руда-III (Fe-Td-III) образуют взаимные прорастания. Галенит-III (Gn-III) пронизывает весь агрегат сетью тонких прожилков. Обр. 15вд89. Увеличенные фрагменты фиг. 3а (б, в, г). Фотографии в ОРЭ.



Фиг. 4. Бурнонит-блеклорудно-галенитовый агрегат с мелкими идиоморфными кристаллами арсенопирита-II (Ару-II) в интерстициях кварца (Qz) (а). Тесные срастания бурнонита-I (Вrn-I) и блеклой руды-III (Fe-Td-III) со взаимными границами и мелкими включениями бурнонита-I в блеклой руде-III и блеклой руды-III в бурноните-I. Галенит-III (Gn-III) корродирует по периферии и замещает бурнонит-блеклорудный агрегат. Блеклая руда-III (Fe-(Tn-Td)*-III) проявляет пятнисто-неоднородное строение и содержит мелкие игольчатые включения бурнонита-I (Вrn-I) (б). Здесь и далее звездочкой (*) отмечена неоднородная Fhl. Обр. 15вд89. Фотографии в ОРЭ.

Таблица 1. Результаты РСМА и СЭМ-ЭДС анализов сосуществующих бурнонит-зелитманита и блеклой руды и температуры их сокристаллизации на месторождении Дарасун

№ пары	Фиг.	Минерал	№ ан.	Содержание, мас. %										Сумма	T, °C	Формула	Sb/(Sb+As)	Fe/(Zn+Fe)
				Ag	Cu	Zn	Fe	Pb	Sb	As	Bi	S						
1	2a	Zn-Td	11	—	37.97	3.24	3.67	—	25.03	3.23	—	25.03	98.17	—	$Cu_{0.95}Zn_{0.83}Fe_{1.09}(Sb_{3.42}As_{0.72})_{4.14}S_{13.00}$	0.83	0.43	
		Brn	12	—	12.54	—	46.38	23.73	—	18.63	—	18.63	101.28	—	$Pb_{1.12}Cu_{0.99}Sb_{0.98}S_{2.91}$	1.00	—	
2		Fe-Td	15	1.06	37.15	2.82	4.17	0.13	27.37	0.77	0.07	25.37	98.99	н/р	$(Cu_{9.74}Ag_{0.16})_{0.91}(Zn_{0.77}Fe_{1.24})_{1.96}(Sb_{3.75}As_{0.17})_{3.92}S_{13.19}$	0.96	0.63	
		Brn	8	—	13.46	—	—	42.99	22.65	0.63	—	19.93	99.78	—	$Pb_{1.01}Cu_{1.03}(Sb_{0.90}As_{0.04})_{0.94}S_{3.02}$	0.96	—	
3		Fe-Td	(51–54)	0.60	38.48	3.58	3.86	0.08	20.52	5.48	0.06	26.06	98.82	36	$(Cu_{9.80}Ag_{0.09})_{0.89}(Zn_{0.89}Fe_{1.12})_{2.00}(Sb_{2.73}As_{1.19})_{3.91}S_{13.16}$	0.70	0.56	
		Brn	(55–59)	—	13.34	—	0.08	43.30	22.87	0.73	—	19.92	100.34	—	$Pb_{1.01}Cu_{1.02}(Sb_{0.91}As_{0.05})_{0.96}S_{3.00}$	0.95	—	
4	26	Fe-Td	25	0.65	38.28	3.65	3.76	0.14	22.87	3.78	0.15	25.80	99.21	113	$(Cu_{9.83}Ag_{0.10})_{0.93}(Zn_{0.91}Fe_{1.10})_{2.01}(Sb_{3.06}As_{0.82})_{3.89}S_{13.13}$	0.79	0.55	
		Brn	31	—	13.30	—	0.06	42.85	22.64	0.89	—	19.86	99.63	—	$Pb_{1.00}Cu_{1.02}(Sb_{0.90}As_{0.06})_{0.96}S_{3.01}$	0.94	—	
5	2b	Fe-Td	41	0.60	38.13	4.03	3.57	0.10	24.14	2.95	0.15	25.65	99.41	234	$(Cu_{9.82}Ag_{0.09})_{0.91}(Zn_{1.01}Fe_{1.05})_{2.06}(Sb_{2.25}As_{0.64})_{3.89}S_{13.10}$	0.83	0.51	
		Brn	50	—	13.36	—	0.23	43.18	22.22	1.04	—	19.69	99.79	—	$Pb_{1.01}Cu_{1.02}(Sb_{0.89}As_{0.07})_{0.95}S_{2.99}$	0.93	—	
6	26	Fe-Td	26	0.63	38.56	3.62	3.60	0.13	23.52	3.39	0.08	25.88	99.44	188	$(Cu_{9.89}Ag_{0.10})_{0.99}(Zn_{0.90}Fe_{1.05})_{1.95}(Sb_{3.15}As_{0.74})_{3.89}S_{13.16}$	0.81	0.54	
		Brn	32	—	13.33	—	—	43.34	22.36	1.04	—	20.35	100.57	—	$Pb_{1.00}Cu_{1.00}(Sb_{0.88}As_{0.07})_{0.95}S_{3.04}$	0.93	—	
7		Zn-Td	78	0.69	38.19	3.90	3.30	0.08	23.03	3.42	0.09	25.80	98.58	144	$(Cu_{9.86}Ag_{0.10})_{0.97}(Zn_{0.98}Fe_{0.97})_{1.95}(Sb_{3.10}As_{0.75})_{3.85}S_{13.21}$	0.81	0.50	
		Brn	91	—	13.68	0.12	0.08	43.44	22.33	0.96	—	19.98	100.74	—	$Pb_{1.01}Cu_{1.03}(Sb_{0.88}As_{0.06})_{0.94}S_{2.99}$	0.93	—	
8		Fe-Td	39	0.58	38.42	3.32	3.91	0.06	23.17	3.57	0.15	25.91	99.12	203	$(Cu_{9.86}Ag_{0.09})_{0.95}(Zn_{0.83}Fe_{1.14})_{1.97}(Sb_{3.10}As_{0.78})_{3.88}S_{13.18}$	0.80	0.58	
		Brn	48	—	13.56	0.09	0.07	43.56	22.26	1.09	—	20.06	100.73	—	$Pb_{1.01}Cu_{1.02}(Sb_{0.88}As_{0.07})_{0.95}S_{3.00}$	0.93	—	
9		Fe-Td	36	0.67	38.57	3.27	3.89	0.14	23.26	3.72	0.10	25.97	99.65	182	$(Cu_{9.86}Ag_{0.10})_{0.96}(Zn_{0.81}Fe_{1.13})_{1.94}(Sb_{3.10}As_{0.81})_{3.91}S_{13.16}$	0.79	0.58	
		Brn	44	—	13.39	0.09	—	43.77	22.13	1.05	—	19.82	100.30	—	$Pb_{1.02}Cu_{1.02}(Sb_{0.88}As_{0.07})_{0.95}S_{3.00}$	0.93	—	
10	2b	Fe-Td	37	0.64	38.13	3.37	3.84	0.07	23.10	3.79	0.06	25.90	99.00	154	$(Cu_{9.89}Ag_{0.10})_{0.89}(Zn_{0.84}Fe_{1.12})_{1.97}(Sb_{3.10}As_{0.83})_{3.93}S_{13.19}$	0.79	0.57	
		Brn	45	—	13.53	0.07	—	43.08	22.15	0.99	—	19.78	99.72	—	$Pb_{1.01}Cu_{1.03}(Sb_{0.88}As_{0.06})_{0.95}S_{3.00}$	0.93	—	
11		Fe-Td	35	0.66	38.76	3.17	4.18	0.11	22.84	3.97	0.10	25.84	99.81	143	$(Cu_{9.89}Ag_{0.10})_{0.99}(Zn_{0.78}Fe_{1.21})_{2.00}(Sb_{2.04}As_{0.86})_{3.90}S_{13.07}$	0.78	0.61	
		Brn	43	—	13.69	0.13	—	43.62	22.59	0.98	—	19.96	101.15	—	$Pb_{1.01}Cu_{1.03}(Sb_{0.89}As_{0.06})_{0.95}S_{2.99}$	0.93	—	
12		Zn-Td	29	0.39	38.87	4.48	2.98	0.13	21.52	5.04	0.06	25.87	99.54	88	$(Cu_{9.91}Ag_{0.06})_{0.96}(Zn_{1.11}Fe_{0.86})_{1.97}(Sb_{2.86}As_{1.09})_{3.95}S_{13.06}$	0.72	0.44	
		Brn	30	—	13.66	—	0.08	42.73	22.15	1.06	—	19.94	99.67	—	$Pb_{1.00}Cu_{1.04}(Sb_{0.88}As_{0.07})_{0.95}S_{3.01}$	0.93	—	
13	26	Fe-Td	27	0.59	39.30	3.45	4.04	—	20.93	5.33	0.10	26.12	99.88	97	$(Cu_{9.92}Ag_{0.09})_{1.00}(Zn_{0.85}Fe_{1.16})_{2.01}(Sb_{2.76}As_{1.14})_{3.90}S_{13.07}$	0.71	0.58	
		Brn	33	—	13.60	—	0.11	43.34	22.04	0.99	—	19.87	100.00	—	$Pb_{1.01}Cu_{1.04}(Sb_{0.88}As_{0.06})_{0.94}S_{3.00}$	0.93	—	
14	2r	Fe-Td	17	0.53	39.22	3.46	3.86	0.08	20.55	5.36	—	26.38	99.48	98	$(Cu_{9.90}Ag_{0.08})_{0.98}(Zn_{0.85}Fe_{1.11})_{1.96}(Sb_{2.71}As_{1.15})_{3.86}S_{13.20}$	0.70	0.57	
		Brn	22	—	13.63	0.08	0.51	42.89	22.81	1.06	—	19.91	100.98	—	$Pb_{0.99}Cu_{1.03}(Sb_{0.90}As_{0.07})_{0.96}S_{2.97}$	0.93	—	
15		Fe-Td	14	0.64	38.80	3.68	3.85	0.13	23.70	3.30	—	25.99	100.15	289	$(Cu_{9.89}Ag_{0.10})_{0.98}(Zn_{0.91}Fe_{1.12})_{2.03}(Sb_{3.15}As_{0.71})_{3.86}S_{13.12}$	0.82	0.55	
		Brn	19	—	13.34	—	0.30	43.28	22.08	1.24	—	20.30	100.63	—	$Pb_{1.00}Cu_{1.00}(Sb_{0.87}As_{0.08})_{0.94}S_{3.02}$	0.92	—	
16		Fe-Td	40	0.62	38.98	3.23	3.89	0.07	23.05	3.88	0.13	25.92	99.76	209	$(Cu_{9.95}Ag_{0.09})_{1.00}(Zn_{0.80}Fe_{1.13})_{1.93}(Sb_{3.07}As_{0.84})_{3.91}S_{13.11}$	0.79	0.59	
		Brn	49	—	13.80	—	0.05	43.64	21.96	1.17	—	19.95	100.57	—	$Pb_{1.01}Cu_{1.04}(Sb_{0.87}As_{0.07})_{0.94}S_{2.99}$	0.92	—	
17	2b	Fe-Td	38	0.58	38.42	3.57	3.84	0.11	22.98	3.89	0.08	25.40	98.92	192	$(Cu_{9.92}Ag_{0.09})_{1.00}(Zn_{0.90}Fe_{1.13})_{2.02}(Sb_{3.10}As_{0.85})_{3.95}S_{13.00}$	0.78	0.56	
		Brn	46	—	13.40	—	—	42.84	22.49	1.17	—	19.72	99.79	—	$Pb_{1.00}Cu_{1.02}(Sb_{0.90}As_{0.08})_{0.97}S_{2.99}$	0.92	—	

Таблица 1. Продолжение

№ пары	Фиг.	Минерал	№ ан.	Содержание, мас.%										Сумма	T, °C	Формула	Sb/(Sb+As)	Fe/(Zn+Fe)
				Ag	Cu	Zn	Fe	Pb	Sb	As	Bi	S						
18		Fe-Td	77	0.70	37.93	3.92	3.55	—	23.02	3.45	0.10	26.07	98.77	336	(Cu _{9,75} Ag _{0,11}) _{9,85} (Zn _{0,98} Fe _{1,04}) _{2,02} (Sb _{3,09} As _{0,75}) _{3,84} S _{13,28}	0.80	0.51	
		Brn	90	—	13.53	0.08	0.28	44.63	21.27	1.40	—	20.40	101.63		Pb _{1,02} Cu _{1,01} (Sb _{0,83} As _{0,09}) _{0,92} S _{3,02}	0.90		
19		Fe-Td	61	0.57	38.08	3.59	3.62	0.11	20.53	5.57	0.15	25.89	98.25	185	(Cu _{9,78} Ag _{0,09}) _{9,86} (Zn _{0,90} Fe _{1,06}) _{1,95} (Sb _{2,75} As _{1,21}) _{3,97} S _{13,17}	0.69	0.54	
		Brn	79	—	13.82	—	—	43.82	21.57	1.52	—	19.99	100.87		Pb _{1,01} Cu _{1,04} (Sb _{0,85} As _{0,10}) _{0,95} S _{2,99}	0.90		
20	2г	Fe-Td	18	0.66	38.63	3.59	4.19	0.09	21.55	4.54	—	26.53	99.86	275	(Cu _{9,74} Ag _{0,10}) _{9,84} (Zn _{0,88} Fe _{1,20}) _{2,08} (Sb _{2,84} As _{0,97}) _{3,81} S _{13,26}	0.74	0.58	
		Brn	24	—	13.53	0.07	0.13	44.29	21.46	1.58	—	20.18	101.23		Pb _{1,02} Cu _{1,02} (Sb _{0,84} As _{0,10}) _{0,94} S _{3,01}	0.89		
21		Fe-Td	74	0.53	38.21	3.60	3.75	—	20.67	5.48	0.11	25.94	98.36	223	(Cu _{9,79} Ag _{0,08}) _{9,87} (Zn _{0,90} Fe _{1,09}) _{1,99} (Sb _{2,76} As _{1,19}) _{3,95} S _{13,17}	0.70	0.55	
		Brn	89	—	13.52	0.07	0.10	43.33	21.59	1.67	—	20.00	100.35		Pb _{1,00} Cu _{1,02} (Sb _{0,85} As _{0,11}) _{0,96} S _{3,00}	0.89		
22		Fe-Td	69	0.48	38.73	3.60	3.75	0.14	19.88	5.97	0.06	26.01	98.64	196	(Cu _{9,86} Ag _{0,07}) _{9,94} (Zn _{0,89} Fe _{1,09}) _{1,98} (Sb _{2,64} As _{1,29}) _{3,93} S _{13,13}	0.67	0.55	
		Brn	87	—	13.84	0.11	0.23	43.63	21.86	1.69	—	19.68	101.22		Pb _{1,01} Cu _{1,04} (Sb _{0,86} As _{0,11}) _{0,97} S _{2,94}	0.89		
23		Zn-Td	62	0.68	38.12	3.77	3.21	0.15	23.52	3.25	0.08	25.61	98.46	647	(Cu _{9,84} Ag _{0,10}) _{10,00} (Zn _{0,95} Fe _{1,05}) _{1,90} (Sb _{3,19} As _{0,72}) _{3,90} S _{13,17}	0.82	0.50	
		Brn	81	—	13.72	—	—	43.82	21.40	1.77	—	20.12	100.91		Pb _{1,01} Cu _{1,03} (Sb _{0,84} As _{0,11}) _{0,95} S _{3,00}	0.88		
24		Fe-Td	76	0.64	37.91	3.88	3.42	0.10	23.18	3.40	—	25.80	98.43	567	(Cu _{9,80} Ag _{0,10}) _{9,90} (Zn _{0,98} Fe _{1,01}) _{1,98} (Sb _{3,13} As _{0,75}) _{3,87} S _{13,22}	0.81	0.51	
		Brn	88	—	13.54	—	—	43.79	21.13	1.74	—	20.10	100.37		Pb _{1,02} Cu _{1,02} (Sb _{0,83} As _{0,11}) _{0,95} S _{3,01}	0.88		
25		Fe-Td	63	0.42	39.16	3.37	3.88	0.13	17.73	7.39	0.08	26.19	98.33	181	(Cu _{9,91} Ag _{0,06}) _{9,97} (Zn _{0,83} Fe _{1,12}) _{1,94} (Sb _{2,34} As _{1,59}) _{3,93} S _{13,14}	0.60	0.57	
		Brn	82	—	13.84	0.07	0.05	43.86	21.26	1.84	—	20.14	101.15		Pb _{1,01} Cu _{1,04} (Sb _{0,83} As _{0,12}) _{0,95} S _{2,99}	0.88		
26	26	Fe-Td	28	0.60	38.48	3.62	3.61	—	23.40	3.57	0.06	25.81	99.26	664	(Cu _{9,88} Ag _{0,09}) _{9,97} (Zn _{0,90} Fe _{1,05}) _{1,96} (Sb _{3,14} As _{0,78}) _{3,91} S _{13,14}	0.80	0.54	
		Brn	34	—	13.77	0.10	0.06	44.42	20.80	1.88	—	20.37	101.47		Pb _{1,02} Cu _{1,03} (Sb _{0,81} As _{0,12}) _{0,93} S _{3,01}	0.87		
27		Fe-Td	9	0.66	39.01	2.93	4.33	0.09	20.02	5.80	0.07	26.42	99.34	303	(Cu _{9,84} Ag _{0,10}) _{9,94} (Zn _{0,72} Fe _{1,24}) _{1,96} (Sb _{2,64} As _{1,24}) _{3,88} S _{13,21}	0.68	0.63	
		Brn	10	—	13.81	0.07	0.06	44.29	21.26	2.02	—	20.21	101.78		Pb _{1,01} Cu _{1,03} (Sb _{0,83} As _{0,13}) _{0,96} S _{2,99}	0.87		
28		Fe-Td	64	0.50	39.19	3.36	4.09	0.11	18.85	7.12	—	26.06	99.47	253	(Cu _{9,87} Ag _{0,07}) _{9,95} (Zn _{0,82} Fe _{1,17}) _{1,99} (Sb _{2,48} As _{1,52}) _{4,00} S _{13,01}	0.62	0.59	
		Brn	84	—	13.94	0.13	0.06	43.27	20.96	2.17	—	19.98	100.56		Pb _{1,00} Cu _{1,05} (Sb _{0,82} As _{0,14}) _{0,96} S _{2,98}	0.86		
29		Fe-Td	65	0.58	38.38	3.94	3.51	0.10	22.90	3.83	—	25.65	99.05	893	(Cu _{9,88} Ag _{0,09}) _{9,96} (Zn _{0,99} Fe _{1,03}) _{2,01} (Sb _{3,08} As _{0,84}) _{3,91} S _{13,08}	0.79	0.51	
		Brn	85	—	13.73	—	0.07	43.46	20.42	2.26	—	20.18	100.23		Pb _{1,00} Cu _{1,03} (Sb _{0,80} As _{0,14}) _{0,95} S _{3,01}	0.85		
30		Fe-Td	4	0.82	38.75	0.96	5.64	—	23.83	3.84	—	24.7	98.54	615	(Cu _{10,10} Ag _{0,13}) _{10,23} (Zn _{0,24} Fe _{1,67}) _{1,92} (Sb _{3,24} As _{0,85}) _{4,09} S _{12,76}	0.79	0.87	
		Fe-Td	1	—	39.53	3.85	3.41	—	23.28	4.76	—	25.21	100.04	307	Cu _{10,12} (Zn _{0,98} Fe _{0,99}) _{1,95} (Sb _{3,11} As _{1,03}) _{4,14} S _{12,79}	0.75	0.51	
32		Fe-Td	3	—	40.23	3.85	4.03	—	19.35	7.09	—	25.84	100.39	175	Cu _{10,07} (Zn _{0,94} Fe _{1,15}) _{2,08} (Sb _{2,53} As _{1,30}) _{4,03} S _{12,82}	0.63	0.55	
		Fe-Td	2	—	40.4	3.49	4.1	—	19.62	7.52	—	26.18	101.31	175	Cu _{10,02} (Zn _{0,84} Fe _{1,16}) _{2,00} (Sb _{2,54} As _{1,58}) _{4,12} S _{12,87}	0.62	0.58	
34	46	Fe-Td	7	—	38.97	2.72	4.94	—	17.97	8.72	—	27.27	100.59	167	Cu _{9,57} (Zn _{0,63} Fe _{1,38}) _{2,03} (Sb _{2,30} As _{1,82}) _{4,12} S _{13,28}	0.56	0.68	
		Fe-Tn	5	—	42.06	2.17	4.96	—	14.81	9.8	—	26.1	99.90	146	Cu _{10,37} (Zn _{0,52} Fe _{1,39}) _{1,91} (Sb _{1,91} As _{2,05}) _{3,96} S _{12,76}	0.48	0.73	
36		Fe-Tn	6	—	39.95	3.33	4.58	—	15.16	10.6	—	26.35	99.97	125	Cu _{9,86} (Zn _{0,80} Fe _{1,29}) _{2,08} (Sb _{1,95} As _{2,22}) _{4,17} S _{12,89}	0.47	0.62	
		Brn	13	—	14.3	—	—	40.71	22.31	1.79	—	18.97	98.08		Pb _{0,97} Cu _{1,11} (Sb _{0,90} As _{0,12}) _{1,02} S _{2,91}	0.88		

Таблица 1. Продолжение

№ пары	Фиг.	Минерал	№ ан.	Содержание, мас. %										Сумма	T, °C	Формула	Sb/(Sb+As)	Fe/(Zn+Fe)
				Ag	Cu	Zn	Fe	Pb	Sb	As	Bi	S						
37	4а	Fe-Td	97	—	40.14	3.6	3.91	—	19.63	7.17	—	25.85	100.30	248	Cu _{1,007} (Zn _{0,88} Fe _{1,12}) _{1,99} (Sb _{2,57} As _{1,52}) _{4,09} S _{12,85}	0.63	0.56	
		Brn	96	—	13.33	—	42.23	22.58	2.3	—	19.22	99.66						
38	3б	Fe-Td	94	—	39.82	3.43	3.84	—	17.68	8.77	—	25.96	99.50	370	Cu _{0,99} (Zn _{0,84} Fe _{1,10}) _{1,95} (Sb _{2,31} As _{1,87}) _{4,18} S _{12,90}	0.55	0.57	
		Brn	92	—	13.34	—	42.26	20.71	3.49	—	20.30	100.10						
39	3г	Fe-Td	98	—	39.05	3.84	3.51	—	21.75	6.18	—	26.06	100.39	н/р	Cu _{0,85} (Zn _{0,94} Fe _{1,01}) _{1,95} (Sb _{2,86} As _{1,32}) _{4,18} S _{13,02}	0.68	0.52	
		Brn	99	—	13.33	—	43.07	19.5	3.68	—	20.11	99.69						
40	3в	Fe-Td	95	—	39.97	3.68	3.76	—	19.11	8.48	—	25.93	100.93	449	Cu _{0,96} (Zn _{0,89} Fe _{1,07}) _{1,96} (Sb _{2,49} As _{1,79}) _{4,28} S _{12,81}	0.58	0.54	
		Brn	93	—	14.04	—	41.08	19.55	3.52	—	20.81	99.00						
41	5а	Zn-Td-I	(60–67)	0.95	38.55	4.77	2.91	0.08	19.63	5.96	0.76	26.67	100.40	176	(Cu _{0,68} Ag _{0,14}) _{0,82} (Zn _{1,16} Fe _{0,83}) _{1,99} (Sb _{2,57} As _{1,27}) _{3,84} S _{13,26}	0.67	0.42	
		Brn	(9,15–16)	—	13.69	0.07	0.07	43.34	21.15	1.71	0.41	20.02	100.55					
42	5а	Fe-Tn	(21–25)	0.15	41.87	4.08	3.80	0.13	4.13	17.08	0.18	28.20	99.79	25	(Cu _{0,87} Ag _{0,02}) _{0,89} (Zn _{0,94} Fe _{1,02}) _{1,95} (Sb _{0,51} As _{3,42}) _{3,92} S _{13,18}	0.13	0.52	
		Zn-Td _k	44	0.55	39.00	5.08	2.56	0.10	19.96	6.15	—	26.36	99.85					
43	5г	Brn	52	—	15.00	0.34	0.16	43.08	19.97	2.39	—	20.24	101.24	310	Pb _{0,97} Cu _{1,11} (Sb _{0,77} As _{0,15}) _{0,92} S _{2,96}	0.67	0.37	
		Zn-Td _k	110	0.41	38.75	5.21	2.45	0.13	22.27	4.99	0.36	25.41	100.16					
44	5а	Zn-Td _k	112	0.40	38.93	4.76	2.89	0.20	18.73	7.05	0.23	25.49	98.79	797	(Cu _{0,92} Ag _{0,06}) _{0,98} (Zn _{1,30} Fe _{0,71}) _{2,01} (Sb _{2,97} As _{1,08}) _{4,06} S _{12,89}	0.73	0.36	
		Brn	(9,15–16)	—	13.69	0.07	0.07	43.34	21.15	1.71	0.41	20.02	100.55					
45	5а	Zn-Tn	115	0.20	40.77	4.55	3.35	0.06	10.80	12.63	0.10	26.84	99.42	236	(Cu _{0,95} Ag _{0,03}) _{0,98} (Zn _{1,08} Fe _{0,93}) _{2,01} (Sb _{1,38} As _{2,61}) _{3,99} S _{12,98}	0.34	0.46	
		Fe-Tn	119	0.12	40.86	4.33	3.96	—	9.73	12.96	0.11	27.02	99.20					
46	5а	Fe-Tn	116	0.09	41.37	4.07	4.14	0.17	8.84	14.10	0.12	27.32	100.30	202	(Cu _{0,93} Ag _{0,02}) _{0,94} (Zn _{1,02} Fe _{1,09}) _{2,12} (Sb _{1,23} As _{2,67}) _{3,90} S _{13,01}	0.32	0.52	
		Brn	130	—	13.71	—	0.07	43.28	18.19	4.13	—	20.43	99.81					
47	5а	Fe-Tn	111	0.11	41.57	3.92	3.99	0.17	5.88	15.49	—	27.28	98.55	142	(Cu _{0,92} Ag _{0,01}) _{0,93} (Zn _{0,95} Fe _{1,13}) _{2,08} (Sb _{1,11} As _{2,87}) _{3,97} S _{12,98}	0.28	0.54	
		Brn	130	—	13.71	—	0.07	43.28	18.19	4.13	—	20.43	99.81					
48	5а	Fe-Tn	121	0.11	41.70	2.58	5.19	0.09	2.72	18.61	0.08	28.43	99.54	72	(Cu _{1,01} Ag _{0,02}) _{1,03} (Zn _{0,92} Fe _{1,09}) _{2,01} (Sb _{0,74} As _{3,17}) _{3,90} S _{13,03}	0.19	0.54	
		Brn	130	—	13.71	—	0.07	43.28	18.19	4.13	—	20.43	99.81					
49	5а	Fe-Tn	113	0.08	42.16	4.04	4.06	0.18	2.83	18.30	0.06	28.35	100.25	61	(Cu _{0,77} Ag _{0,02}) _{0,78} (Zn _{0,59} Fe _{1,38}) _{1,97} (Sb _{0,33} As _{3,70}) _{4,03} S _{13,20}	0.08	0.70	
		Brn	130	—	13.71	—	0.07	43.28	18.19	4.13	—	20.43	99.81					
50	5а	Fe-Tn	113	0.08	42.16	4.04	4.06	0.18	2.83	18.30	0.06	28.35	100.25	61	(Cu _{0,85} Ag _{0,01}) _{0,86} (Zn _{0,92} Fe _{1,08}) _{2,00} (Sb _{0,35} As _{3,62}) _{3,97} S _{13,13}	0.09	0.54	
		Brn	130	—	13.71	—	0.07	43.28	18.19	4.13	—	20.43	99.81					
51	5а	Fe-Tn	130	—	13.71	—	0.07	43.28	18.19	4.13	—	20.43	99.81	178	Pb _{0,99} Cu _{1,02} (Sb _{0,71} As _{0,26}) _{0,97} S _{3,02}	0.73	0.57	
		Brn	130	—	13.71	—	0.07	43.28	18.19	4.13	—	20.43	99.81					
52	5б	Fe-Tn	26	0.13	40.81	3.64	4.07	0.14	7.28	14.65	—	28.27	99.14	178	(Cu _{0,74} Ag _{0,02}) _{0,76} (Zn _{0,84} Fe _{1,10}) _{1,95} (Sb _{0,91} As _{2,97}) _{3,87} S _{13,38}	0.23	0.57	
		Brn	34	—	13.73	0.09	—	43.87	17.36	4.01	—	19.92	99.23					
53	5а	Fe-Tn	24	0.12	41.99	3.70	4.11	0.09	4.39	17.06	0.17	28.21	99.99	124	(Cu _{0,99} Ag _{0,02}) _{0,99} (Zn _{0,85} Fe _{1,10}) _{1,95} (Sb _{0,54} As _{3,41}) _{3,95} S _{13,16}	0.14	0.57	
		Brn	13	—	13.83	—	—	43.60	16.19	4.48	1.12	20.16	99.54					
54	5а	Fe-Tn	20	0.09	41.25	4.14	3.73	0.20	5.68	15.42	0.36	28.01	99.06	166	(Cu _{0,85} Ag _{0,01}) _{0,87} (Zn _{0,96} Fe _{1,01}) _{1,97} (Sb _{0,71} As _{3,12}) _{3,83} S _{13,26}	0.18	0.51	
		Brn	(18–19)	—	13.83	—	—	43.60	16.19	4.48	1.12	20.16	99.54					
55	5а	Zn-Td _k	48	0.51	38.47	4.65	2.74	1.24	18.17	7.43	0.07	26.64	100.06	н/р	(Cu _{0,66} Ag _{0,08}) _{0,74} (Zn _{1,13} Fe _{0,78}) _{1,92} (Sb _{2,38} As _{1,58}) _{3,96} S _{13,26}	0.60	0.41	
		Brn	50	—	15.58	0.20	0.22	43.24	15.01	5.29	0.73	20.31	100.61					
56	5г	Fe-Tn	47	0.13	42.72	4.01	4.03	0.12	3.54	17.64	0.09	28.17	100.66	117	(Cu _{0,97} Ag _{0,02}) _{1,00} (Zn _{0,91} Fe _{1,07}) _{1,98} (Sb _{0,43} As _{3,50}) _{3,93} S _{13,04}	0.11	0.54	
		Brn	47	0.13	42.72	4.01	4.03	0.12	3.54	17.64	0.09	28.17	100.66					
57	5г	Fe-Tn	3	0.20	42.36	4.21	4.11	—	2.82	17.78	0.18	28.33	100.17	125	(Cu _{0,90} Ag _{0,03}) _{0,92} (Zn _{0,96} Fe _{1,09}) _{2,05} (Sb _{0,34} As _{3,52}) _{3,87} S _{13,12}	0.09	0.53	
		Brn	(4–7)	—	14.69	0.17	0.09	44.65	12.48	6.64	1.12	20.70	100.64					

Таблица 1. Окончание

№ пары	Минерал	№ ан.	Содержание, мас. %										Сумма	T, °C	Формула	Sb/(Sb+As)	Fe/(Zn+Fe)
			Ag	Cu	Zn	Fe	Pb	Sb	As	Bi	S						
58	Fe-Tn	27	0.25	41.43	3.24	4.49	0.06	4.72	16.47	0.06	28.51	99.32	242	$(Cu_{9,78}Ag_{0,04})_{9,81}(Zn_{0,74}Fe_{1,21})_{1,95}(Sb_{0,58}As_{3,30})_{3,88}S_{13,34}$	0.15	0.62	
	Втн	33	0.06	14.57	0.17	0.09	44.17	11.87	6.61	2.80	20.74	101.09	316	$Pb_{0,99}Cu_{1,06}(Sb_{0,45}As_{0,41})_{0,86}S_{3,00}$	0.52	0.55	
59	Fe-Tn	28	0.24	41.38	3.83	3.96	0.12	5.39	15.13	0.14	28.68	98.99	316	$(Cu_{9,80}Ag_{0,03})_{9,83}(Zn_{0,88}Fe_{1,07})_{1,95}(Sb_{0,67}As_{3,04})_{3,71}S_{13,47}$	0.18	0.55	
	Sel	43	—	14.43	0.07	0.03	45.83	11.50	7.42	0.19	21.15	100.75	316	$Pb_{1,02}Cu_{1,04}(Sb_{0,43}As_{0,46})_{0,89}S_{3,03}$	0.49	0.52	
60	Fe-Tn _к	45	0.58	40.12	4.03	3.68	0.17	15.68	9.84	0.09	26.79	101.10	н/р	$(Cu_{9,83}Ag_{0,08})_{9,91}(Zn_{0,94}Fe_{1,03})_{1,99}(Sb_{2,01}As_{2,05})_{4,05}S_{13,01}$	0.50	0.52	
	Sel	51	—	15.97	0.38	0.26	44.40	11.70	8.07	—	20.64	101.63	119	$Pb_{0,97}Cu_{1,14}(Sb_{0,44}As_{0,49})_{0,92}S_{2,91}$	0.47	0.76	
61	Fe-Tn	46	0.12	42.24	2.05	5.53	0.12	1.92	19.05	0.14	28.64	99.90	119	$(Cu_{9,83}Ag_{0,02})_{9,84}(Zn_{0,46}Fe_{1,46})_{1,93}(Sb_{0,23}As_{3,76})_{3,99}S_{13,20}$	0.06	0.76	
	Zn-Tn	21–22	0.17	41.77	4.50	3.44	0.15	4.03	17.06	0.24	28.18	99.67	294	$(Cu_{9,86}Ag_{0,02})_{9,89}(Zn_{1,03}Fe_{0,92})_{1,96}(Sb_{0,50}As_{3,42})_{3,91}S_{13,19}$	0.13	0.47	
62	Sel	(10–11)	—	14.25	0.08	0.05	45.06	9.47	9.34	0.13	20.98	99.61	294	$Pb_{1,00}Cu_{1,03}(Sb_{0,36}As_{0,57})_{0,93}S_{3,01}$	0.38	0.58	
	Fe-Tn	23	0.12	41.84	3.57	4.15	0.12	4.24	16.89	0.08	28.22	99.50	364	$(Cu_{9,88}Ag_{0,02})_{9,90}(Zn_{0,82}Fe_{1,11})_{1,94}(Sb_{0,52}As_{3,38})_{3,91}S_{13,21}$	0.13	0.58	
63	Sel	12	0.06	14.48	—	—	44.90	8.49	9.03	1.65	20.88	99.66	364	$Pb_{1,00}Cu_{1,05}(Sb_{0,32}As_{0,56})_{0,88}S_{3,01}$	0.37	0.58	
	Fe-Tn	29	0.10	41.75	3.86	3.92	0.19	4.28	16.70	0.21	28.02	99.14	562	$(Cu_{9,91}Ag_{0,01})_{9,93}(Zn_{0,89}Fe_{1,06})_{1,95}(Sb_{0,53}As_{3,36})_{3,89}S_{13,18}$	0.14	0.54	
64	Sel	35	—	15.03	0.17	0.14	46.15	7.06	10.91	—	21.35	100.97	562	$Pb_{1,00}Cu_{1,06}(Sb_{0,26}As_{0,65})_{0,91}S_{2,99}$	0.28	0.52	
	Fe-Tn	25	0.18	41.96	4.15	3.84	0.13	3.96	17.36	0.19	28.22	100.11	861	$(Cu_{9,86}Ag_{0,02})_{9,89}(Zn_{0,95}Fe_{1,03})_{1,97}(Sb_{0,49}As_{3,46})_{3,95}S_{13,15}$	0.12	0.52	
65	Sel	14	—	14.79	—	—	46.02	5.27	12.13	0.20	21.63	100.25	861	$Pb_{1,00}Cu_{1,04}(Sb_{0,19}As_{0,73})_{0,92}S_{3,03}$	0.21	0.52	

Примечание. Пары 1–29 – обр. 17ед89; 30–40 – обр. 15ед89; 41–65 – обр. 36–01. Для каждого образца анализы представлены по мере уменьшения соотношения Sb/(Sb+As) в бурнонит-зелигманите. СЭМ-ЭДС анализы (пары): 1, 30–40, все остальные РСМА. “—” – ниже предела обнаружения (п.о.). В графе “№ анализа” в скобках указаны № усредненных анализов и приведен усредненный анализ. Содержания Hg, Cd и Se в минералах не более 0.08, 0.19 и 0.10 мас.%. Формулы минералов рассчитаны на 29 атомов для блеклой руды и на 6 атомов для бурнонит-зелигманита. Для простоты восприятия Bi, максимальные содержания которого не превышают 0.06 ф.к. (в Tn-Td и Vtn-Sel), не вписан в формулы. Для сосуществующих зональной блеклой руды и бурнонит-зелигманита температура рассчитывалась для каждой отдельной зоны в блеклой руде в паре с одним (усредненным) анализом бурнонита. “К” в нижнем индексе названия блеклой руды – это кайма; I – генерация.

РСМА выполнены в лаборатории анализа минерального вещества ИГЕМ РАН на электронно-зондовом микроанализаторе JEOL JXA-8200, оснащенный пятью волновыми спектрометрами. Анализ проводился при ускоряющем напряжении 20 кВ, токе зонда на цилиндре Фарадея 20 нА, диаметре зонда 1 мкм. Время экспозиции на основные элементы составляло 10–20 с, на элементы примеси 20–40 с. Использовались следующие аналитические линии: L_α для Sb, Se, Ag, As, Te, Sn; K_α для Zn, S, Cu, Fe, Ni, Co, Mn; M_α для Hg, Bi, Pb; L_β для Cd. Стандартами сравнения служили Ag₂SbS₂ для Ag, HgS для Hg, ZnS для Zn, CuFeS₂ для Fe, CdS для Cd, PbS для Pb, Sb₂S₃ для Sb и S, GaAs для As, CdSe для Se, Cu₂FeSnS₄ для Sn и химически чистые элементы для Cu, Ni, Co, Bi, Te и Mn. Расчет поправок осуществлялся по методу ZAF с использованием программы фирмы JEOL. П.о. (по критерию 2σ) для элементов-примесей (в мас.%) : Ag – 0.04, Zn – 0.06, Fe – 0.04, Hg – 0.06, Pb – 0.05, Cd – 0.09, Bi – 0.05, Te – 0.04, Se – 0.05.

СЭМ-ЭДС анализы проведены в лаборатории кристаллохимии минералов ИГЕМ РАН (аналитик Л.О. Магазина) с помощью энерго-дисперсионного спектрометра Oxford-INCA-450 (Великобритания), которым оснащен сканирующий цифровой электронный микроскоп JSM-5610LV (Япония). Пределы обнаружения элементов (2σ мас.%) : Ag – 0.42, Pb – 1.72, Bi – 1.32.

Крупнозернистые агрегаты бурнонита-I и блеклой руды-III ассоциируют с галенитом и арсенопиритом (фиг. 3, 4а). Арсенопирит I и II генераций являются наиболее ранними минералами, поскольку замещаются по краям и секутся прожилками, главным образом, галенита-III, в меньшей степени корродированны блеклой рудой-III и бурнонитом-I. Галенит-III – самый поздний минерал, поскольку образует прожилки и замещает не только арсенопирит-I и -II, но и бурнонит-I и блеклую руду-III, и часто развивается по границам зерен этих минералов.

Мелкие (< 10 мкм) включения бурнонита-I были встречены в агрегатах блеклой руды из кварц-галенит-арсенопирит-бурнонит-блеклорудных сростаний (фиг. 4а). Игольчатое выделение бурнонита-I, приуроченное к краю зерна пятнисто-неоднородной блеклой руды-III, располагается на границе зон блеклой руды с разным составом (фиг. 4б).

Поздняя ассоциация

Обнаружены участки, где галенит-бурнонит-зелигманит-карбонатные прожилки и агрегаты проникают между зернами кварца, сфалерита-I, пирита-I и блеклой руды, разъедают и замещают последнюю: секут или развиваются, корродируя, по краю агрегата блеклой руды, проникают в него, образуя заливы, при замещении в указанных минералах сохраняются реликты блеклой руды (фиг. 5а). Агрегаты блеклой руды неоднородны¹: они сложены разными генерациями этого минерала. В них *ранняя однородная блеклая руда-I (Zn-Td-I)* замещается *поздними агрегатами неоднородной блеклой руды-IV (Fe-Tn-IV)* с тонкими узорчато-зональными и ритмично-полосчатыми структурами, отчетливо наблюдаемыми на картинах в ОПЭ, которые, в свою очередь, часто окружены *поздней однородной каймой блеклой руды-IV (Zn-Td-IV)* (фиг. 5).

Бурнонит-зелигманит-II и галенит-IV, кристаллизовавшиеся вместе в виде небольших выделений неправильной формы и мелких включений, приурочены к границам контрастных по составу зон блеклой руды (фиг. 5а, г). Эти минералы располагаются между однородными участками агрегата блеклой руды-I и неоднородного Fe-теннантита-IV. Они окаймляют и образуют цепочки выделений между неоднородным агрегатом Fe-теннантита-IV и гомогенной каймой Zn-тетраэдрита-IV (фиг. 5г). Вероятно, зерна бурнонит-зелигманита-II и галенита-IV кристаллизовались вместе с Zn-тетраэдритом-IV. С бурнонит-зелигманитом-II и галенитом-IV тес-

но ассоциируют редкие выделения точно не идентифицированных минералов. Один из них – сурьмяно-мышьяковая сульфосоли меди и серебра, по составу близкая к полибазиту – $(Ag,Cu)_{16}Sb_2S_{11}^2$. Другой – висмут-мышьяк-сурьмяная сульфосоли свинца³. Ранняя гомогенная блеклая руда-I (Zn-Td-I) была полностью замещена и представлена в виде зонально-неоднородного агрегата теннантита-IV (в центральной части), вокруг которого развивается, обрастая и частично корродируя, светлая кайма поздней гомогенной блеклой руды-IV (Zn-Td-IV). Это предположение основывается на том, что нами были обнаружены начальные ступени замещения Zn-тетраэдрита-I ритмично-зональными агрегатами теннантита (Любимцева и др., 2018₃).

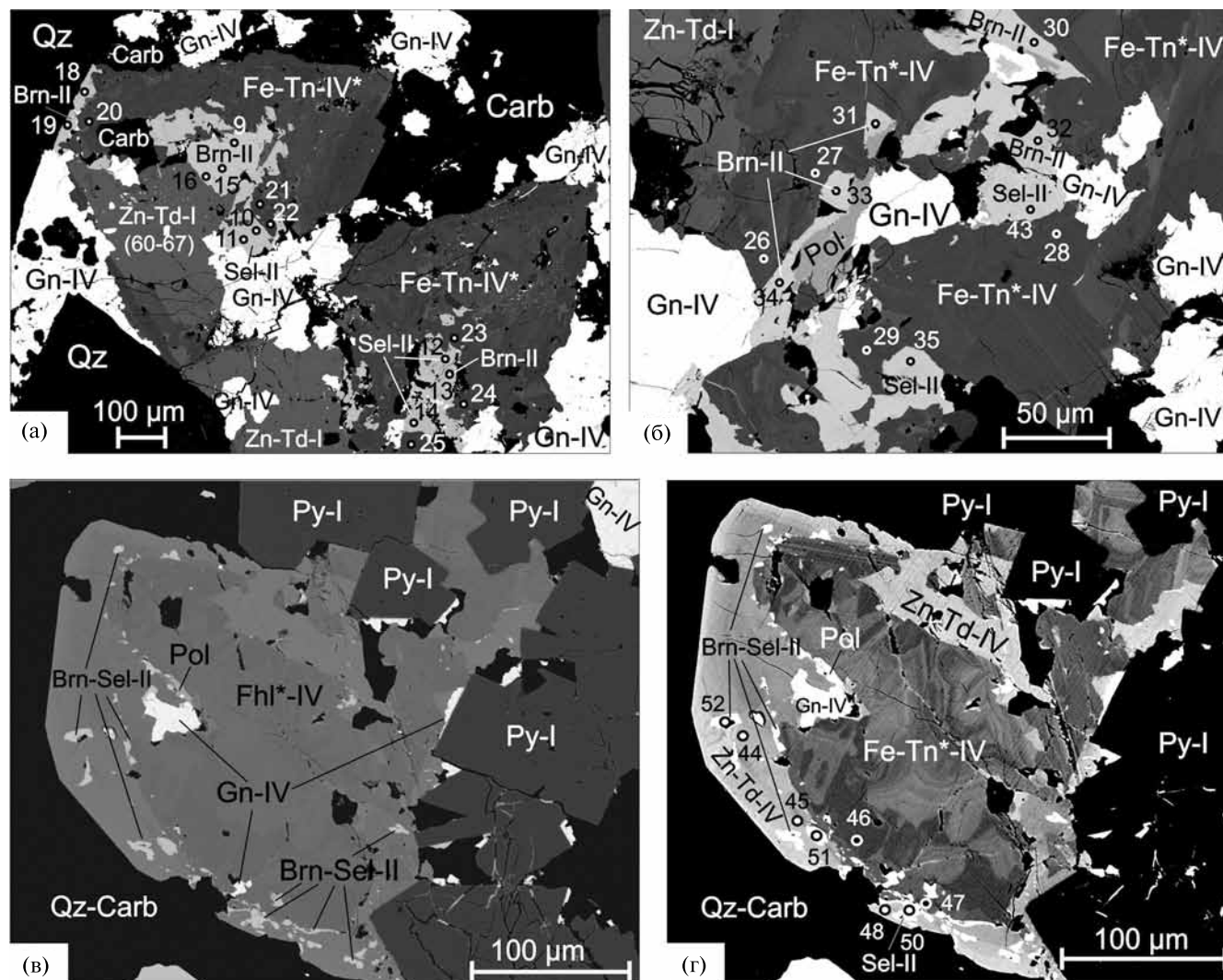
Описанные взаимоотношения указывают на более позднее отложение галенита-IV и бурнонит-зелигманита-II по отношению к раннему однородному Zn-тетраэдриту-I и позднему неоднородному Fe-теннантиту-IV, но близкое с каймой позднего однородного Zn-тетраэдрита-IV. Вероятно, образование карбонат-бурнонит-зелигманит-галенитовых ассоциаций послужило “спусковым механизмом” к замещению раннего однородного Zn-тетраэдрита-I агрегатом зонально-неоднородного теннантита-IV, процесс замещения которого завершается кристаллизацией позднего гомогенного Zn-тетраэдрита-IV (Любимцева и др., 2018₃).

Таким образом, на основании структур сростаний минералов выделяются две генерации бурнонит-зелигманитового твердого раствора. Обе генерации сосуществуют с блеклой рудой в разных парагенетических ассоциациях. В дополнение к установленным и описанным ранее (Любимцева и др., 2018₁) трем генерациям блеклой руды выделена IV генерация. Выявлено, что блеклая руда-III присутствует в двух разных сростаниях: (1) с халькопиритом, и (2) с бурнонитом-I и арсенопиритом-I и -II. Агрегаты крупнокристаллического бурнонита-I совместно с Fe-тетраэдритом-III и галенитом-III выполняют интерстиции и слагают прожилки в ранних пирит-арсенопиритовых агрегатах. Бурнонит-II вместе с галенитом-IV и сульфосолями Ag и Bi слагают небольшие выделения на границе между ранним гомогенным Zn-тетраэдритом-I и поздним гетерогенным Fe-теннантитом-IV; также они представлены мелкими включениями, развитыми на контакте между поздними гетерогенным Fe-теннантитом-IV и гомогенным Zn-тетраэдритом-IV. Следовательно,

² Содержания (в мас.%) (в скобках усредненное по 6 анализам): Ag 60.03–63.22 (61.74), Cu 11.06–12.64 (11.50), 15.82–16.74 (16.41), Sb 5.13–7.30 (6.61), As 2.04–2.57 (2.28), Te 0.13–0.20, Bi 0.19–3.96, 0.14–0.67.

³ Содержания (в мас.%) : Pb – 60.94, Bi – 13.73, S – 17.66, As – 5.13, Sb – 3.82.

¹ Подобные неоднородные агрегаты блеклой руды детально изучены и описаны в отдельной статье (Любимцева и др., 2018₃).



Фиг. 5. Карбонат-бурнонит-галенит-блеклорудный агрегат в интерстициях кварца (а, б) и пирита-I (в, г). Блеклая руда неоднородна: сложена разновозрастными агрегатами Zn-Td-I и Fe-Tn*-IV, и замещается галенит-бурнонит-зелигманит-карбонатным агрегатом (а). Бурнонит-зелигманит-II (Brn-Sel-II), галенит-IV (Gn-IV), карбонат (Carb) и полибазит (Pol) в виде небольших (≤ 100 мкм) выделений (а), мелких (< 10 мкм) включений (г) располагаются на контакте между гомогенной и гетерогенными зонами в агрегатах блеклой руды-IV. Неоднородный Fe-теннантит*-IV сечется полибазит-галенит-бурнонит-зелигманитовым прожилком с тесным срастанием указанных минералов (б). *Обр.36-01*. Фотографии в ОРЭ с обычной контрастностью (а–в) и с повышенной контрастностью (г).

бурнонит-II является реакционным минералом, возникающим при замещении раннего тетраэдрита поздним теннантитом и при образовании каймы позднего тетраэдрита вокруг теннантита.

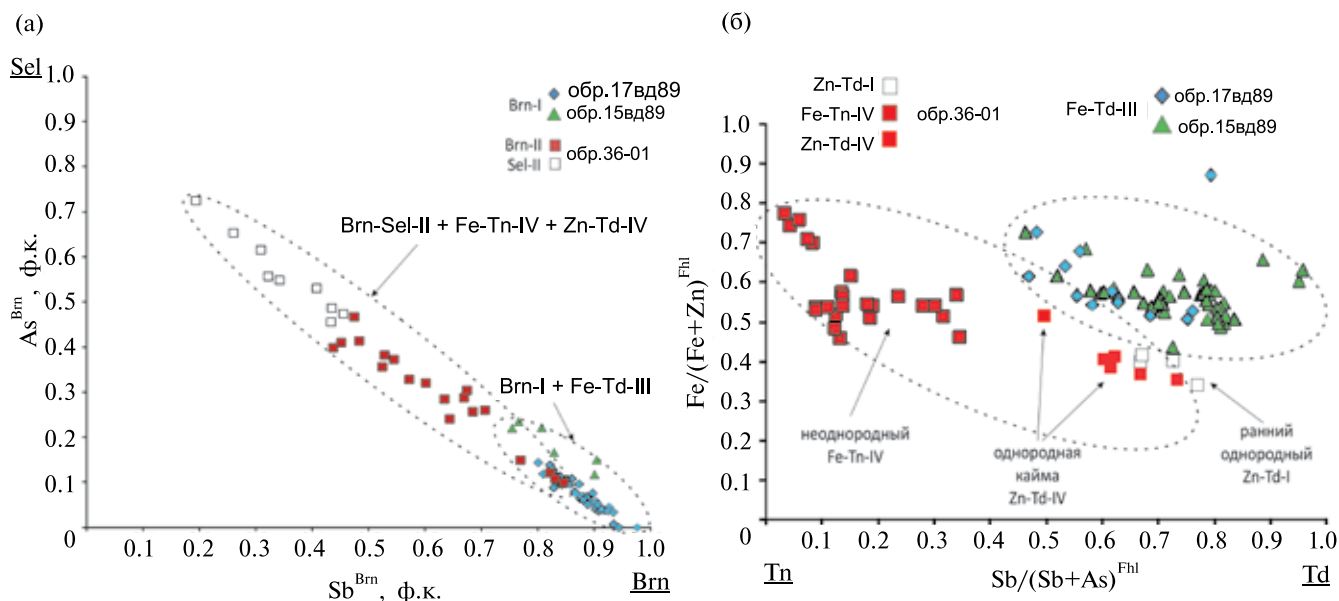
Структуры срастаний твердых растворов бурнонит-зелигманита и зонально-неоднородного теннантит-тетраэдрита позволяют предположить, что кристаллизация первого связана с образованием зональности и неоднородности во втором. Взаимоотношения блеклой руды и бурнонит-зелигманита свидетельствуют об одновременной или близкой по времени их кристаллизации. Это позволяет сделать допущение о том, что между ними при отложении установилось химическое равновесие.

Химические составы сосуществующих бурнонит-зелигманита и блеклой руды

РСМА и СЭМ-ЭДС анализы блеклой руды и бурнонит-зелигманита из двух разновозрастных ассоциаций показали различия в составах этих твердых растворов (табл. 1, фиг. 6).

Химический состав бурнонит-зелигманита

Бурнонит-зелигманит I генерации, сосуществующий с блеклой рудой-III, характеризуется значительным преобладанием сурьмы над мышьяком. Концентрации элементов в бурноните-I изменяются следующим образом (мас.%): Cu 12.54–14.30; Pb 40.70–46.38; Sb 19.50–23.73;



Фиг. 6. Изменение в твердых растворах из месторождения Дарасун формульных коэффициентов Sb и As в бурнонит-зелигманите I и II генераций (а) и соотношений Sb/(Sb+As) и Fe/(Fe+Zn) в теннантит-тетраэдрите I, III и IV генераций (б).

As н.п.о.¹ – 3.68; S 18.63–20.81 (n = 51). Элементы-примеси (мас.%): Ag, Bi – н.п.о.; Hg н.п.о. – 0.10; Zn н.п.о. – 0.13; Fe н.п.о. – 0.30; Cd н.п.о. – 0.13. Результаты анализов удовлетворительно пересчитываются на эмпирическую формулу $Cu_{0.99-1.11}Pb_{0.93-1.12}(Sb_{0.98-0.76}As_{0-0.24})_{\Sigma 0.86-1.06}S_{2.87-3.05}$, в которой коэффициенты близки к стехиометрическим значениям в идеализированной формуле $CuPb(Sb, As)S_3$ (табл. 1, обр. 17вд89 и 15вд89). Соотношения Sb/(Sb+As) в бурноните I генерации изменяются от 1.00 до 0.77 (фиг. 6а).

Бурнонит-зелигманит II генерации, сосуществующий с блеклой рудой-IV, обнаруживает широкий непрерывный изоморфизм между Sb и As. Содержания элементов в бурнонит-зелигманите-II варьируют значительно (мас.%): Cu 13.40–15.97; Pb 43.08–46.15; Sb 5.27–21.54; As 1.56–12.13; S 19.92–21.63 (n = 27). Элементы примеси (мас.%): Ag н.п.о. – 0.16; Hg н.п.о. – 0.10; Zn н.п.о. – 0.38; Fe н.п.о. – 0.26; Cd н.п.о. – 0.19 и Bi н.п.о. – 2.80. Эти результаты пересчитываются на эмпирическую формулу $Cu_{0.99-1.14}Pb_{0.97-1.03}(Sb_{0.85-0.19}As_{0.10-0.73})_{\Sigma 0.84-0.97}S_{2.91-3.04}$ (табл. 1, обр. 36-01). Соотношения Sb/(Sb+As) в бурнонит-зелигманите II генерации изменяются более значительно, чем в I генерации: от 0.89 до 0.21, т. е. от бурнонита с преобладанием сурьмы до зелигманита с преобладанием мышьяка (фиг. 6а).

В бурнонит-зелигманите II генерации присутствуют Ag (до 0.16 мас.%) и Bi (до 2.80 мас.%), которые в бурноните I генерации не обнаруже-

ны (н.п.о.) (табл. 1). В бурноните обеих генераций выявлены незначительные содержания Zn и Fe (до 0.38 и до 0.30 мас.% соответственно).

Таким образом, в результате РСМА и СЭМ-ЭДС-анализов на месторождении Дарасун установлен полный твердый раствор между бурнонитом и зелигманитом с непрерывным изоморфизмом между Sb и As в интервале соотношений Sb/(Sb + As) от 0.21 до 1.00. Концентрация мышьяка в бурнонит-зелигманите изменяется не только в разных генерациях, но и от образца к образцу. Бурнонит I генерации в обр. 17вд89 содержит весьма низкие содержания As по сравнению с минералом из обр. 15вд89 (табл. 1). В бурнонит-зелигманите в одном образце (обр. 36-01) соотношение Sb/(Sb+As) изменяется от 0.21 до 0.89. Проявленная в твердом растворе бурнонит-зелигманита эволюция состава от ранних сурьмянистых к поздним мышьяковистым разновидностям сходна с той, что была описана для твердого раствора блеклых руд на этом месторождении (Любимцева и др., 2018₁).

Химический состав блеклой руды

Блеклая руда-III, сосуществующая с бурнонитом-I, соответствует Fe-тетраэдриту со значительными вариациями главных компонентов (мас.%): Cu 37.15–42.06; Ag н.п.о. – 1.06; Zn 0.96–4.48; Fe 2.98–5.64; Sb 13.85–27.37; As 0.77–10.60; Bi н.п.о. – 0.18; S 24.70–27.27 (n = 60). Примеси (мас.%): Pb до 0.17; Cd до 0.12; Se до 0.17. Эти результаты пересчитываются на эмпирическую формулу $(Cu_{9.57-10.37}Ag_{0-0.16})_{\Sigma 9.57-10.37}(Zn_{0.24-1.11}Fe_{0.86-1.67})_{\Sigma 1.90-2.17}(Sb_{1.79-3.75}As_{0.17-2.22})_{\Sigma 3.81-4.28}S_{12.66-13.34}$, (табл. 1). Соотношения Sb/(Sb+As) и Fe/(Fe+Zn) в блеклой

¹ Н.п.о. – ниже предела обнаружения. Пределы обнаружения (2σ) приведены в примечание к табл. 1.

руде III генерации изменяются соответственно от 0.46 до 0.96 и от 0.44 до 0.87 (фиг. 6б).

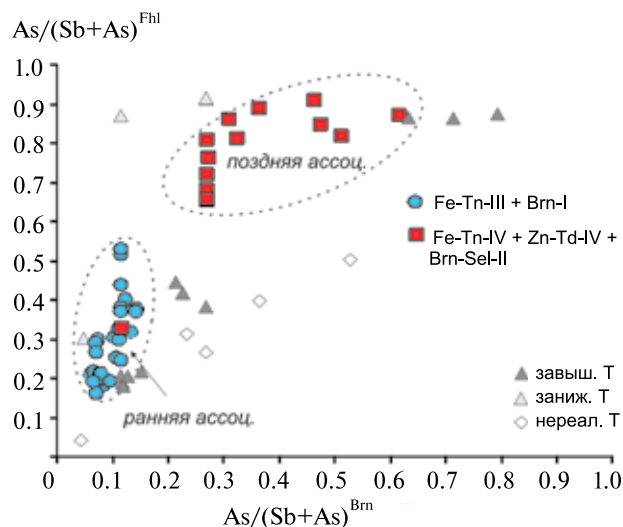
Блеклая руда-IV, сосуществующая с бурнонит-зелигманитом-II, сложена зонально-неоднородным агрегатом Fe-теннантита с однородной каймой Zn-тетраэдрита. Содержания компонентов в агрегате Fe-теннантита изменяются значительно (мас.%): Cu 40.77–42.72; Ag 0.08–0.38; Zn 2.02–4.63; Fe 3.35–5.95; Sb 1.03–10.80; As 12.63–19.05; Bi н.п.о. – 0.36; S – 26.84 (n = 23). В ней обнаружены примеси (мас.%): Pb до 0.20; Cd до 0.11; Se до 0.16. Эти результаты пересчитываются на эмпирическую формулу $(\text{Cu}_{9.74-10.01}\text{Ag}_{0.01-0.05})_{\Sigma 9.76-10.03}(\text{Zn}_{0.46-1.08}\text{Fe}_{0.91-1.57})_{\Sigma 1.93-2.12}(\text{Sb}_{0.12-1.38}\text{As}_{2.61-3.76})_{\Sigma 3.71-4.03}\text{S}_{12.98-13.47}$ (табл. 1).

Состав Zn-тетраэдрита изменяется следующим образом (мас.%): Cu 37.95–40.12; Ag 0.40–0.72; Zn 3.99–5.21; Fe 2.45–3.70; Sb 13.54–22.27; As 4.99–9.84; Bi н.п.о. – 0.65; S 25.41–27.31 (n = 10). В нем присутствуют примеси (мас.%): Pb до 1.24; Cd до 0.12; Se до 0.11. Эти результаты пересчитываются на эмпирическую формулу $(\text{Cu}_{9.66-9.95}\text{Ag}_{0.06-0.11})_{\Sigma 9.74-10.04}(\text{Zn}_{0.96-1.30}\text{Fe}_{0.71-1.04})_{\Sigma 1.92-2.05}(\text{Sb}_{1.75-2.97}\text{As}_{1.08-2.05})_{\Sigma 3.66-4.06}\text{S}_{12.89-13.41}$. Состав позднего Zn-тетраэдрита-IV отличается от раннего Zn-тетраэдрита-I меньшими соотношениями Sb/(Sb+As), а от Fe-тетраэдрита-III – меньшим количеством железа и серебра и большим висмута.

Соотношения Sb/(Sb+As) в блеклой руде IV генерации изменяются от 0.03–0.34 в теннантите до 0.48–0.73 в тетраэдрите, т. е. от мышьяковистого члена теннантит-тетраэдритового раствора до сурьмянистого (фиг. 6б). Интересное ограничение количества составов в интервале соотношений Sb/(Sb+As) от 0.34 до 0.60. Соотношения Fe/(Fe+Zn) варьируют от 0.46–0.77 в теннантите до 0.36–0.52 в тетраэдрите. Кайма Zn-тетраэдрита-IV обогащена серебром (от 0.40 до 0.72 мас.%) и висмутом (до 0.65 мас.%), в отличие от зонально-неоднородного агрегата теннантита-IV, в котором содержания этих компонентов не превышают 0.31 мас.% и 0.21 мас.% соответственно.

Таким образом, в блеклой руде от III к IV генерации проявлена тенденция увеличения мышьяка. При этом железистость в блеклой руде III и IV генераций варьирует примерно в одинаковых интервалах. Между соотношениями Sb/(Sb+As) и Fe/(Fe+Zn) в тетраэдритах и в неоднородном теннантите проявлена отрицательная зависимость (фиг. 6б).

Проведенные исследования позволили расширить представление о вариациях и эволюции химического состава блеклой руды месторождения Дарасун и выделить еще одну генерацию этого минерала на месторождении в дополнение к описанным в работе (Любимцева и др., 2018₁) трем генерациям блеклой руды. Мы считали, что самая поздняя генерация является Fe- и Zn-теннан-



Фиг. 7. Зависимость между соотношениями As/(As+Sb) в сосуществующих блеклой руде и бурнонит-зелигманите.

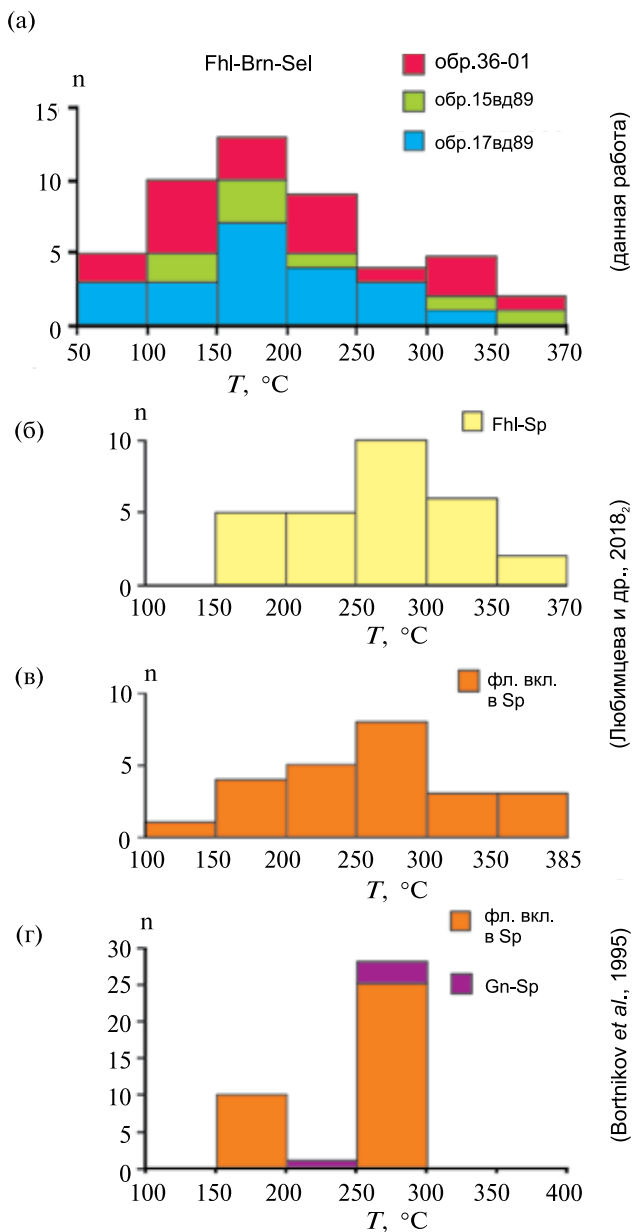
титом и замещает халькопирит. В данном исследовании было установлено, что блеклая руда-III, сосуществующая с бурнонитом-I, сложена Fe-тетраэдритом. Ее состав отличается от блеклой руды-III (Fe-теннантита), которая замещает халькопирит. Блеклая руда IV генерации по составу Fe-теннантит и Zn-тетраэдрит. Она сосуществует с твердым раствором бурнонит-зелигманита-II.

Следует отметить, что обнаруживается прямая взаимосвязь между соотношениями As/(Sb+As) в сосуществующих блеклой руде и бурнонит-зелигманите из обеих ассоциаций (фиг. 7). Сопряженные изменения в составах сосуществующих блеклой руды и бурнонит-зелигманита позволяют предположить тенденцию к достижению химического равновесия между флюидом и отлагавшимися из него минералами.

Таким образом, в *ранней ассоциации* сосуществующей парой являются Zn- и Fe-тетраэдрит-III и бурнонит-I с низкими содержаниями As, тогда как в *поздней ассоциации* сосуществуют Fe-теннантит-IV, Zn-тетраэдрит-IV и бурнонит-зелигманит-II, в котором As может преобладать над сурьмой. Следовательно, в сосуществующих твердых растворах проявлена взаимосвязанная эволюция состава от ранних сурьмянистых к поздним мышьяковистым представителям.

РАСЧЕТНЫЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ БЛЕКЛОЙ РУДЫ И БУРНОНИТ-ЗЕЛИГМАНИТА

Расчет температур кристаллизации сосуществующих твердых растворов (Sack, Ebel, 1993) был проведен на основании изучения 18 участков из 3 образцов и 74 анализов блеклой руды и 59 анализов сосуществующего с ней бурнонит-зелигма-



Фиг. 8. Гистограммы температур, полученных по блеклорудно-бурнонит-зелигманитовому геотермометру в данной работе (а) и их сравнение с температурами по другим геотермометрам: сфалерит-блеклорудному (б) и серо-изотопному галенит-сфалеритовому (г) и по данными флюидных включений в сфалеритах (в, г) (Любимцева и др., 2018₂; Vortnikov *et al.*, 1995).

нита. В некоторых случаях (при расхождении составов в пределах стандартных отклонений для зерен/зон в поле зрения одного участка) составы усреднялись и для расчета температур использовались анализы со средними концентрациями элементов. Для сосуществующих бурнонит-зелигманита и зональной блеклой руды температура рассчитывалась для каждой отдельной зоны

в блеклой руде в паре с одним (усредненным) анализом бурнонита.

Всего для сосуществующих пар минералов-твердых растворов было вычислено 64 значения температуры (табл. 1). Из них 44 значения располагаются в интервале от 88 до 336 °C, но большинство ($n = 32$) между 100 и 250 °C (фиг. 8). Эти данные представляются вполне реальными и согласуются с определениями температур отложения блеклых руд, полученными ранее (Любимцева и др., 2018₂). Часть рассчитанных величин ($n = 11$) оказались выше 350 °C, т. е. представляются завышенными, а некоторые оказались неправдоподобными ($n = 5$). Небольшая часть значений ($n = 4$) располагаются ниже 75 °C, т. е. слишком низкими, чтобы считать их температурами минералообразования. Нереальные температуры могут быть связаны с тем, что между сосуществующими минералами химическое равновесие не было достигнуто, либо оно было нарушено поздними процессами. Для обр. 15вд89 завышенные температуры могли быть получены из-за того, что минералы были проанализированы на удалении от контакта. Неудовлетворительные температуры, полученные для Zn-тетраэдрита-I и бурнонит-зелигманита-II, вполне закономерны: они согласуются с тем, что составы разновозрастных сосуществующих минералов не приходят к равновесному состоянию. Присутствие примеси висмута (>1 мас.%) в некоторых анализах бурнонит-зелигманита-II дало удовлетворительные температуры, хотя при калибровке геотермометра в составе бурнонит-зелигманита этот полуметалл отсутствовал.

Температуры кристаллизации пары блеклая руда и бурнонит из ранней и поздней ассоциации изменялись от 88 до 336 °C и от 117 до 316 °C соответственно. При более низких температурах (преимущественно 100–150 °C) отложились блеклая руда и бурнонит поздней ассоциации, в сравнении с температурами отложения пары блеклая руда и бурнонит из ранней ассоциации (преимущественно 150–200 °C).

Температуры различны для пары минералов из одного образца, но в разных образцах варьируют примерно в одинаковых интервалах (табл. 1, фиг. 8). Можно полагать, что температуры, рассчитанные для пар как из одного образца, так и из разных образцов, отражают реальные изменения в условиях их кристаллизации.

ОБСУЖДЕНИЕ

Изоморфизм в серии бурнонит-зелигманит

В результате проведенных исследований на золоторудном месторождении Дарасун впервые было выявлено существование бурнонит-зелигманитовой почти полной изоморфной серии —

проявлен твердый раствор между бурнонитом и зелигманитом с непрерывным изоморфизмом между Sb и As в интервале соотношений $Sb/(Sb+As)$ от 0.21 до 1.00.

Бурнонит с повышенным содержанием мышьяка (Buzatu *et al.*, 2015; Costin, 2003; Wu, Birnie, 1977; Besu *et al.*, 1984; Вах и др., 2016) и особенно крайний мышьяковый член – зелигманит (Cook *et al.*, 1998; Palache, 1928) известны в немногочисленных месторождениях. Поскольку мышьяк и сурьма достаточно распространенные полуметаллы в гидротермальных рудах, а сульфидоантимониты свинца – обычные минералы в разных типах месторождений, можно полагать, что редко встречаемый изоморфизм между сурьмой и мышьяком (за исключением серии теннантит-тетраэдрита) свидетельствует о наличии специфических условий для его реализации. Отмечалось, что в большинстве случаев находки бурнонит-зелигманита характерны для высокометаморфизованных рудных объектов: в составе Pb-Zn, реже золоторудных месторождений (Вах и др., 2016 и ссылки там).

Выявленные на месторождении Дарасун концентрации мышьяка (до 12.13 мас.% As) в твердом растворе бурнонит-зелигманита выше, чем было установлено в месторождениях Касапалка и Гиньоль (Перу), Раджпура-Дариба (Индия) и Березняковское (Верхнее Приамурье, Россия), в которых максимальные содержания As в этой серии составили около 8 мас.% (Wu, Birnie, 1977; Besu *et al.*, 1984; Вах и др., 2016). Содержания мышьяка в бурноните-зелигманите на Дарасуне сходны с теми, что были установлены в месторождениях Осборн Лейк (Канада), Сакаремб и Коранада-Хондол (горы Апусень, Румыния), где его максимальные содержания достигают, соответственно 10.29, 12.71 и ~11 мас.% (Tomkins *et al.*, 2006; Ciobanu *et al.*, 2005; Aropei *et al.*, 2016).

Поскольку сведения о минералах бурнонит-зелигманитовой серии в литературе немногочисленны, до конца не изучена изоморфная смесимость между As и Sb в данном твердом растворе. Изучение бурнонит-зелигманита на месторождении Дарасун с помощью РСМА показало существование в нем почти полного непрерывного ряда составов в интервале соотношений $Sb/(Sb+As)$ от 0.21 до 1.00. Ранее почти полный твердый раствор между бурнонитом и зелигманитом отмечался на месторождениях Румынии Сакаремб и Коранада-Хондол, где вариации соотношений $Sb/(Sb+As)$ в бурнонит-зелигманите составили 0.13–1.00 и 0.35–0.98 соответственно (Ciobanu *et al.*, 2005; Aropei *et al.*, 2016). Несмотря на широко проявленный изоморфизм между Sb- и As-членами бурнонит-зелигманитового твердого раствора, крайний мышьяковый член – зелигманит – на этих месторождениях, так же как и на Дарасуне, обнаружен не был. Другими словами, полный твердый

раствор между бурнонитом и зелигманитом пока не обнаружен в природе. Возможно, это связано с кристаллохимическими особенностями, обусловившими ограниченный изоморфизм между As и Sb в другой мышьяк-сурьмяной сульфосоли свинца – геокроните, $Pb_{28}As_{4+x}Sb_{8-x}S_{48}$ с $0 \leq x \leq 8$, в кристаллической структуре которого только три позиции полуметаллов из четырех могут заполняться как As, так и Sb (Birnie, Burnham, 1976).

Следует отметить, что на месторождении Дарасун изоморфизм между As и Sb широко проявлен не только между бурнонитом и зелигманитом, но также и в блеклых рудах (Любимцева и др., 2018₁), и между геокронитом и иорданитом (Брызгалов и др., 2011). Таким образом, месторождение Дарасун, наравне с такими золоторудными месторождениями, как, например, Коранада-Хондол (Румыния) (Aropei *et al.*, 2016) и Сакаремб (Румыния) (Ciobanu *et al.*, 2005), является одним из немногих, на котором проявлены три серии As-Sb твердых растворов с широким изоморфизмом между крайними Sb- и As-членами.

Механизмы образования бурнонит-зелигманита

Особенности структур срастания бурнонит-зелигманита с другими минералами и минеральными агрегатами позволили установить, что в ассоциации с блеклой рудой (Fe-Td-III) бурнонит кристаллизовался непосредственно из флюида (обр. 15вд89 и 17вд89); и частично как реакционный минерал – совместно с галенитом и минералами Bi и Ag при взаимодействии позднего раствора с ранее отложившейся блеклой рудой (Zn-Td-I) (обр.36-01). Ранее бурнонит месторождения Дарасун рассматривался преимущественно как реакционный минерал, возникающий на границе между галенитом и блеклыми рудами (Td) при наложении блеклорудно-халькопиритовой стадии на галенит-сфалеритовые агрегаты (Чжан Тау, 1960; Сахарова, 1966₂; Тимофеевский, 1972). Нами обнаружено, что бурнонит-зелигманит образовался как реакционный минерал не только на контакте между разными минералами – галенитом и тетраэдритом. Он образовался при отложении одного минерала с разным химическим составом – на контакте теннантита и тетраэдрита. Бурнонит-зелигманит отлагался при псевдоморфном замещении ранней блеклой руды-I агрегатами поздней блеклой руды-IV (на границе разновозрастных и контрастных по составу Zn-Td-I и Fe-Tn-IV) и при кристаллизации блеклой руды-IV (на границе контрастных по составу Fe-теннантита-IV и каймы Zn-тетраэдрита-IV). Мы предполагаем, что отложение бурнонит-зелигманита связано с возникновением зональности и неоднородности в теннантит-тетраэдрите.

Таким образом, реакционные взаимоотношения и обнаружение As-членов бурнонит-зелигма-

нитового ряда на месторождении Дарасун напминает ситуацию, описанную на месторождении Блейквессли (Cook *et al.*, 1998), в котором зелигманит обнаружен в ассоциации с теннантитом и иорданитом, а также в виде графических сростаний с галенитом вокруг теннантита на границе с иорданитом. Авторы предполагают, что подобная мирмекитовая структура является либо продуктом распада более ранней Cu-Pb-As-сульфосоли, либо представляет собой продукт воздействия растворов, богатых Pb, на раннее образованный теннантит. Следовательно, образование бурнонит-зелигманита может происходить не только при наложении высокотемпературных процессов (Вах и др., 2016), но и при взаимодействии с поздним флюидом.

Эволюция состава минералов

Блеклая руда и бурнонит-зелигманит проявили сопряженное изменение химических составов: от ранних сурьмянистых, распространенных в верхних горизонтах, к поздним мышьяковистым, развитым в нижних частях. Следовательно, химические вариации в серии бурнонит-зелигманита могут быть объяснены эволюцией состава минералообразующего флюида и изменением условий переноса полуметаллов.

Принимая во внимание пространственную и композиционную связь блеклой руды и бурнонит-зелигманита, можно сделать вывод, что кристаллизация бурнонит-зелигманита связана с теми же гидротермальными флюидами и с теми же комплексами, что и кристаллизация блеклой руды. Предполагалось (Любимцева и др., 2018_{1,3}), что при эволюции блеклой руды медь переносилась в виде хлоридных комплексов (Mountain, Seward, 2003), например CuCl_2^- , цинк – в виде комплекса ZnCl_4^{2-} (Mei *et al.*, 2015), а сурьма могла мигрировать в виде смешанных гидроксид-хлоридных комплексов типа $\text{Sb}(\text{OH})_2\text{Cl}^0$ и $\text{Sb}(\text{OH})_3\text{Cl}^-$ (Pokrovski *et al.*, 2006). В поздних флюидах железо мигрирует в виде комплекса FeCl^+ (Helgeson, 1969; Seward, Barnes, 1997), а мышьяк – гидроксокомплекса $\text{As}(\text{OH})_3^0$ (Testemale *et al.*, 2004). Повышение содержания мышьяка в минералах может указывать на то, что в поздних флюидах преобладал гидроксокомплекс $\text{As}(\text{OH})_3^0$, тогда как активность смешанных гидроксид-хлоридных комплексов типа $\text{Sb}(\text{OH})_2\text{Cl}^0$ и $\text{Sb}(\text{OH})_3\text{Cl}^-$ значительно понижалась. Эволюция состава твердых растворов может быть связана с условиями фракционирования полуметаллов между кристаллизующимися минералами и флюидом (Hackbarth, Petersen, 1984; Любимцева и др., 2018_{1,3}).

Установленная в сосуществующих твердых растворах теннантит-тетраэдрита и бурнонит-зелигманита на месторождении Дарасун взаимосвязанная эволюция состава этих минералов

соответствует модели фракционной кристаллизации зонального теннантит-тетраэдрита месторождения Касапалка (Перу) из восходящего эволюционирующего флюида (Hackbarth, Petersen, 1984). Различия заключаются в том, что эта модель описывает смену теннантита, обогащенного As и Cu, который распространен на глубоких горизонтах жил, тетраэдритом, содержащим высокие концентрации Sb и Ag, в верхних частях жил. Согласно этой модели, первоначально соотношения $\text{Ag}/(\text{Cu} + \text{Ag})$ и $\text{Sb}/(\text{Sb} + \text{As})$ во флюиде были низкими и увеличивались в нем и, как следствие, в кристаллизующихся минералах по мере отложения из него блеклых руд. На Дарасунском месторождении, наоборот, ранний Zn-тетраэдрит сменяется поздним Fe-теннантитом.

Сопряженная эволюция состава блеклых руд и бурнонит-зелигманита на месторождении Дарасун схожа с той, что была установлена на Au-Ag-эпитермальном месторождении Коранада-Хондол (Румыния) (Aropei *et al.*, 2016). На месторождении обнаружена вертикальная зональность, которая связана с увеличением Sb к верхним слоям и проявилась в каждой из серии твердых растворов бурнонит-зелигманита, геокронит-иорданита и тетраэдрит-теннантита.

Увеличение сурьмы в поздней блеклой руде, выраженное в появлении вокруг неоднородных агрегатов Fe-теннантита-IV каймы Zn-тетраэдрита-IV, связано с перераспределением сурьмы и мышьяка между флюидом и минералами в результате замещения раннего Zn-тетраэдрита-I (Любимцева и др., 2018_{1,3}).

Температура минералообразования

Температуры кристаллизации сосуществующих блеклой руды и бурнонит-зелигманита (\pm галенит, карбонат) в рудах месторождения Дарасун, рассчитанные с помощью геотермометра (Sack, Ebel, 1993), находятся в интервале от 88 до 336 °C. Полученные значения располагаются в интервале параметров, установленных для этого месторождения по флюидным включениям в минералах – 600–120 °C (Прокофьев, Зорина, 1996; Прокофьев и др., 2000; Prokofiev *et al.*, 2010), полученные в данной работе. Минимальные температуры отложения сосуществующих блеклой руды и бурнонит-зелигманита оказались ниже. Однако они не противоречат другим опубликованным данным по месторождению. Различными методами определено, что формирование галенит-сфалеритовой, халькопирит-бурнонитовой и кварц-антимонитовой ассоциаций, с которыми связано самородное золото на месторождении, происходило при температурах 285–170 °C (Ляхов, 1975) или 300–150 °C (Тимофеевский, 1972). Последний автор допускает, что температуры образования могли опускаться ниже 100 °C, особенно в конце

стадии. Для кварц-карбонатной ассоциации приводятся температуры отложения 120–40 °С (Ляхов, 1975) или 190–40 °С (Тимофеевский, 1972).

Минимальные температуры отложения сульфосольных ассоциаций не противоречат опубликованным данным. Например, на месторождении Талатуй, которое находится в непосредственной близости и в одном рудном поле с месторождением Дарасун, установлено, что температуры формирования руд лежат в интервале 495–32 °С (Краснов, Прокофьев, 2008). На другом золоторудном месторождении из Восточного Забайкалья – Балей – температуры рудообразования изменяются 250 до 70 °С (Ляхов, 1968; Юргенсон, Грабеклис, 1995).

Полученные интервалы температур кристаллизации схожи с температурами для галенит-сфалерит-блеклорудных агрегатов на этом месторождении (175–355 °С) (Bortnikov *et al.*, 1995; Любимцева и др., 2018₂). Более низкие значения температур отложения блеклорудно-бурнонит-зелигманитовой ассоциации 150–200 °С, в сравнении со сфалерит-блеклорудной ассоциацией, формирование которой происходило при температурах 250–300 °С (фиг. 8), свидетельствуют о том, что смена сфалерит-блеклорудных парагенезисов блеклорудно-бурнонит-зелигманитовыми парагенезисами происходила на фоне снижения температуры.

Температуры кристаллизации бурнонит-зелигманит-содержащих ассоциаций на месторождении Дарасун сходны с температурами образования бурнонита на Сафьяновском Cu-Zn-месторождении (Ср.Урал) (Сафина, Аюпова, 2017), в котором бурнонит развивается по агрегатам сфалерита в условиях позднего диагенеза – начального катагенеза (т. е. при температурах ниже 200 °С). В иных условиях образовывался минерал на месторождениях Раджпура-Дариба, Индия (Besu *et al.*, 1984), Блейквессли, Норвегия (Cook *et al.*, 1998) и Березняковское, Россия (Вах и др., 2016), где он описан как реакционный минерал в структурах распада в галените, развивающихся на границе теннантита и иорданита. В этих месторождениях установлено, что кристаллизация жильных руд, в которых выявлен зелигманит, происходила в ретроградных постметаморфических условиях из обогащенных Pb сульфидных расплавов при более высоких температурах от 300 до 550 °С.

Таким образом, приведенные выше данные показывают, что формирование бурнонит-зелигманитовой серии (а также других сульфосолей, таких как, например, блеклая руда и иорданит-геокроцит) может происходить в широком температурном диапазоне, в котором может существовать твердый раствор с различными вариациями As и Sb.

Тесные сростания и синхронное уменьшение

распространенности блеклой руды, бурнонит-зелигманита и самородного золота позволяют предположить, что установленные для блеклорудно-бурнонит-зелигманитовой ассоциации температурные интервалы кристаллизации характерны и для отложения самородного золота и теллуридов благородных металлов. Следовательно, формирование самородного золота (\pm теллуридов Au, Ag) на месторождении Дарасун происходило преимущественно при температурах от 100 до 250 °С.

ВЫВОДЫ

1. Впервые в рудах месторождения Дарасун обнаружена почти полная серия бурнонит-зелигманита с непрерывным изоморфизмом между Sb и As в интервале соотношений Sb/(Sb+As) от 0.21 до 1.00. Выявлены различные механизмы кристаллизации бурнонит-зелигманита на месторождении Дарасун: из флюида и как реакционный минерал. Его образование тесно связано с возникновением зональности и неоднородности в теннантит-тетраэдрите.

2. Бурнонит-зелигманит и теннантит-тетраэдрит встречены в разновременных парагенетических минеральных ассоциациях. Ранняя ассоциация включает Zn- и Fe-тетраэдрит-III (с соотношениями Sb/(Sb+As) и Fe/(Fe+Zn) соответственно от 0.46 до 0.96 и от 0.44 до 0.87) и бурнонит-I с низкими содержаниями мышьяка (соотношение Sb/(Sb+As) изменяется от 1.00 до 0.77). Поздняя ассоциация сложена Fe-теннантитом-IV и Zn-тетраэдритом-IV (с соотношениями Sb/(Sb+As) от 0.03 до 0.34 и от 0.48 до 0.73 и Fe/(Fe+Zn) – от 0.46 до 0.77 и от 0.36 до 0.52 соответственно) и бурнонит-зелигманитом-II (с соотношениями Sb/(Sb+As) от 0.89 до 0.21). В сосуществующих твердых растворах теннантит-тетраэдрита и бурнонит-зелигманита происходит взаимосвязанное повышение содержания мышьяка от ранних генераций к поздним, обусловленное эволюцией состава минералообразующего флюида, условий миграции полуметаллов и особенностями их распределения между минералом и флюидом.

3. Отложение сосуществующих бурнонита-зелигманита и теннантита-тетраэдрита и ассоциирующих с ними самородного золота и теллуридов благородных металлов, висмута и свинца произошло при температурах ~ от 90 до 335 °С, преимущественно в интервале от 100 до 250 °С.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность В.Ю. Прокофьеву за предоставленные образцы руд месторождения Дарасун. Авторы благодарны Л.О. Магазиной за выполнение анализов минералов с помощью СЭМ-ЭДС.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке госзадания ИГЕМ РАН № 0136-2018-0025 “Структурно-химические неоднородности и парагенетические ассоциации минералов как отражение процессов минералообразования”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бортников Н.С., Заозерина О.Н., Генкин А.Д., Муравецкая Г.Н.* Станнин-сфалеритовые сростания – возможные показатели условий рудообразования // Геология руд. месторождений. 1990. Т. 32. № 5. С. 32–45.
- Брызгалов И.А., Кривицкая Н.Н., Спиридонов Э.М.* Первая находка минералов ряда иорданит-геокронит-шульцит на одном месторождении (Дарасун, Восточное Забайкалье) // ДАН. 2011. Т. 438. № 5. С. 655–658.
- Вах А.С., Авченко О.В., Горячев Н.А., Гвоздев В.И., Карабцов А.А., Вах Е.А.* Минералы бурнонит-зелигманитовой серии в рудах Березитового месторождения (Верхнее Приамурье, Россия) // Записки РМО. 2016. Т. 145. № 6. С. 80–90.
- Краснов А.Н., Прокофьев В.Ю.* Особенности флюидного режима золоторудного месторождения Талатуй (Восточное Забайкалье) // Материалы XIII Международной конференции по термобарогеохимии и IV симпозиума APFIS. 2008. Т. 2. С. 60–63.
- Любимцева Н.Г., Бортников Н.С., Борисовский С.Е., Прокофьев В.Ю., Викентьева О.В.* Блеклая руда и сфалерит золоторудного месторождения Дарасун (Восточное Забайкалье, Россия). Часть 1: Минеральные ассоциации и сростания, химический состав и его эволюция // Геология руд. месторождений. 2018₁. Т. 60. № 2. С. 109–140.
- Любимцева Н.Г., Бортников Н.С., Борисовский С.Е., Прокофьев В.Ю., Викентьева О.В.* Блеклая руда и сфалерит золоторудного месторождения Дарасун (Восточное Забайкалье, Россия). Часть 2: Распределение железа и цинка, флюидные включения, условия образования // Геология руд. месторождений. 2018₂. Т. 60. № 3. С. 251–273.
- Любимцева Н.Г., Бортников Н.С., Борисовский С.Е., Викентьева О.В., Прокофьев В.Ю.* Псевдоморфные ритмично-полосчатые и осцилляторные агрегаты тетраэдрит-теннантита на золоторудном месторождении Дарасун (Восточное Забайкалье, Россия): следствие взаимосвязанных реакций растворения-переотложения // ДАН. Серия Геохимия. 2018₃. Т. 483. № 1. С. 89–93.
- Ляхов Ю.В.* О горизонтальной и вертикальной температурной зональности в пределах Балейского рудного поля (Восточное Забайкалье) // Минералогическая термометрия и барометрия. 1968. Т. 1. С. 240–247.
- Ляхов Ю.В.* Температурная зональность Дарасунского месторождения // Геология руд. месторождений. 1975. Т. 17. № 2. С. 28–36.
- Мозгова Н.Н., Цепин А.И.* Блеклые руды (особенности химического состава и свойств). М.: Наука, 1983.
- Некрасов И.Я., Сорокин В.И., Осадчий Е.Г.* Распределение железа и цинка между сфалеритом и станнином при $T = 300\text{--}500\text{ }^\circ\text{C}$ и $P = 1$ кбар // Докл. АН СССР. 1976. Т. 226. № 5. С. 1166–1168.
- Перчук Л.Л.* Равновесия породообразующих минералов. Наука, 1970.
- Перчук Л.Л., Рябчиков И.Д.* Фазовое соответствие в минеральных системах // Недра, 1976. Т. 287.
- Прокофьев В.Ю., Бортников Н.С., Зорина Л.Д.* Генетические особенности золото-сульфидного месторождения Дарасун (Восточное Забайкалье, Россия) // Геология руд. месторождений. 2000. № 6. С. 526–548.
- Прокофьев В.Ю., Зорина Л.Д.* Флюидный режим Дарасунской рудно-магматической системы (Восточное Забайкалье) по данным исследования флюидных включений // Геология и геофизика. 1996. Т. 37. № 5. С. 50–61.
- Сафина Н.П., Аюпова Н.Р.* Диагенетический бурнонит из кластогенных руд Сафьяновского медно-цинково-колчеданного месторождения, Средний Урал // Записки РМО. 2017. Т. 146. № 2. С. 73–87.
- Сахарова М.С.* О зависимости состава блеклых руд от условий минералообразования // Очерки геохимии эндогенных и гипергенных процессов. М.: Наука, 1966. С. 109–118.
- Сахарова М.С.* Основные вопросы изоморфизма и генезиса блеклых руд // Геология руд. месторождений. 1966₂. № 1. С. 23–40.
- Сахарова М.С.* Минералогия золота Дарасунского месторождения (Восточное Забайкалье) // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1968. № 11. С. 51–68.
- Сахарова М.С.* Стадийность процесса рудообразования и вопросы зональности на Дарасунском золоторудном месторождении (Восточное Забайкалье) // Рудообразование и его связь с магматизмом. М.: Наука, 1972₁. С. 213–222.
- Сахарова М.С.* Типоморфизм ассоциаций минералов висмута и теллура в золотых месторождениях Восточного Забайкалья // Типоморфизм минералов и его практическое значение. М.: Недра, 1972₂. С. 233–240.
- Спиридонов Э.М., Кривицкая Н.Н., Брызгалов И.А., Куликова И.М., Городецкая М.Д.* Богатый висмутом ауристит продукт замещения мальдонита в вулканогенно-плутоногенном месторождении Дарасун (Восточное Забайкалье) // ДАН. 2010. Т. 435. № 4. С. 531–534.
- Спиридонов Э.М., Кривицкая Н.Н., Городецкая М.Д., Иванова Ю.Н., Япаскурт В.О.* О механизмах и условиях образования мышьяковистых и сурьмянистых блеклых руд // Известия ВУЗов. Геология и разведка. 2013. № 5. С. 30–36.
- Спиридонов Э.М.* О видах и разновидностях блеклых руд и рациональной номенклатуре минералов группы. Некоторые замечания об условиях образования блеклых руд // Тр. Минерал. музея АН СССР им. А.Е. Ферсмана. 1985. № 32. С. 128–146.
- Спиридонов Э.М., Филимонов С.В., Куликова И.М., Назьмова Г.Н., Кривицкая Н.Н., Брызгалов И.А., Коротаева Н.Н.* Минералы группы блеклых руд – индикаторы рудогенеза // Проблемы геологии рудных месторождений, минералогии, петрологии и геохимии. ИГЕМ РАН. 2008. С. 356–359.
- Тимофеевский Д.А.* Геология и минералогия Дарасунского золоторудного региона. М.: Недра, 1972.
- Филимонова А.А.* Об ассоциациях сульфантимонитов свинца в рудах Дарасунского месторождения // Геология руд. месторождений. 1967. Т. 9. С. 107–121.

- Чжан Тау.* Вещественный состав и текстурно-структурные особенности первичных руд некоторых жил Дарасунского месторождения СССР: Дисс. ... канд. геол.-мин. наук. М.: АН СССР ИГЕМ, 1960.
- Юргенсон Г.А., Грабеклис П.В.* Балейское рудное поле // Месторождения Забайкалья. 1995. № 2. С. 19–32.
- Apopei A.I., Damian G., Buzgar N., Buzatu A.* Mineralogy and geochemistry of Pb-Sb/As-sulfosalts from Coranda-Hondol ore deposit (Romania) – Conditions of telluride deposition // *Ore Geol. Rev.* 2016. Vol. 72. P. 857–873.
- Besu K., Bortnikov N.S., Mukerji A., Mozgova N.N., Tsepina A.I.* Mineralogical and geochemical features of the Rajpura–Dariba stratimorphic polymetallic deposit, Rajasthan, India, in *Geologiya i poleznye iskopaemye drevnikh platform (The Geology and Minerals of Ancient Platforms)*. М.: Nauka, 1984. P. 99–105.
- Bethke P.M., Barton P.B.* Distribution of some minor elements between coexisting sulfide minerals // *Econ. Geol.* 1971. Vol. 66. P. 140–163.
- Birnie R.W., Burnham C.W.* The crystal structure and extent of solid solution of geocronite // *Am. Mineral.* 1976. Vol. 61. № 9–10. P. 963–967, 970.
- Bortnikov N.S., Dobrovolskaya M.G., Genkin A.D., Naumov V.B., Shapenko V.V.* Sphalerite-galena geothermometers: distribution of cadmium, manganese, and the fractionation of sulfur isotopes // *Econ. Geol.* 1995. Vol. 90. № 1. P. 155–180.
- Buzatu A., Damian G., Dill H.G., Buzgar N., Apopei A.I.* Mineralogy and geochemistry of sulfosalts from Baia Sprie ore deposit (Romania) – new bismuth minerals occurrence // *Ore Geol. Rev.* 2015. Vol. 65. P. 132–147.
- Catchpole H., Kouzmanov K., Fontbote L.* Copper-excess stannoidite and tennantite-tetrahedrite as proxies for hydrothermal fluid evolution in a zoned Cordilleran base metal district, Morococha, central Peru // *Can. Mineral.* 2012. Vol. 50. P. 719–743.
- Charlat M., Lévy C.* Substitutions multiples dans la série tennantite-tétrahédrite // *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* 1974. Vol. 97. P. 241–250.
- Ciobanu C., Cook N., Capraru N., Damian G., Cristea P.* Mineral assemblages from the vein salband at Sacarimb, Golden Quadrilateral, Romania: I. Sulphides and sulphosalts. *Bulgarian Academy of Sciences. Geochemistry, Mineralogy and Petrology* 2005. Vol. 43. P. 47–55.
- 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. Deposita.* 1998. Vol. 34. № 1. P. 35–56.
- Costin D.* Compositional data on boumonite-CuPbSbS₃ from Varatec ore deposit, Baiut mine field, Eastern Carpathians, Romania // *Studia UBB Geologia.* 2003. Vol. 48. № 1. P. 45–54.
- Hackbarth C.J., Petersen U.* A fractional crystallization model for the deposition of argentian tetrahedrite // *Econ. Geol.* 1984. Vol. 79. P. 448–460.
- Helgeson H.C.* Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures // *Am. J. Sci.* 1969. Vol. 267. № 7. P. 729–804.
- Johnson N.E., Craig J.R., Rimstidt J.D.* Compositional trends in tetrahedrite // *The Canadian Mineralogist.* 1986. Vol. 24. № 2. P. 385–397.
- Karup-Møller S., Makovicky E.* Exploratory studies of element substitutions in synthetic tetrahedrite. Part V. Mercurian tetrahedrite // *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Abhandlungen.* 2003. Vol. 179. P. 73–83.
- Kemkina R.A.* Fahlores of the Prasolovka Au-Ag volcanogenic deposit, Kunashir Island, Russian Far East // *Russian Journal of Pacific Geology.* 2007. Vol. 1. № 2. P. 130–143.
- Kharbush S., Götzinger M., Beran A.* Compositional variations of fahlore group minerals from Austria // *Aust. J. Earth Sci.* 2007. Vol. 100. P. 44–52.
- Mei Y., Sherman D.M., Liu W., Etschmann B., Testemale D., Brugger J.* Zinc complexation in chloride-rich hydrothermal fluids (25–600 °C): a thermodynamic model derived from *ab initio* molecular dynamics. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2015. Vol. 150. P. 265–284.
- Miller J.W., Craig J.R.* Tetrahedrite-tennantite series compositional variations in the Cofer Deposit, Mineral District, Virginia // *Am. Mineral.* 1983. Vol. 68. P. 227–234.
- Moëlo Y., Makovicky E., Mozgova N.N., Jambor J.L., Cook N., Pring A., Balic-Žunic T.* Sulfosalt systematics: a review. Report of the sulfosalt sub-committee of the IMA Commission on Ore Mineralogy // *Eur. J. Mineral.* 2008. Vol. 20. № 1. P. 7–46.
- Mountain B.W., Seward T.M.* The hydrosulfide/sulfide complexes of copper (I): Experimental confirmation of the stoichiometry and stability of Cu(HS)₂ – to elevated temperatures. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2003. Vol. 67. P. 3005–3014.
- O’Leary M.J., Sack R.O.* Fe-Zn exchange reaction between tetrahedrite and sphalerite in natural environments // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1987. Vol. 96. P. 415–425.
- Palache C.* Seligmannite from Bingham, Utah // *Am. Mineral.: Journal of Earth and Planetary Materials.* 1928. Vol. 13. № 7. P. 402–405.
- Pokrovski G.S., Borisova A.Y., Roux J., Hazemann J.L., Petdang A., Tella M., Testemale D.* Antimony speciation in saline hydrothermal fluids: A combined X-ray absorption fine structure spectroscopy and solubility study // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2006. Vol. 70. № 16. P. 4196–4214.
- Prokofiev V.Yu., Garofalo P.S., Bortnikov N.S., Kovalenker V.A., Zorina L.D., Crichuk D.V., Selektor S.L.* Fluid inclusion constraints on the genesis of gold in the Darasun District (Eastern Transbaikalia), Russia // *Econ. Geol.* 2010. Vol. 105. № 2. P. 395–416.
- Raabe K.C., Sack R.O.* Growth zoning in tetrahedrite-tennantite from the Hock Hocking mine, Alma, Colorado // *Can. Mineral.* 1984. Vol. 22. P. 577–584.
- Repstock A., Voudouris P., Zeug M., Melfos V., Zhai M., Li H., Matuszczak J.* Chemical composition and varieties of fahlore-group minerals from Oligocene mineralization in the Rhodope area, Southern Bulgaria and Northern Greece // *Mineralogy and Petrology.* 2016. Vol. 110. № 1. P. 103–123.
- Sack R.O.* Thermochemistry of tetrahedrite-tennantite fahlores // *The Stability of Minerals.* Springer, Dordrecht. 1992. P. 243–266.
- Sack R.O.* Fahlore thermochemistry: Gaps inside the (Cu,Ag)₁₀(Fe,Zn)₂(Sb,As)₄S₁₃ cube // *Petrology.* 2017. Vol. 25. № 5. P. 498–515.
- Sack R.O., Ebel D.S.* As-Sb exchange energies in tetrahedrite-tennantite fahlores and bournonite-seligmannite solid solutions // *Mineral. Mag.* 1993. Vol. 57. № 389. P. 635–642.

Sack R.O., Loucks R.R. Thermodynamic properties of tetrahedrite-tennantites: constraints on the interdependence of the $Ag \leftrightarrow Cu$, $Fe \leftrightarrow Zn$, $Cu \leftrightarrow Fe$, and $As \leftrightarrow Sb$ exchange reactions // *Am. Mineral.* 1985. Vol. 70. P. 1270–1289.

Sack R.O., Ebel D.S., O'Leary M.J. Tennahedrite thermochemistry and metal zoning // *Chemical Transport in Metasomatic Processes*. Springer, Dordrecht. 1987. P. 701–731.

Scott S.D., Barnes H.L. Sphalerite geothermometry and geobarometry // *Econ. Geol.* 1971. Vol. 66. P. 653–669.

Seward T.M., Barnes H.L. Metal transport by hydrothermal ore solutions. In: Barnes H.L. (Ed.) // *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits (Third Edition)*, Wiley-Interscience, Inc., New York. 1997. Chapter 9. P. 435–486.

Testemale D., Hazemann J.L., Pokrovski G.S., Joly Y., Roux J., Argoud R., Geaymond O. Structural and electronic evolution of the $As(OH)_3$ molecule in high temperature aqueous solutions: an X-ray absorption investigation // *J. Chem. Phys.* 2004. Vol. 121. № 18. P. 8973–8982.

Tomkins A.G., Frost B.R., Pattison D.R.M. Arsenopyrite melting during metamorphism of sulfide ore deposits // *The Canadian Mineralogist*. 2006. Vol. 44. № 5. P. 1045–1062.

Wu I.J., Birnie R.W. The bournonite-seligmannite solid solution // *Am. Mineral.* 1977. Vol. 62. P. 1097–1100.

Wu I., Petersen U. Geochemistry of tetrahedrite-tennantite at Casapalca, Peru // *Econ. Geol.* 1977. Vol. 72. P. 993–1016.

Coexisting Bournonite-Seligmanite and Tennantite-Tetrahedrite Solid Solutions in Darasun Gold Deposit (Eastern Transbaikalia, Russia): Estimation of the Mineral Formation Temperature

© 2019 N.G. Lyubimtseva^{1,*}, N.S. Bortnikov^{1,**}, S.E. Borisovsky^{1,***}

¹*Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy, and Geochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

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

***E-mail: bns@igem.ru*

****E-mail: bor@igem.ru*

Mineral associations, intergrowth features, chemical composition and Sb and As distribution in coexisting fahlore and bournonite-seligmanite solid solutions in the Darasun gold deposit were studied. For the first time the almost complete solid solution was found between bournonite and seligmanite with a continuous isomorphism between Sb and As in the range of $Sb/(Sb + As)$ ratios from 0.21 to 1.00 in the Darasun deposit by EMPA. The composition of the fahlore coexisting with bournonite varies widely: $Sb/(Sb + As)$ ratios 0.03–0.96 and $Fe/(Fe + Zn)$ ratios 0.36–0.87. The coupled compositional evolution from early antimony to late arsenic in coexisting solid solutions has been established. Based on the investigation of the Sb and As distribution between coexisting fahlore and bournonite-seligmanite, the temperatures of their joint deposition and, as a result, of the productive stage, in which they are closely associated with native gold and tellurides (90–335 °C), are estimated.

Keywords: Darasun deposit, fahlore, bournonite-seligmanite, Sb and As distribution, fahlore-bournonite-seligmanite geothermometer, formation conditions, fluid evolution.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0016-777061385-104>