

УДК 553.2

ВЗАИМОСВЯЗАННЫЕ РЕАКЦИИ РАСТВОРЕНИЯ-ПЕРЕОТЛОЖЕНИЯ МИНЕРАЛОВ ТЕННАНТИТ-ТЕТРАЭДРИТОВОЙ СЕРИИ НА ЗОЛОТОРУДНОМ МЕСТОРОЖДЕНИИ ДАРАСУН (ВОСТОЧНОЕ ЗАБАЙКАЛЬЕ, РОССИЯ)

© 2019 г. Н. Г. Любимцева^{1,*}, Н. С. Бортников¹, С. Е. Борисовский¹,
О. В. Викентьева¹, В. Ю. Прокофьев¹

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

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

Поступила в редакцию 12.03.2019 г.

После доработки 19.08.2019

Принята к публикации 19.08.2019 г.

В золоторудном месторождении Дарасун обнаружены неоднородные ритмично-зональные агрегаты теннантита-IV, заместившие частично или полностью ранние однородные зерна Zn-тетраэдрита-I и идиоморфные кристаллы (Fe-Zn)-теннантита-I. Наблюдаются различные стадии замещения блеклой руды: оно начинается по границам зерен и заканчивается полным превращением в псевдоморфные агрегаты (Zn-Fe)-теннантита-IV, окаймленные Zn-тетраэдритом-IV. Последние тесно ассоциируют с бурнонитом и галенитом, отложение которых инициировало образование псевдоморфоз. Результаты РСМА показали, что на начальных стадиях отлагается (Fe-Zn)-тетраэдрит с более высоким содержанием As, чем в Zn-тетраэдрите-I. В зонально-неоднородном агрегате преобладает теннантит с широкими вариациями соотношений Sb/(Sb + As) и Fe/(Fe + Zn). В (Fe-Zn)-тетраэдрит-теннантите-IV проявлена отрицательная зависимость между соотношениями Sb/(Sb + As) и Fe/(Fe + Zn). В каждом участке на границе Zn-тетраэдрита-I и новообразованного теннантита-IV происходит разрыв смесимости между As и Sb и резкое падение Sb/(Sb + As) и увеличение Fe/(Fe + Zn). Резкие, зубчатые границы между Zn-тетраэдритом-I и новообразованным теннантитом-IV и наличие пор в новообразованном агрегате свидетельствуют о том, что образование псевдоморфоз произошло в результате взаимосвязанных реакций растворения-переотложения. Растворение инициировано нарушением химического равновесия между Zn-тетраэдритом-I и ненасыщенным флюидом из-за кристаллизации ассоциации галенита и бурнонита. Отложение тетраэдрит-теннантита-IV происходило при колебательных изменениях соотношений Sb/(Sb + As) и Fe/(Fe + Zn) из-за градиента концентраций во флюиде. По сфалерит-блеклорудному геотермометру рассчитана температура кристаллизации зонально-неоднородных агрегатов теннантита-IV, которая составила $(134-161) \pm 20$ °С. Неустойчивость раннего Zn-тетраэдрита-I обусловлена охлаждением гидротермального флюида и снижением его солёности и изменением растворимости тетраэдрита и теннантита из-за эволюции условий миграции полуметаллов.

Ключевые слова: Золоторудное месторождение Дарасун, блеклая руда, взаимосвязанные реакции растворения-переотложения, эволюция флюида, псевдоморфное замещение, химический состав в серии теннантит-тетраэдрита, узорчатые и ритмично-зональные структуры.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0016-777061638-57>

ВВЕДЕНИЕ

Замещение одного минерала другим или агрегатом новообразованных минералов — обычное явление в различных геологических процессах: магматических, метаморфических, выветривания и гидротермальных (Бетехтин и др., 1958; Коржинский, 1955; Ferry, 2000; Putnis, 2002; Ramdohr, 1980; Merino *et al.*, 1993; Maliva, Siever, 1988; Putnis, 2009; Putnis, Fernández-Díaz, 2010; Putnis, John, 2010; Slater *et al.*, 2019). Эти процессы свя-

зываются с изменениями физико-химических условий, в результате чего ранее отложившиеся минералы становятся неустойчивыми, и на их месте кристаллизуются стабильные минералы или минеральные ассоциации. При этом нередко образуются псевдоморфозы — минеральные агрегаты или кристаллы, внешние очертания которых повторяют форму полностью или частично замещенных ранних кристаллов, агрегатов минералов или органических остатков. Псевдоморфозы могут быть сложены монокристаллами или агрегатами

зерен минералов, причем структуры, форма и химические составы ранних и поздних агрегатов различаются (Putnis, 2002). Процессы замещения минералов могут быть изохимическими (при метаморфизме) или протекать с изменением химического состава при взаимодействии с флюидами или поровыми водами (Putnis, 2009; Putnis, John, 2010; Maliva, Siever, 1988₂). Было обращено внимание на то, что при метаморфизме образование псевдоморфоз типично для ретроградных процессов, но не встречается при проградных изменениях (Ferry, 2000), а реакции замещения, в результате которых возникли псевдоморфозы, требуют сохранения объема (Merino *et al.*, 1993).

Явления замещения широко распространены в процессах образования рудных месторождений. Они приводят не только к изменению минеральных ассоциаций, но и к перегруппировке химических элементов. На важность исследования структур замещения в рудах обращал внимание А.Г. Бетехтин. Он писал: “Без расшифровки анализа всех этих явлений (структур замещения) невозможно получить правильное представление о том, в какой последовательности протекали эпигенетические изменения в составе и строении руд” (Бетехтин и др., 1958, стр. 7). Реакции замещения могут привести к существенной перегруппировке металлов в рудах: изменить условия их концентрирования или зональность в размещении их в контурах рудных тел (Sack *et al.*, 2002, 2003). Структуры разложения минералов в рудах, обнаруженные как закономерные сростания новообразованных минералов, ранее детально описывались (Генкин, 1958; Ramdohr, 1980). Замещение было очевидным, так как в рудах сохранялись реликты первичных минералов. Особенно широко это явление распространено среди минералов из группы сульфосолей (Мозгова, 1985). Обусловлено это близостью термохимических свойств сульфосолей и слагающих их простых сульфидов (Barton, 1970; Craig, Barton, 1973). Поэтому даже незначительные изменения физико-химических параметров вызывают их разложение. Примерами могут служить замещение сульфидов олова и свинца тиллита ($PbSnS_2$) агрегатами касситерита и галенита (Бетехтин и др., 1958) или разложение сульфоантимонита свинца джемсонита ($FePb_4Sb_6S_{13}$) с образованием агрегатов пирротина, галенита и самородной сурьмы (Бортников и др., 1975), обусловленные сменой режима серы и кислорода или серы. Считалось, что распад твердых растворов при снижении температуры (Бетехтин и др., 1958; Ramdohr, 1980) приводит к образованию закономерных структур. В качестве примера структур распада твердого раствора можно привести закономерные сростания сульфосолей висмута, серебра и свинца, по составу промежуточные между PbS и $AgBiS_2$ – галенитом и матильдитом

(Бортников и др., 1985, 1987). Однако во многих случаях реликты первичных минералов не были обнаружены, а существование твердых растворов между вновь образованными минералами не подтверждено экспериментальными исследованиями. Примером являются закономерные сростания минералов гомологической серии семсейита-фюлlepита, возникшие, как предполагалось, вследствие распада твердого раствора (Мозгова, 1985). Однако в системе $PbS-Sb_2S_3$ твердые растворы со структурой семсейита-фюлlepита не были установлены (Bortnikov *et al.*, 1982). Известны случаи, когда валовый химический состав минералов в закономерных сростаниях (решетчатые сростания изокубанита и халькопирита) не попадает в область гомогенности промежуточного твердого раствора (iss) в системе $Cu-Fe-S$. В образовании таких структур решающую роль сыграло взаимодействие флюида с ранее отложившимися минералами: в результате реакций с ним часть элементов привносится или выносится из участков замещения и отложения минералов. Примером является образование эмульсионных включений халькопирита в сфалерите, которые долгое время считались структурами распада твердого раствора. Позднее было показано, что один из механизмов их возникновения – замещение сфалерита халькопиритом при взаимодействии сульфида цинка с медьсодержащим флюидом (Barton, Bethke, 1987; Bortnikov *et al.*, 1991).

Образование мирмекитоподобных структур сростаний халькопирита, арсенопирита и сфалерита при замещении тетраэдрита или теннантита или сростаний пирротина и гудмундита при замещении тетраэдрита описывалось неоднократно (Бортников и др., 1975; Генкин, 1958; Ramdohr, 1980; Basu *et al.*, 1984; Bortnikov *et al.*, 1993). Было показано, что разложение блеклых руд обусловлено изменением химизма (Basu *et al.*, 1984; Bortnikov *et al.*, 1993), а не восстановлением трехвалентных полуметаллов мышьяка и сурьмы до As^{-1} в арсенопирите или до Sb^{-1} в гудмундите (Генкин, 1958).

Псевдоморфные неоднородные ритмично-зональные агрегаты теннантита, образовавшиеся при интенсивном замещении раннего однородного Zn -тетраэдрита, были обнаружены в образцах золоторудного месторождения Дарасун (Любимцева и др., 2018₃). Необычность этого явления состоит в том, что теннантит-тетраэдритовый твердый раствор подвергся замещению агрегатами этого же твердого раствора, но иного состава. Подобные образования в других месторождениях, насколько нам известно, описаны не были. В представленной работе дано их первое описание и предпринята попытка выяснить механизм и причины возникновения этих агрегатов.

Возможно, что эти данные также помогут ответить на вопрос, каким же образом происходит



Фиг. 1. Схема размещения золоторудного месторождения Дарасун (Восточное Забайкалье).

1 – массивы PZ-MZ гранитов и гранодиоритов, к которым приурочено месторождение Дарасун; 2 – месторождение Дарасун.

образование псевдоморфоз. Как известно, предлагались различные механизмы, среди которых взаимная диффузия химических элементов в твердом теле (Cole, Chakraborty, 2001), ионно-обменные реакции, или реакции растворения-переотложения (Wang *et al.*, 1995). В последнем случае возможны разные причины, а именно: контролировались ли реакции замещения взаимодействием с флюидом, ненасыщенным в отношении замещаемого минерала, или процесс растворения контролировала кристаллизационная сила вновь образующихся минералов.

КРАТКАЯ ГЕОЛОГО-МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕСТОРОЖДЕНИЯ ДАРАСУН

Месторождение Дарасун расположено в 260 км к северо-востоку от г. Чита в Восточном Забайкалье (52°22' с.ш. и 115°30' в.д.) (фиг. 1) и приурочено к блоку магматических пород палеозойского возраста и пересечению глубинных разломов северо-восточного и северо-западного простира-

ний (Прокофьев и др., 2000, 2010 и ссылки там). В нем выявлено более 200 золоторудных кварц-сульфидных жил и минерализованные зоны дробления, залегающие внутри и вокруг субвулканического штока гранодиорит-порфиров в метаморфизованных габброидах и гранитоидах.

На месторождении обнаружено более 100 минералов (Тимофеевский, 1972; Прокофьев и др., 2010). Минералообразование произошло в три стадии: *раннюю*, включающую кварц-турмалиновую и пирит-арсенопиритовую ассоциации; *продуктивную*, содержащую галенит-сфалеритовую, сульфосольную и сульфоантимонитовую ассоциации; *заключительную*, представленную кварц-карбонатными ассоциациями (Ляхов, 1975; Сахарова, 1972; Тимофеевский, 1972). Главный промышленный минерал – самородное золото, которое кристаллизовалось преимущественно в ассоциации с сульфосолями. Пирит, арсенопирит, халькопирит, сфалерит, галенит, пирротин – преобладающие сульфиды. Реже встречаются антимонит и висмутин. Распространены блеклые руды,

сульфоантимониты свинца, сульфовисмутиты свинца, теллуриды Pb, Bi, Ag, Au и сульфотеллуриды Bi. Главный нерудный минерал – кварц, реже встречаются карбонаты, турмалин, серицит и хлорит (Тимофеевский, 1972).

Краткое описание блеклых руд месторождения

Блеклые руды месторождения Дарасун встречаются в массивных галенит-сфалеритовых, блекло-рудно-халькопиритовых и галенит-бурнонит-блеклорудных агрегатах. Они выполняют межзерновые пространства в ранних кварце, пирите и арсенопирите. В них также обнаружены поздние кварц, пирит, арсенопирит, самородное золото, теллуриды висмута, серебра и золота, самородный висмут, карбонаты, сульфосоли: сульфоантимониты серебра, сульфовисмутиты свинца и другие. Выделено четыре генерации блеклой руды. Ранняя блеклая руда-I образует аллотриоморфнозернистые срастания со сфалеритом-I, галенитом-I и мелкозернистыми пиритом и арсенопиритом со взаимными границами. Блеклая руда-II и сфалерит-II ассоциируют с халькопиритом. Блеклая руда-III замещает халькопирит с образованием кольцевых скоплений мелких зерен пирита-III, с ней ассоциируют также “звездочки” сфалерита-III, галенит-II, самородное золото, теллуриды Bi, Pb, Ag, или слагает агрегаты

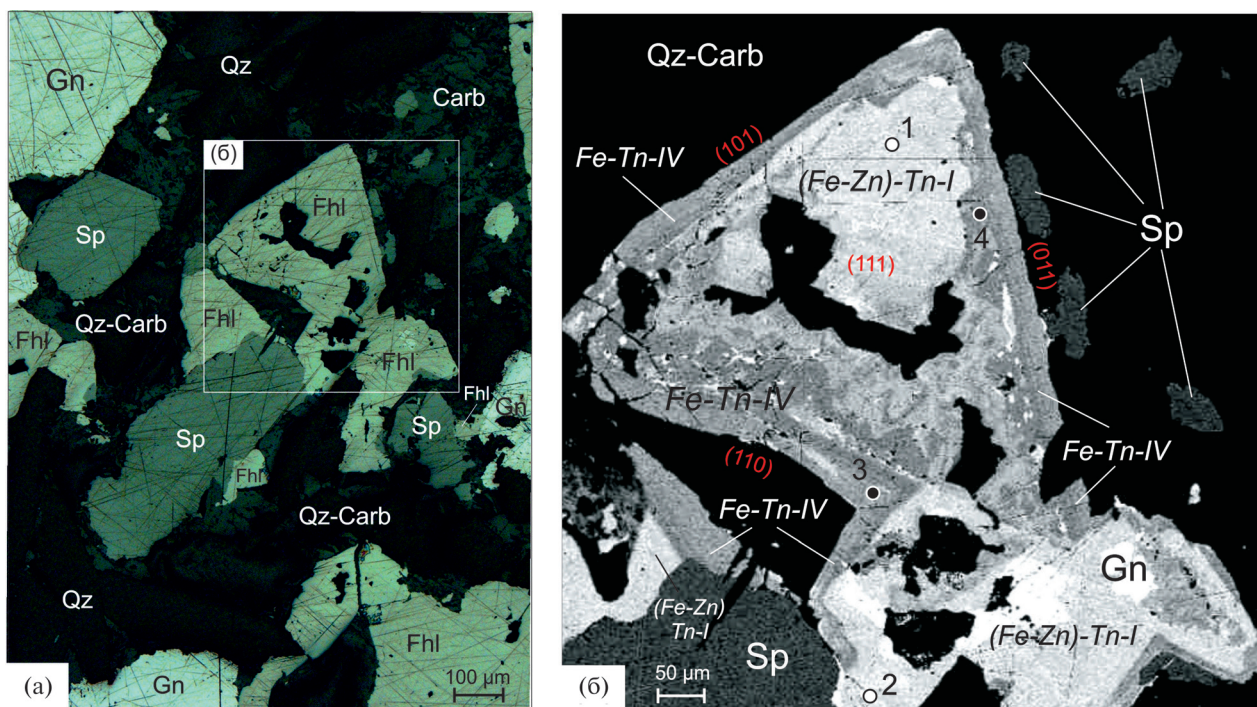
с бурнонитом-I и галенитом-III в интерстициях и прожилках в пирит-арсенопиритовых агрегатах. Блеклая руда-IV образует зонально-неоднородные агрегаты в срастании с бурнонитом-II, галенитом-IV и сульфосолями Ag и Bi, возникшие при замещении ранней блеклой руды-I.

Блеклая руда месторождения Дарасун характеризуется низкими содержаниями Ag и образует теннантит-тетраэдритовую серию с полным изоморфизмом между Sb и As и между Fe и Zn (Любимцева и др., 2018₁). Проявлена тенденция к преобладанию As над Sb от ранних к поздним генерациям блеклой руды. Отложение блеклой руды месторождения Дарасун происходило при снижении температуры от 355 до 90 °С, фугитивности серы от 10^{-5.1} до 10^{-11.0} и солёности флюида (Любимцева и др., 2018₂, 2019).

СТРУКТУРЫ, СТАДИИ И ХИМИЗМ ПРОЦЕССА ЗАМЕЩЕНИЯ

Замещение кристалла (Fe-Zn)-теннантита-I

Среди агрегатов зерен блеклой руды, сфалерита и галенита в кварц-карбонатном агрегате (фиг. 2а) обнаружено замещение идиоморфного кристалла (Fe-Zn)-теннантита-I (сечение (111)) Fe-теннантитом-IV, который образует срастания



Фиг. 2. Замещение идиоморфного кристалла и фрагментов других зерен (Fe-Zn)-теннантита-I поздним зонально-неоднородным агрегатом Fe-теннантита-IV. а – блеклая руда (Fhl) находится в ассоциации с галенитом (Gn) и сфалеритом (Sp) в межзерновых пространствах кварц-карбонатного агрегата (Qz-Carb); б – Fe-теннантит-IV (Fe-Tn-IV) образует каймы с пылевидными включениями галенита и бурнонита вокруг раннего (Fe-Zn)-теннантита-I ((Fe-Zn)-Tn-I). Агрегат блеклой руды содержит поры, образовавшиеся при растворении (Fe-Zn)-теннантита-I. Фотография в отраженном свете (а) и ее увеличенный фрагмент в BSE (б). Здесь и далее отмечены точки анализов, номера которых соответствуют номерам анализов в таблице 1.

Таблица 1. Результаты РСМА ранней блеклой руды и новообразованной в продуктах замещения из описанных агрегатов месторождения Дарасун.

№ фиг.	№ ан.	Минерал	Концентрация, мас. %								Сумма	Валентности	Формула, рассчитанная на 29 атомов	Sb/(Sb + As)	Fe/(Fe + Zn)	
			Ag	Cu	Zn	Fe	Pb	Sb	As	Bi						S
2	1	Fe-Zn-Tn*	0.50	40.06	4.34	3.56	0.09	12.32	11.56	0.11	26.54	100.4	(Cu _{9,88} Ag _{0,07}) _{9,95} (Zn _{1,04} Fe _{1,00}) _{2,04} (Sb _{1,59} As _{2,42}) _{4,00} S _{12,98}	0.40	0.49	
	2	Fe-Zn-Tn*	0.27	40.96	4.32	3.58	0.09	11.18	12.47	0.06	27.19	100.21	(Cu _{9,91} Ag _{0,04}) _{9,95} (Zn _{1,02} Fe _{0,99}) _{2,00} (Sb _{1,41} As _{2,56}) _{3,97} S _{13,04}	0.36	0.49	
	3	Fe-Tn	0.07	42.02	3.82	4.24	0.12	3.52	17.62	0.15	27.81	99.48	(Cu _{9,93} Ag _{0,01}) _{9,94} (Zn _{0,88} Fe _{1,14}) _{2,02} (Sb _{0,43} As _{3,53}) _{3,97} S _{13,03}	0.11	0.57	
	4	Fe-Tn	0.73	42.18	2.66	5.45	0.07	1.51	19.30	0.09	28.39	100.66	(Cu _{9,78} Ag _{0,10}) _{9,88} (Zn _{0,60} Fe _{1,44}) _{2,04} (Sb _{0,18} As _{3,80}) _{3,98} S _{13,05}	0.05	0.71	
3	5	Zn-Td*	0.69	38.22	5.16	2.61	0.15	24.11	3.55	0.08	25.25	99.92	(Cu _{9,86} Ag _{0,11}) _{9,97} (Zn _{1,29} Fe _{0,77}) _{2,06} (Sb _{3,25} As _{0,78}) _{4,02} S _{12,92}	0.81	0.37	
	6	Zn-Td*	0.80	37.81	4.63	2.99	0.10	23.83	4.00	0.09	25.14	99.39	(Cu _{9,80} Ag _{0,12}) _{9,92} (Zn _{1,17} Fe _{0,88}) _{2,05} (Sb _{3,22} As _{0,88}) _{4,10} S _{12,91}	0.79	0.43	
	7	Zn-Td*	0.59	38.10	5.16	2.64	0.11	23.87	3.85	0.10	25.02	99.44	(Cu _{9,87} Ag _{0,09}) _{9,96} (Zn _{1,30} Fe _{0,78}) _{2,08} (Sb _{3,23} As _{0,85}) _{4,07} S _{12,85}	0.79	0.37	
	8	Fe-Zn-Td	0.69	38.59	4.02	3.68	0.13	19.32	7.19	0.12	26.02	99.76	(Cu _{9,73} Ag _{0,10}) _{9,84} (Zn _{0,99} Fe _{1,06}) _{2,04} (Sb _{2,54} As _{1,54}) _{4,08} S _{13,01}	0.62	0.52	
	9	Zn-Tn	0.24	39.84	5.35	3.51	0.18	12.66	11.49	0.09	26.78	100.14	(Cu _{9,73} Ag _{0,03}) _{9,76} (Zn _{1,27} Fe _{0,97}) _{2,24} (Sb _{1,61} As _{2,38}) _{3,99} S _{12,97}	0.40	0.43	
	10	Zn-Tn	0.11	40.04	6.76	2.39	0.11	12.19	11.72	0.07	26.65	100.13	(Cu _{9,79} Ag _{0,02}) _{9,80} (Zn _{1,61} Fe _{0,67}) _{2,27} (Sb _{1,56} As _{2,43}) _{3,98} S _{12,91}	0.39	0.29	
	11	Zn-Tn	0.64	38.73	7.56	2.15	0.17	11.61	12.22	0.17	27.18	100.43	(Cu _{9,41} Ag _{0,09}) _{9,50} (Zn _{1,79} Fe _{0,59}) _{2,38} (Sb _{1,47} As _{2,52}) _{3,99} S _{13,09}	0.37	0.25	
	12	Fe-Tn	0.11	41.54	3.41	4.63	0.16	6.16	15.69	0.09	27.39	99.41	(Cu _{9,94} Ag _{0,02}) _{9,95} (Zn _{0,79} Fe _{1,26}) _{2,05} (Sb _{0,77} As _{3,18}) _{3,95} S _{12,99}	0.19	0.61	
	13	Fe-Tn	0.09	41.33	3.44	5.13	0.11	4.79	16.10	0.11	27.47	98.70	(Cu _{9,87} Ag _{0,01}) _{9,89} (Zn _{0,80} Fe _{1,39}) _{2,19} (Sb _{0,60} As _{3,26}) _{3,86} S _{13,01}	0.15	0.64	
	14	Fe-Tn	0.06	41.71	3.08	5.26	0.10	1.71	18.82	0.07	28.05	98.86	(Cu _{9,81} Ag _{0,01}) _{9,82} (Zn _{0,70} Fe _{1,41}) _{2,11} (Sb _{0,21} As _{3,75}) _{3,96} S _{13,08}	0.05	0.67	
	4	15	Zn-Tdk	0.41	38.75	5.21	2.45	0.13	22.27	4.99	0.36	25.41	100.15	(Cu _{9,92} Ag _{0,06}) _{9,98} (Zn _{1,30} Fe _{0,71}) _{2,01} (Sb _{2,97} As _{1,08}) _{4,06} S _{12,89}	0.73	0.36
		16	Zn-Td*	0.90	38.79	4.88	2.81	0.07	22.10	5.19	0.15	25.79	100.68	(Cu _{9,83} Ag _{0,13}) _{9,97} (Zn _{1,20} Fe _{0,81}) _{2,01} (Sb _{2,92} As _{1,12}) _{4,04} S _{12,96}	0.72	0.40
		17	Zn-Td*	0.51	39.16	4.80	2.75	0.08	20.60	6.33	0.12	25.84	100.19	(Cu _{9,90} Ag _{0,08}) _{9,98} (Zn _{1,18} Fe _{0,79}) _{1,97} (Sb _{2,72} As _{1,36}) _{4,08} S _{12,95}	0.67	0.40
		18	Zn-Tdk	0.40	38.93	4.76	2.89	0.20	18.73	7.05	0.23	25.49	98.75	(Cu _{9,94} Ag _{0,06}) _{10,00} (Zn _{1,18} Fe _{0,84}) _{2,02} (Sb _{2,50} As _{1,53}) _{4,02} S _{12,90}	0.62	0.42
19		Fe-Tn	0.27	40.62	3.65	4.13	0.12	10.67	12.80	0.10	26.65	99.07	(Cu _{9,95} Ag _{0,04}) _{9,98} (Zn _{0,87} Fe _{1,15}) _{2,02} (Sb _{1,36} As _{2,66}) _{4,02} S _{12,93}	0.34	0.57	
20		Fe-Zn-Tn	0.09	41.37	4.07	4.14	0.17	8.84	14.10	0.12	27.32	100.30	(Cu _{9,92} Ag _{0,01}) _{9,93} (Zn _{0,95} Fe _{1,13}) _{2,08} (Sb _{1,11} As _{2,87}) _{3,97} S _{12,98}	0.28	0.54	
21		Fe-Zn-Tn	0.11	41.57	3.92	3.99	0.17	5.88	15.49	-	27.28	98.41	(Cu _{10,01} Ag _{0,02}) _{10,03} (Zn _{0,92} Fe _{1,09}) _{2,01} (Sb _{0,74} As _{3,17}) _{3,90} S _{13,03}	0.19	0.54	
22		Fe-Zn-Tn	0.08	42.16	4.04	4.06	0.18	2.83	18.30	0.06	28.35	100.22	(Cu _{9,85} Ag _{0,01}) _{9,86} (Zn _{0,92} Fe _{1,08}) _{2,00} (Sb _{0,35} As _{3,62}) _{3,97} S _{13,13}	0.09	0.54	
23		Fe-Tn	0.11	41.70	2.58	5.19	0.09	2.72	18.61	0.08	28.43	99.51	(Cu _{9,77} Ag _{0,02}) _{9,78} (Zn _{0,59} Fe _{1,38}) _{1,97} (Sb _{0,33} As _{3,70}) _{4,03} S _{13,20}	0.08	0.70	
5r R-2		24	Zn-Td*	1.00	37.74	5.26	2.42	0.15	23.68	3.34	0.56	25.89	100.03	(Cu _{9,69} Ag _{0,15}) _{9,84} (Zn _{1,31} Fe _{0,71}) _{2,02} (Sb _{3,17} As _{0,73}) _{4,04} S _{13,18}	0.81	0.35
	25	Fe-Zn-Td-Tn	0.61	39.68	4.18	3.41	0.19	14.57	9.67	0.58	26.95	99.83	(Cu _{9,80} Ag _{0,09}) _{9,88} (Zn _{1,00} Fe _{0,96}) _{1,96} (Sb _{1,88} As _{2,02}) _{3,95} S _{13,19}	0.48	0.49	
	26	Fe-Zn-Tn-Td	0.64	39.20	4.26	3.38	0.08	15.31	8.80	0.48	27.20	99.34	(Cu _{9,70} Ag _{0,09}) _{9,80} (Zn _{1,03} Fe _{0,95}) _{1,98} (Sb _{1,98} As _{1,85}) _{3,86} S _{13,34}	0.52	0.48	
	27	Fe-Zn-Td	0.78	38.95	4.62	3.19	0.12	16.72	7.78	0.62	26.50	99.27	(Cu _{9,77} Ag _{0,12}) _{9,88} (Zn _{1,12} Fe _{0,91}) _{2,03} (Sb _{2,19} As _{1,63}) _{3,89} S _{13,17}	0.57	0.45	
28	Zn-Td	0.86	38.54	4.78	2.97	0.17	19.23	6.13	0.78	26.27	99.73	(Cu _{9,74} Ag _{0,13}) _{9,87} (Zn _{1,17} Fe _{0,85}) _{2,03} (Sb _{2,54} As _{1,31}) _{3,91} S _{13,17}	0.66	0.42		

5д R-4	29	Zn-Td*	0.96	38.41	4.57	2.88	0.20	19.21	5.88	0.78	26.59	99.48	95.1	(Cu _{9,71} Ag _{0,14}) _{9,85} (Zn _{0,12} Fe _{0,83}) _{1,95} (Sb _{2,53} As _{1,26} Bi _{0,06}) _{3,86} S _{13,32}	0.67	0.42	
	30	Fe-Zn-Tn	0.35	40.75	3.90	3.88	0.09	9.40	13.23	0.24	27.90	99.75	95.8	(Cu _{9,79} Ag _{0,05}) _{9,84} (Zn _{0,91} Fe _{1,06}) _{1,97} (Sb _{1,18} As _{2,70} Bi _{0,02}) _{3,89} S _{13,28}	0.30	0.54	
	31	Fe-Tn	0.10	42.45	2.34	5.78	0.15	1.11	19.01	19.01	0.16	29.01	100.10	96.0	(Cu _{9,79} Ag _{0,01}) _{9,80} (Zn _{0,52} Fe _{1,52}) _{2,04} (Sb _{0,13} As _{5,72} Bi _{0,01}) _{3,86} S _{13,26}	0.03	0.74
	32	Fe-Tn	0.16	41.78	2.74	5.13	0.13	2.69	17.94	17.94	0.14	28.78	99.47	95.4	(Cu _{9,79} Ag _{0,02}) _{9,78} (Zn _{0,62} Fe _{1,36}) _{1,98} (Sb _{0,33} As _{5,55} Bi _{0,01}) _{3,89} S _{13,32}	0.08	0.69
	33	Fe-Tn	0.21	40.98	3.43	4.39	0.13	7.95	14.46	14.46	-	28.28	99.85	95.5	(Cu _{9,74} Ag _{0,03}) _{9,77} (Zn _{0,79} Fe _{1,19}) _{1,98} (Sb _{0,99} As _{2,92}) _{3,90} S _{13,33}	0.25	0.60
34	Fe-Tn	0.12	41.69	2.90	4.74	0.16	3.68	17.06	17.06	0.10	28.69	99.14	94.5	(Cu _{9,80} Ag _{0,02}) _{9,82} (Zn _{0,66} Fe _{1,27}) _{1,93} (Sb _{0,45} As _{3,40} Bi _{0,01}) _{3,86} S _{13,37}	0.12	0.66	
35	Fe-Zn-Tn	0.32	39.35	4.47	3.10	0.27	13.16	10.62	10.62	-	27.16	98.48	95.7	(Cu _{9,74} Ag _{0,05}) _{9,78} (Zn _{1,07} Fe _{0,87}) _{1,95} (Sb _{1,70} As _{2,23}) _{3,93} S _{13,32}	0.43	0.45	
5е R-3	36	Fe-Zn-Tn	0.34	40.98	4.03	3.69	0.14	8.13	13.92	-	27.90	99.29	95.4	(Cu _{9,84} Ag _{0,05}) _{9,89} (Zn _{0,94} Fe _{1,01}) _{1,95} (Sb _{1,02} As _{2,84}) _{3,86} S _{13,28}	0.26	0.52	
	37	Fe-Zn-Tn	0.32	40.55	4.08	3.80	0.09	11.02	11.87	0.20	27.66	99.71	95.6	(Cu _{9,81} Ag _{0,04}) _{9,86} (Zn _{0,96} Fe _{1,04}) _{2,00} (Sb _{1,39} As _{2,44} Bi _{0,01}) _{3,84} S _{13,27}	0.36	0.52	
	38	Fe-Tn	0.23	41.26	3.40	4.48	0.30	5.54	15.70	15.70	0.22	28.37	99.61	95.2	(Cu _{9,77} Ag _{0,03}) _{9,80} (Zn _{0,78} Fe _{1,22}) _{2,00} (Sb _{0,68} As _{3,13} Bi _{0,02}) _{3,85} S _{13,31}	0.18	0.61
	39	Fe-Tn	0.34	40.97	3.80	4.16	0.10	8.09	13.74	13.74	0.74	27.95	100.17	95.9	(Cu _{9,80} Ag _{0,05}) _{9,84} (Zn _{0,88} Fe _{1,13}) _{2,01} (Sb _{1,01} As _{2,79} Bi _{0,05}) _{3,85} S _{13,24}	0.27	0.56
	40	Fe-Tn	0.21	41.79	2.98	4.87	0.08	2.48	17.81	17.81	0.32	28.83	99.64	94.6	(Cu _{9,76} Ag _{0,03}) _{9,79} (Zn _{0,68} Fe _{1,29}) _{1,97} (Sb _{0,30} As _{5,53} Bi _{0,02}) _{3,85} S _{13,34}	0.08	0.66
	41	Fe-Tn	0.22	41.32	3.67	4.15	0.13	7.46	14.11	14.11	0.44	28.09	99.71	95.2	(Cu _{9,86} Ag _{0,03}) _{9,89} (Zn _{0,85} Fe _{1,13}) _{1,98} (Sb _{0,93} As _{2,86} Bi _{0,03}) _{3,82} S _{13,29}	0.25	0.57
	42	Fe-Tn	0.18	42.06	2.14	5.70	0.19	2.19	17.82	17.82	0.10	28.78	99.36	94.7	(Cu _{9,82} Ag _{0,02}) _{9,84} (Zn _{0,48} Fe _{1,51}) _{1,99} (Sb _{0,27} As _{3,53} Bi _{0,01}) _{3,80} S _{13,31}	0.07	0.76
	43	Fe-Tn	0.12	42.34	1.91	5.83	0.15	1.03	18.75	18.75	0.10	29.03	99.37	94.5	(Cu _{9,82} Ag _{0,02}) _{9,83} (Zn _{0,43} Fe _{1,54}) _{1,97} (Sb _{0,12} As _{5,69} Bi _{0,01}) _{3,82} S _{13,34}	0.03	0.78
	44	Fe-Tn	0.17	41.77	2.71	5.22	0.09	3.94	17.00	17.00	0.10	28.39	99.47	96.4	(Cu _{9,82} Ag _{0,02}) _{9,85} (Zn _{0,62} Fe _{1,40}) _{2,02} (Sb _{0,48} As _{3,39} Bi _{0,01}) _{3,88} S _{13,23}	0.12	0.69
	45	Fe-Tn	0.13	42.68	2.27	5.60	0.07	0.93	19.07	-	-	29.13	100.01	95.1	(Cu _{9,84} Ag _{0,02}) _{9,85} (Zn _{0,51} Fe _{1,47}) _{1,98} (Sb _{0,11} As _{3,73}) _{3,84} S _{13,31}	0.03	0.74
	46	Fe-Zn-Tn	0.09	41.96	4.21	3.87	0.17	2.85	17.60	17.60	0.07	28.60	99.54	95.6	(Cu _{9,83} Ag _{0,01}) _{9,85} (Zn _{0,96} Fe _{1,03}) _{1,99} (Sb _{0,35} As _{3,50} Bi _{0,01}) _{3,85} S _{13,28}	0.09	0.52
5ж	47	Fe-Zn-Tn	0.38	41.24	4.05	4.13	0.08	9.39	13.39	0.34	27.41	100.41	99.3	(Cu _{9,90} Ag _{0,05}) _{9,95} (Zn _{0,95} Fe _{1,13}) _{2,07} (Sb _{1,18} As _{2,73}) _{3,90} S _{13,04}	0.30	0.54	
	48	Fe-Zn-Tn	0.20	42.36	4.21	4.11	-	2.82	17.78	0.18	28.33	100.17	97.8	(Cu _{9,90} Ag _{0,03}) _{9,92} (Zn _{0,96} Fe _{1,09}) _{2,05} (Sb _{0,34} As _{5,52}) _{3,87} S _{13,12}	0.09	0.53	
	49	Fe-Tn	0.17	42.36	2.65	5.55	0.09	2.31	18.12	0.14	28.13	99.56	98.7	(Cu _{9,92} Ag _{0,02}) _{9,95} (Zn _{0,60} Fe _{1,48}) _{2,08} (Sb _{0,28} As _{3,60}) _{3,88} S _{13,06}	0.07	0.71	
	50	Fe-Tn	0.26	42.72	2.33	5.79	0.15	1.38	18.94	18.94	0.09	28.58	100.30	98.0	(Cu _{9,89} Ag _{0,04}) _{9,92} (Zn _{0,52} Fe _{1,52}) _{2,05} (Sb _{0,17} As _{3,72}) _{3,88} S _{13,11}	0.04	0.74
	51	Fe-Tn	0.24	42.43	2.02	5.95	0.16	1.03	18.83	18.83	0.16	28.66	99.66	96.5	(Cu _{9,86} Ag _{0,03}) _{9,89} (Zn _{0,46} Fe _{1,57}) _{2,03} (Sb _{0,12} As _{3,71}) _{3,84} S _{13,20}	0.03	0.77

Примечание. Для фиг. 2-4, 5ж анализы представлены по мере уменьшения соотношения Sb/(Sb + As), для фиг. 5з, д, е – в порядке расположения их на профилях R-2, R-4 и R-3, соответственно. Обозначения: * – протоминерал, к – кайма, “-” – ниже предела обнаружения (п.о.). РСМА выполнены в лаборатории анализа минерального вещества ИГЕМ РАН на электронно-зондовом микроанализаторе JEOL JXA-8200, оснащённом 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 сек, на элементы примеси 20–40 сек. Использовались следующие аналитические линии: La для Sb, Se, Ag, As, Te, Sn; Kα для Zn, S, Cu, Fe, Ni, Co, Mn; Mα для Hg, Bi, Pb; Lβ для Cd. Стандартами служили AgSbS₂ 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 Bi, 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. Содержание Cd в анализах (мас. %): 0.10 – 5, 48; 0.11 – 12; 0.12 – 15, 40; 0.16 – 4; 0.18 – 39; Se: 0.06 – 1, 15, 19, 41, 46; 0.07 – 18, 32; 0.08 – 2, 20, 45; 0.09 – 10, 36, 38, 51; 0.10 – 37, 39; 0.11 – 4; 0.12 – 5; 0.13 – 12, 43; 0.14 – 31; 0.16 – 13, 40, 42.

с несколькими фрагментами зерен с зонально-неоднородным¹ строением (фиг. 2б).

Замещаемый кристалл – (Fe-Zn)-теннантит с соотношением $Sb/(Sb + As)$ 0.40 и примерно одинаковыми концентрациями железа и цинка – $Fe/(Fe + Zn)$ 0.49 (табл. 1, ан. 1). При его замещении образуется *реакционная кайма*. Границы между каймой и внутренним ядром резкие, четкие, неровные и зубчатые, что является признаком реакционного взаимодействия. В кайме обнаруживается нечеткая хаотичная (мозаичная) зональность с элементами зубчато- и волнисто-узурчатой зональностей. Внутренняя зона каймы неравномерно развита вокруг ядра: практически отсутствует в направлении граней (101) и (011), и наиболее развита в направлении грани (110), где имеет ширину 30–40 мкм. Следующая ее зона (темно-серого цвета) также не одинаковой мощности: со стороны грани (101) виден лишь ее фрагмент в виде тонкого, секущего ядро прожилка; со стороны грани (011) – граница этой зоны с ядром зубчатая, со стороны грани (110) – цементирует предыдущую зону. Ее внутренняя граница зазубренная, а со стороны каймы – плавно-волнистая. К этой зоне приурочено значительное количество пор, а по границе между зонами развиты цепочки мелких включений галенита, по-видимому, выполнивших поры. Самая темная зона в кайме – Fe-теннантит с максимальными содержаниями As и Fe – соотношения $Sb/(Sb + As)$ 0.05 и $Fe/(Fe + Zn)$ 0.71 (табл. 1, ан. 4). Внешняя зона реакционной каймы имеет примерно одинаковую мощность, а в ее строении слабо улавливается наличие тончайших осцилляций. Эта зона сложена Fe-теннантитом с меньшим содержанием As, чем самая темная зона в кайме: соотношение $Sb/(Sb + As)$ в ней 0.11, а содержание железа существенно ниже – $Fe/(Fe + Zn)$ 0.57 (табл. 1, ан. 3).

Зазубренность границ каймы и ее неодинаковая мощность – следствие того, что флюид проник в кристалл неравномерно по ослабленным зонам в нем. Описанные взаимоотношения однозначно указывают на то, что кайма образовалась в результате замещения, а не нарастания.

Замещению подверглись фрагменты других однородных зерен (Zn-Fe)-теннантита-I с соотношениями $Sb/(Sb + As)$ 0.39–0.34 и $Fe/(Fe + Zn)$ 0.50 (табл. 1, ан. 2). Они частично окружены каймами (фиг. 2б), состав которых изменяется от практически чистого Fe-теннантита до (Zn-Fe)-теннантита: соотношения $Sb/(Sb + As)$ и $Fe/(Fe + Zn)$ в них соответственно варьируют 0.07–0.17 и 0.47–0.66.

Типичная особенность описанных сростаний – появление микропор в новообразованных агрегатах.

¹ “Зонально-неоднородными” мы называем агрегаты с зональным строением, в которых каждая отдельная зона неоднородна и/или зоны имеют различную структуру.

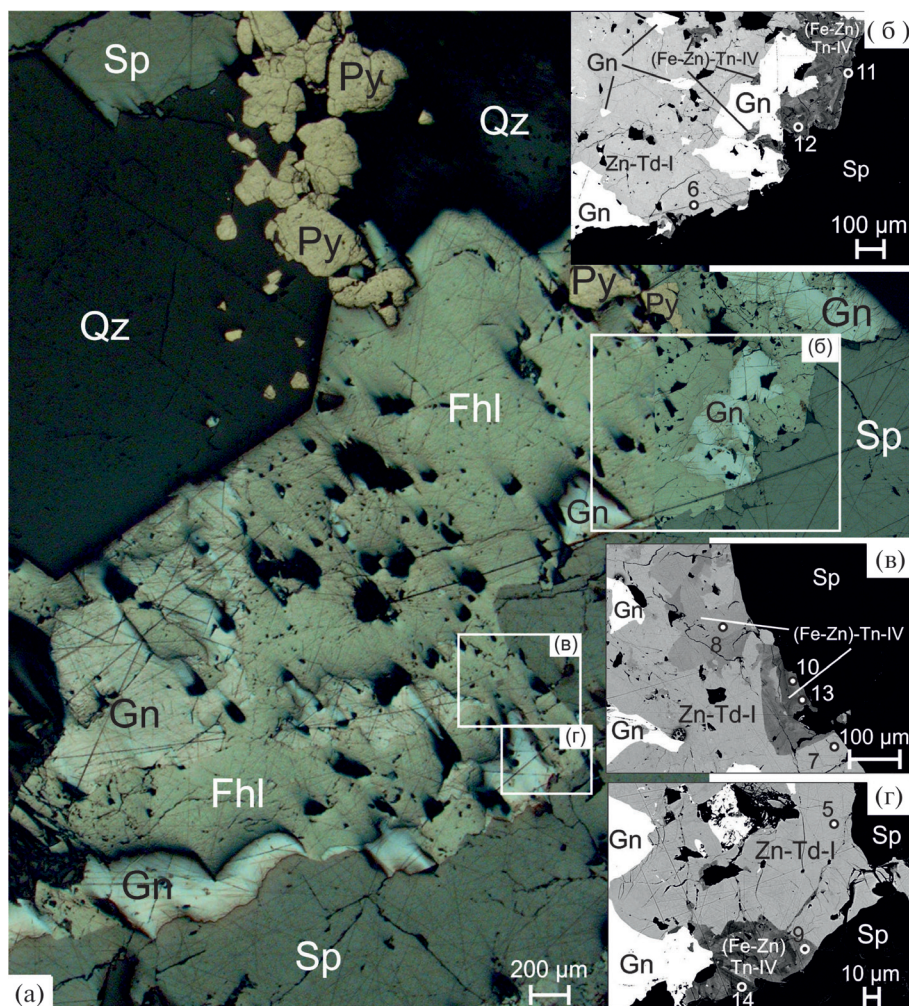
Они сохраняются полыми или заполняются поздними минералами – галенитом, бурнонитом, карбонатом. Следует отметить, что центральная часть кристалла раннего (Zn-Fe)-теннантита-I также подверглась замещению: в нем наблюдается включение карбоната, заполнившее полость. Растворение центральных частей зерен начинается после того, как завершается реакционное их замещение вдоль границ. Это явление описано при процессах выветривания (Merino *et al.*, 1993).

Образование реакционных границ и микропор как в новообразованных агрегатах, так и в центральной части протоминерала свидетельствует о том, что кристаллы (Zn-Fe)-теннантита-I подверглись растворению с последующим замещением. В результате возникли агрегаты, повторяющие форму замещаемого кристалла, т. е. *псевдоморфозы*. Необычность этого процесса заключается в том, что классические псевдоморфозы – это минеральные агрегаты, повторяющие форму замещенного минерала, с не присущими ему химическим составом и структурой. В описанном случае происходит замещение промежуточного Sb-As-члена теннантит-тетраэдритовой серии крайним As-членом той же изоморфной серии.

Замещение агрегатов Zn-тетраэдрита-I

Замещение Zn-тетраэдрита-I обнаружено среди агрегатов мелкокристаллического пирита, сфалерита, блеклой руды, выполняющих пространства между зернами кварца; кварц и пирит представлены идиоморфными кристаллами. Границы зерен Zn-тетраэдрита-I и сфалерита взаимные, без видимых признаков замещения одного минерала другим. Агрегаты галенита проникают между зернами сфалерита и Zn-тетраэдрита-I и замещают их. На расстоянии в 1–2 мм наблюдалась различная степень интенсивности замещения Zn-тетраэдрита-I: от развития по краям зерен до полного его замещения новообразованным агрегатом (Zn-Fe)-теннантита-IV. При этом другие минералы из этих сростаний не подверглись заметному замещению, лишь зерна кварца незначительно разъедаются по периферии.

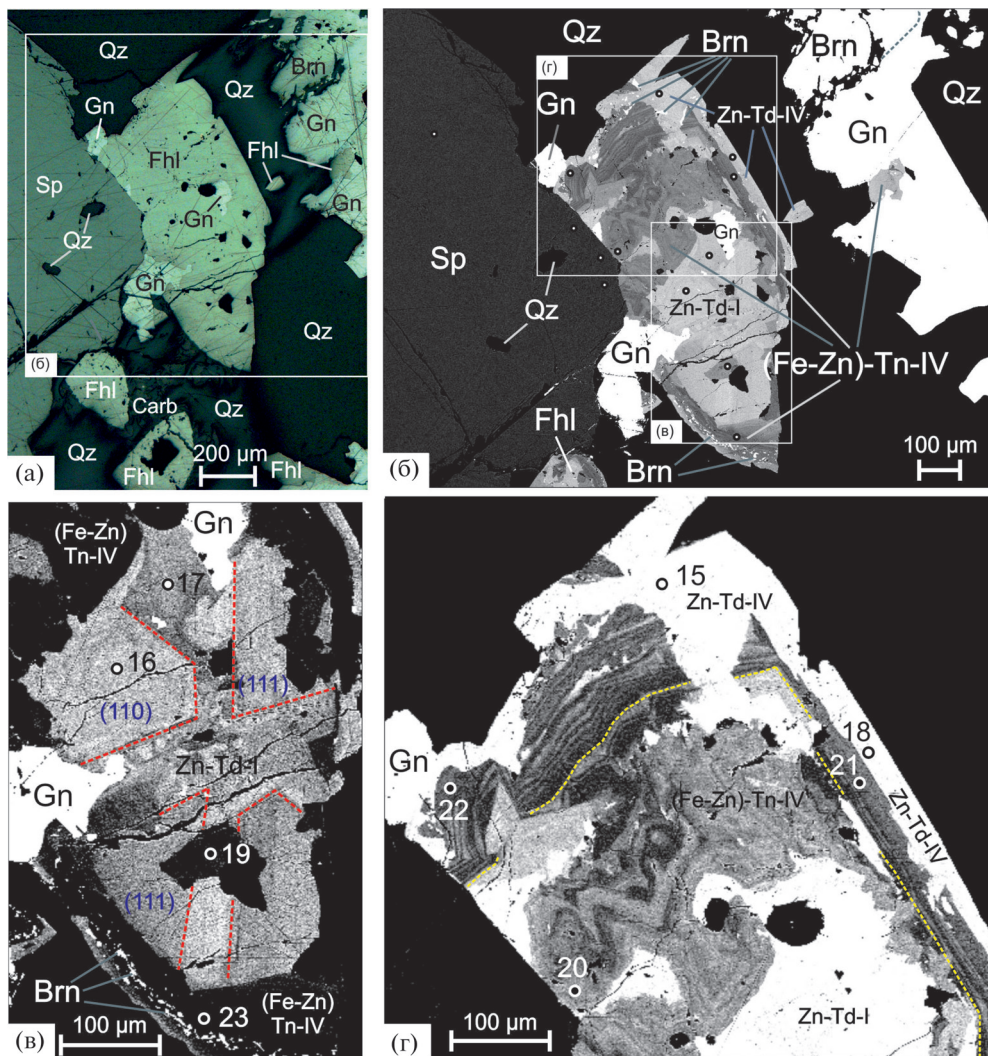
Начальная стадия замещения Zn-тетраэдрита-I, состав которого меняется незначительно: соотношения $Sb/(Sb + As)$ и $Fe/(Fe + Zn)$ соответственно 0.62–0.83 и 0.32–0.44 (табл. 1, ан. 5–7, 16–17, 24, 29), начинается с образования зонально-неоднородных агрегатов теннантита вдоль его контакта со сфалеритом (фиг. 3). Узурчатые зонально-неоднородные агрегаты различаются по своей внутренней структуре и составу: представляют собой зональные агрегаты с чередованием тонких зон (фиг. 3б) или пятнистыми сростаниями блеклой руды (фиг. 3в, г). Поздний теннантит, отличающийся более темным цветом, образует “язычки”, проникающие в ранний Zn-тетраэдрит.



Фиг. 3. Начальная стадия замещения Zn-тетраэдрита-I неоднородными агрегатами (Fe-Zn)-теннантита-IV. а – пирит-галенит-сфалерит-блеклорудный агрегат в промежутках между зернами кварца. Цепочки зерен пирита (Py) приурочены к краевым частям и границам зерен кварца. Выделения галенита располагаются на границе сфалерита и блеклой руды. Пирит и галенит – более поздние минералы, их отложение ассоциируется с образованием неоднородных агрегатов (Fe-Zn)-теннантита-IV; б – неоднородно-зональный (Fe-Zn)-теннантит-IV вместе с галенитом развиваются по границе Zn-тетраэдрита-I (Zn-Td-I) и сфалерита; в – образовании неоднородных агрегатов (Fe-Zn)-теннантита-IV вдоль контакта Zn-тетраэдрита-I и сфалерита и его микронных цепочечных выделений внутри агрегатов Zn-тетраэдрита-I; г – неоднородно-зональные агрегаты (Fe-Zn)-теннантита-IV в сростании с галенитом на границе Zn-тетраэдрита-I и сфалерита, видны нитевидные просечки (Fe-Zn)-теннантита-IV в Zn-тетраэдрите-I, замещающие последний. Фотография в отраженном свете (а) и ее увеличенные фрагменты в BSE (б–г).

Видны цепочки субмикронных выделений и мельчайшие червеобразные включения теннантита вблизи мелких пор в Zn-тетраэдрите. Новообразованные агрегаты сложены теннантитом с широкими вариациями состава. Обнаружен практически чистый теннантит ($Sb/(Sb + As) 0.04–0.05$) (табл. 1, ан. 14) и теннантит с соотношениями $Sb/(Sb + As)$ от 0.11 до 0.19 (табл. 1, ан. 12–13). В нем Fe преобладает над Zn – соотношение $(Fe/(Fe + Zn) 0.75–0.61)$. Присутствует теннантит с соотношениями $Sb/(Sb + As)$ от 0.29 до 0.42 с примерно одинаковыми содержаниями Fe и Zn: соотношение $Fe/(Fe + Zn) 0.53–0.42$ (табл. 1, ан. 9) и с преобладанием Zn над Fe: соотношение $Fe/(Fe + Zn) 0.29–0.25$ (табл. 1, ан. 10–11).

В единственном случае (в пятнисто-неоднородных агрегатах) обнаружен Fe-тетраэдрит с соотношениями $Sb/(Sb + As) 0.62$ и $Fe/(Fe + Zn) 0.52$ (табл. 1, ан. 8). Приуроченность новообразованных агрегатов позднего теннантита и галенита к границам Zn-тетраэдрита-I и сфалерита указывает на то, что они замещают ранние минералы. Границы их неровные, зазубренные и четкие. Они определяют реакционный фронт замещения. Развитие тонкой зональности свидетельствует о постепенном процессе с изменяющимися условиями. Неоднородные агрегаты не выходят за границы агрегатов Zn-тетраэдрита, и поэтому они могут рассматриваться как *псевдоморфозы* теннантита по Zn-тетраэдриту.



Фиг. 4. Замещение агрегата идиоморфных зерен Zn-тетраэдрита-I зонально-неоднородным агрегатом (Fe-Zn)-теннантита-IV и Zn-тетраэдрита-IV.

а – сфалерит-блеклая руда-галенит-бурнонит-кварц-карбонатные агрегаты в межзерновых пространствах ранних кварца и сфалерита; б – новообразованный агрегат (Fe-Zn)-теннантита-IV с узорчато-зональной структурой замещает Zn-тетраэдрит-I. По границе между блеклой рудой и сфалеритом наблюдаются выделения галенита, замещающие блеклую руду. Агрегаты Zn-тетраэдрита-I замещаются зонально-неоднородной каймой (Fe-Zn)-теннантита-IV с микронными включениями бурнонита (Brn); в, г – увеличенные фрагменты фиг. 4б с повышенной контрастностью: в – пятнистая структура, обусловленная цементированием идиоморфных зерен Zn-тетраэдрита-I пятнисто-неоднородным агрегатом более мышьяковистого Zn-тетраэдрита и галенита; г – волнисто-осцилляторная кайма (Fe-Zn)-теннантита-IV (внутренняя) и Zn-тетраэдрита-IV (внешняя) обрастает узорчато-зональные агрегаты. Красным пунктиром выделены идиоморфные зерна Zn-тетраэдрита-I (в); желтым – обозначена граница между узорчато-зональной и волнисто-осцилляторной зонами в зонально-неоднородном агрегате (Fe-Zn)-теннантита-IV. Фотография в отраженном свете (а) и ее увеличенные фрагменты в BSE (б–г).

Промежуточная стадия замещения Zn-тетраэдрита-I отличается более значительной интенсивностью развития процесса: агрегаты Zn-тетраэдрита-I примерно наполовину замещены теннантитом. Новообразованные агрегаты также проявляют значительную неоднородность и зональность, более четко выраженные по сравнению с начальной стадией. Новообразованный теннантит тесно ассоциирует с кварц-карбонат-галенит-бурнонитовыми агрегатами, которые выполняют промежутки между зернами ранних кварца, сфа-

лерита и Zn-тетраэдрита-I (фиг. 4а). Галенит и бурнонит окаймляют или проникают в блеклую руду. Агрегаты теннантита имеют крайне сложную структуру, предположительно указывающую на изменение условий во время их образования. На фиг. 4б видны четыре зоны: пятнистая, узорчато-зональная, волнисто-осцилляторная и однородная (кайма).

Пятнистая структура (фиг. 4в) проявляется благодаря тому, что промежутки между идиоморфными кристаллами Zn-тетраэдрита (табл. 1, ан. 16)

заполняются Zn-тетраэдритом (табл. 1, ан. 17) и Fe-теннантитом (табл. 1, ан. 19), содержащими большее количество As и Fe, с галенитом и нерудным минералом. Такие взаимоотношения указывают на то, что выделения Fe-теннантита и более мышьяковистого Zn-тетраэдрита, приуроченные к контактам включений нерудных минералов, являются поздними по отношению к Zn-тетраэдриту-I.

Пятнистый агрегат Zn-тетраэдрита сменяется *узурчато-осцилляторной* и *волнисто-осцилляторной* зонами. В этих зонах наблюдаются микронные включения бурнонита. Узурчато-осцилляторная зона шириной 200 мкм проявляется благодаря тонкому чередованию субмикронных осцилляторных зон (фиг. 4г). Она сложена (Zn-Fe)-теннантитом (табл. 1, ан. 20). Границы между ранним Zn-тетраэдритом и этой зоной неровные, зубчатые, указывающие на реакционные взаимоотношения, т. е. на замещение Zn-тетраэдрита-I (Zn-Fe)-теннантитом разного состава. Вероятно, совместно с образованием этой зоны отлагаются включения нерудных минералов. *Волнисто-осцилляторная* зона шириной 40–100 мкм нарастает, и практически полностью окружает пятнистые и узурчато-зональные агрегаты и Zn-тетраэдрит-I, но не замещает их. В ней чередуются тонкие зоны, различающиеся содержаниями Sb и As, среди которых встречается почти крайний (Zn-Fe)-теннантит (табл. 1, ан. 21–23). Границы между зонами неровные, волнистые, но взаимные, т. е. каждая последующая зона повторяет контуры предыдущей. Это отличает ее от зоны с узурчатой зональностью, в которой границы зон зубчатые.

Эти агрегаты сложной структуры почти полностью окружены *однородной каймой* шириной 50 мкм Zn-тетраэдрита-IV (табл. 1, ан. 15, 18), которая в нескольких местах сечет, замещает “зональность” и проникает между узурчато-осцилляторной и волнисто-осцилляторной зонами. По их границе обнаружена “сыпь” микронных выделений бурнонита, в меньшем количестве – галенита. Галенит сечет блеклую руду. Все это указывает на более позднее отложение галенита и бурнонита по отношению и к раннему Zn-тетраэдриту-I, и к позднему Fe-теннантиту-IV, но близкое к Zn-тетраэдриту-IV. Таким образом, наблюдаются реакционные взаимоотношения между Zn-тетраэдритом и теннантитом. В новообразованных агрегатах видны микропоры, часто заполненные мельчайшими включениями галенита и бурнонита. Очевидно, первоначально кристаллизовались идиоморфные зерна Zn-тетраэдрита, с последующим выполнением пространств между ними блеклой рудой приблизительно такого же состава. Zn-тетраэдрит-I подвергся замещению узурчато-зональным агрегатом (Zn-Fe)-теннантита-IV. Затем отложилась кайма (Zn-Fe)-теннантита-IV с осцилляторной зональностью. Последней обра-

зовалась кайма Zn-тетраэдрита-IV, замещающая (Zn-Fe)-теннантит-IV.

Дальнейшее развитие процесса лучше всего представлено на фиг. 5, где видно, как Zn-тетраэдрит-I рассекается и замещается галенит-бурнонит-карбонатными прожилками и агрегатами, которые проникают между зернами кварца (фиг. 5а). Агрегаты Zn-тетраэдрита-I с периферии замещаются узурчато-зональными ритмично-полосчатыми агрегатами (Zn-Fe)-теннантита-IV (фиг. 5б). Редкие выделения неидентифицированных минералов тесно ассоциируют с бурнонитом и галенитом. Один из них – сурьяно-мышьяковая сульфосоля меди и серебра, по составу близкая к полибазиту – $(Ag,Cu)_{16}Sb_2S_{11}$ ¹ (фиг. 5в). Другой – висмут-мышьяк-сурьянная сульфосоля свинца² (фаза X на фиг. 5ж).

На замещение указывают: (1) секущие прожилки неоднородной блеклой руды в Zn-тетраэдрите-I, которые отходят от зонально-неоднородных агрегатов, и (2) новообразованные агрегаты, которые развиваются вдоль границы зерен, и затем постепенно проникают внутрь однородных зерен и агрегатов.

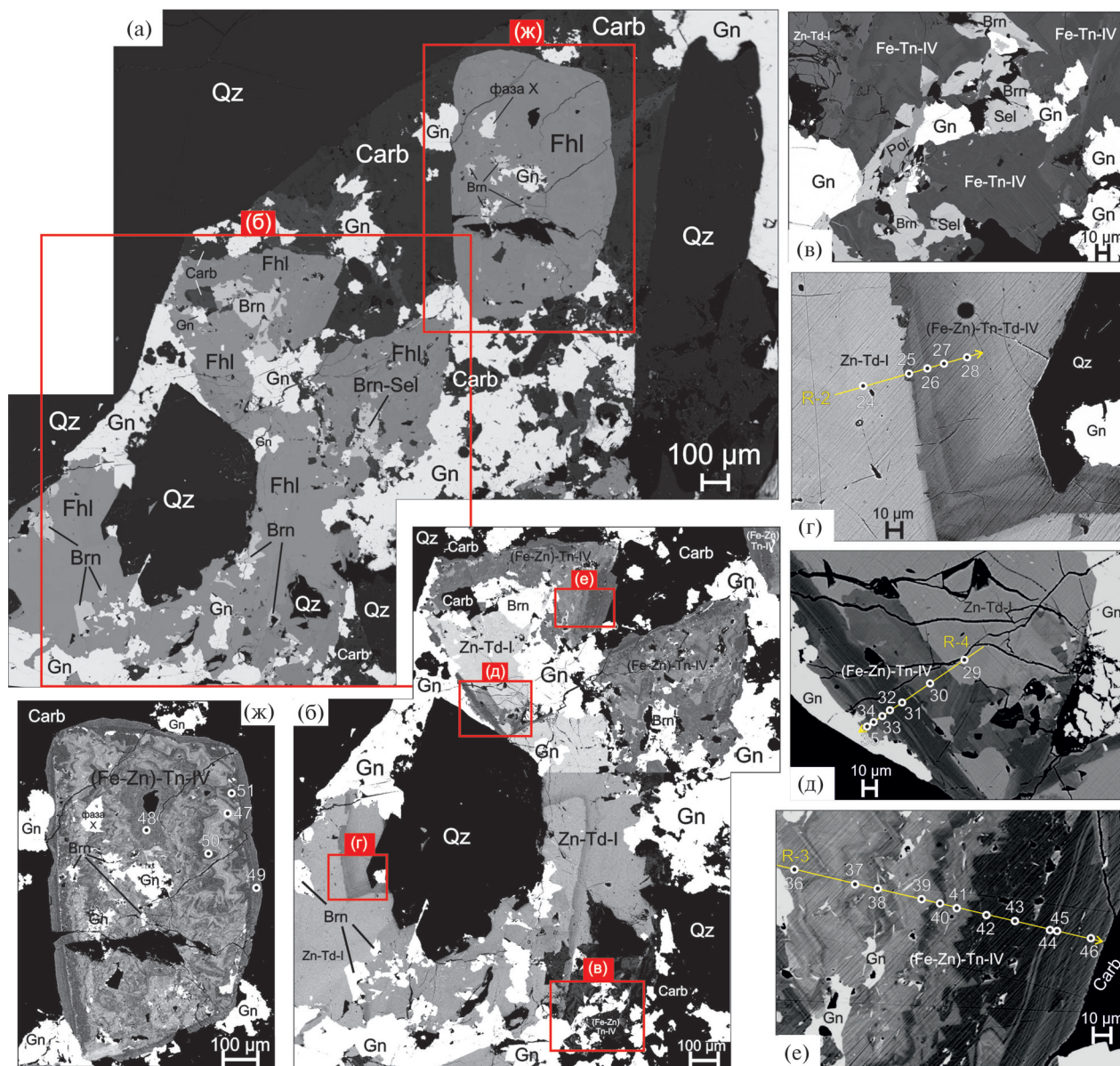
Наиболее ранней стадией замещения, по видимому, следует считать появление неоднородности (ступенчатой зональности) в агрегате Zn-тетраэдрита, возникающей на контакте с галенитом и бурнонитом, корродирующими идиоморфный кристалл кварца (фиг. 5г). Граница между ними коррозионная, неровная, четко выражена. Новообразованный (Fe-Zn)-теннантит-тетраэдрит-IV содержит меньше Sb и Zn, но больше As и Fe (табл. 1, ан. 25–28) по сравнению с ранним Zn-тетраэдритом-I (табл. 1, ан. 24).

Замещение Zn-тетраэдрита-I неоднородными агрегатами преимущественно Fe-теннантита-IV с *полосчато-зональной* структурой показано на фиг. 5д, фиг. 6. Границы между агрегатами и зонами резкие. Внутреннее строение и химический состав зон крайне неоднородные. В них проявляются полосы с тонкой осцилляторной зональностью и реликты Zn-тетраэдрита-I. Состав от зоны к зоне изменяется резко и “ступенчато”. Соотношения Sb/(Sb + As) и Fe/(Fe + Zn) соответственно 0.02–0.04 и 0.69–0.75 варьируют от практически крайнего Fe-теннантита до (Fe-Zn)-теннантит-тетраэдрита (табл. 1, ан. 30–35).

Полное замещение раннего Zn-тетраэдрита-I привело к образованию агрегатов теннантита с зональной, полосчато-зональной и разнообразной

¹ 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.

² Содержания (в мас.%) : Pb – 60.94, Bi – 13.73, S – 17.66, As – 5.13, Sb – 3.82.



Фиг. 5. Карбонат-бурнонит-галенит-блеклорудный агрегат в интерстициях между зернами кварца.

а – идиоморфное зерно кварца подвергнуто частичному растворению; б – фрагмент фиг. 5а с повышенной контрастностью: неоднородные агрегаты (Fe-Zn)-теннантита-IV, ассоциирующие с галенитом и бурнонитом, замещают по периферии агрегаты Zn-тетраэдрита-I; в – неоднородные агрегаты Fe-теннантита-IV пересекаются прожилком бурнонит-зелигманита (Brn, Sel), галенита и полибазита (Pol); г – новообразованный зональный агрегат (Fe-Zn)-теннантит-тетраэдрита-IV на контакте с кварцем замещает Zn-тетраэдрит-I, галенит замещает кварц; д – неоднородный агрегат (Fe-Zn)-теннантита-IV с осцилляторной зональностью и реликтами Zn-тетраэдрита-I и порами на границе между Zn-тетраэдритом-I и галенитом; е – узорчатый ритмично-полосчатый агрегат с зубчатыми и волнистыми границами между зонами содержит поры, выполненные галенитом; ж – узорчато-зональный агрегат Fe-теннантита-IV с осцилляторной зональностью, порами и включениями бурнонита, галенита и сульфосоли Pb (фаза X). Фотография в BSE (а) и ее увеличенные фрагменты в BSE с повышенной контрастностью (б–ж).

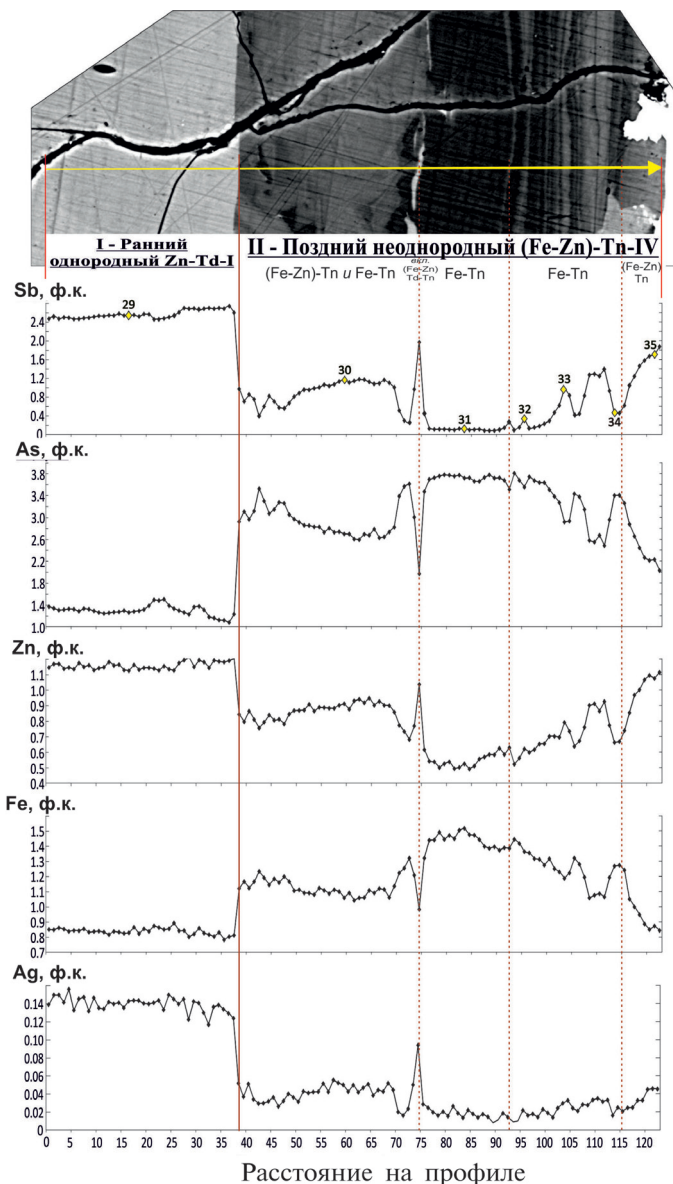
узорчатой структурой (фиг. 5е, ж), в которых реликты раннего минерала не сохранились. Вывод о том, что эти агрегаты – результат замещения Zn-тетраэдрита-I, основывается на сходстве их картин ритмичности, зональности и химического их состава с новообразованными агрегатами, возникшими на начальной и промежуточной стадиях процесса.

Ритмично-полосчатые агрегаты теннантита (фиг. 5е) обнаружены в карбонат-бурнонит-галенит-блеклорудном агрегате в интерстициях между зернами кварца (фиг. 5а, б). Они расположены по границе с Zn-тетраэдритом-I, но непосредственно с ним не контактируют, так как вдоль их границы располагаются включения бурнонита, галенита, карбоната или поры. В ритмично-полосчатых

агрегатах теннантита наблюдаются три ритма, различающиеся внутренним строением (Любимцева и др., 2018₃). Наиболее ранний из них, приграничный (*внутренний*), проявляет узорчатое зубчато-полосчатое строение. “Зубцы” различной формы и размеров. Ширина зон также непостоянная: меняется как вдоль простирания зоны, так и от зоны к зоне. Зоны также не прослеживаются вдоль всего ритма, они выклиниваются и прерываются. Следующий ритм (*промежуточный*) также зубчато-зонального (плойчатого) строения, но от предыдущего его отличают меньшие и почти одинаковые размеры “зубцов” и более резкие границы. Ширина зон также различается в крест их простирания. Между зубчато-зональным (плойчатым) и волнисто-зональным ритмами расположена зона иного состава, граница которой с внутренней стороны зигзагообразная, а с внешней – слегка волнистая. На узорчатые агрегаты нарастает *кайма*, состоящая из более чем двух десятков осцилляторных тончайших зон различной ширины с извилистыми границами. Границы зон во всех ритмах резкие и четкие. Зубчатые и резкие границы между различными ритмами свидетельствуют о реакционных взаимоотношениях, неравномерном продвижении фронта замещения, что обусловлено, вероятно, различной проницаемостью замещаемых агрегатов Zn-тетраэдрита-I и скоростью проникновения флюида. В новообразованных агрегатах теннантита присутствуют поры, которые частично выполняются бурнонитом и галенитом.

Детальное изменение химического состава блеклых руд вдоль профиля R-3 (отмечено на фиг. 5e) охарактеризовано в работе (Любимцева и др., 2018₃, фиг. 1). Обнаружено, что осцилляторная зональность в этих ритмично-зональных агрегатах новообразованного теннантита обусловлена сопряженным изменением содержаний Sb, Zn и Ag, с одной стороны, и As и Fe – с другой. Состав теннантита в этих агрегатах изменяется значительно (табл. 1, ан. 36–46), нередко очень контрастно в соседних зонах: соотношения Sb/(Sb + As) и Fe/(Fe + Zn) соответственно от 0.36 до 0.03 и от 0.49 до 0.78. Отмечается повышение содержаний As и Fe в теннантите ближе к периферии, но незначительное их снижение во внешнем ритме (в кайме).

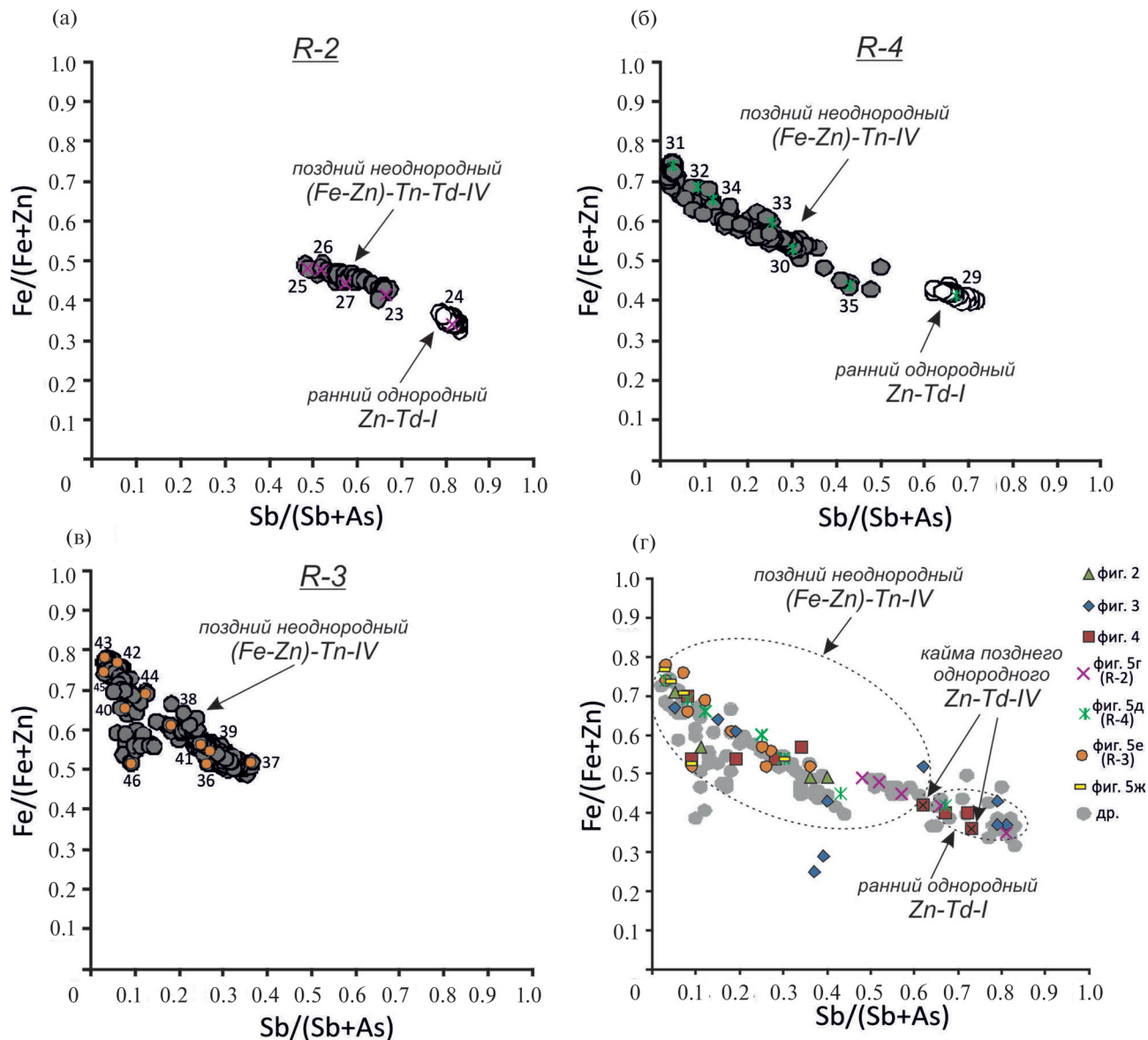
Полному замещению подверглась ранняя блеклая руда (фиг. 5ж), в результате чего образовался неоднородный агрегат теннантита с узорчато-зональной внутренней структурой. В нем различается неоднородный агрегат эллипсоидной формы, повторяющий контуры поры, вокруг которой он развивается, состав которого соответствует практически чистому теннантиту (табл. 1, ан. 48). В новообразованном агрегате преобладают *узорчатая и осцилляторно-узорчатая зональность*.



Фиг. 6. Изменение концентраций Sb, As, Zn, Fe и Ag (в ф.к.) в агрегате блеклой руды вдоль линии R-4 с шагом в 1 мкм.

Отмеченные номера точек анализов на концентрационном профиле Sb соответствуют номерам в табл. 1 и на фиг. 5д, 7б. Сплошной красной линией показана граница между ранним незамещенным однородным Zn-тетраэдритом-I (протоминералом) и новообразованным агрегатом позднего неоднородного (Fe-Zn)-теннантита-IV; пунктирной – между зонами в (Fe-Zn)-теннантите-IV.

Границы зон, как правило, резкие и изменяются от округлых до зубчатых “пилообразных”. Ширина зон различна, зоны прерывистые. Зубчатые “пилообразные” границы зон указывают на неравномерное проникновение флюида вдоль субмикронных трещин и на постепенное развитие фронта замещения ранних агрегатов новообразованными агрегатами. Неоднородный агрегат



Фиг. 7. Соотношения $Sb/(Sb + As)$ и $Fe/(Fe + Zn)$ в ранних однородных и поздних неоднородных агрегатах блеклой руды с разной степенью замещения: начальная стадия замещения (а), промежуточная (б) и полное замещение (в); числа соответствуют номерам анализов в табл. 1. Анализы блеклой руды, выполненные на разных участках (фиг. 2–5) и представленные в данной работе в табл. 1, отмечены цветными символами; серыми символами (др.) указаны анализы, не представленные в работе (г).

практически полностью окружен внешней каймой. В отличие от зон-осцилляций во внутреннем агрегате в кайме зоны обладают плавными волнистыми границами (*волнисто-осцилляторная зональность*). Ровная граница между каймой и внутренним узорчато-зональным агрегатом скорее свидетельствует о ее нарастании на этот агрегат. В нем обнаружены полые поры и поры, заполненные галенитом, бурнонитом и неидентифицированной сульфосолю. Характерно, что на контакте промежуточного ритма и каймы обнаружены бурнонит, галенит и в меньшем количестве минералы серебра. Они образуют цепочки

выделений, что указывает на их более позднее отложение. Вероятно, их образование связано с полным замещением ранней однородной блеклой руды-I ритмично-зональным агрегатом теннантита.

Новообразованный агрегат сложен Fe-теннантитом с соотношениями $Sb/(Sb + As)$ 0.03–0.30 и $Fe/(Fe + Zn)$ 0.53–0.77 (табл. 1, ан. 47–51). Составы зон достаточно контрастные: в наиболее светлых из них максимальное соотношение $Sb/(Sb + As) \sim 0.30$ (табл. 1, ан. 47), но в целом преобладает почти крайний Fe-теннантит (табл. 1, ан. 48–51).

Эволюция состава блеклой руды при замещении

Результаты РСМА показали, что в зонально-неоднородном агрегате, сложенном (Fe-Zn)-тетраэдрит-теннантитом-IV и Zn-тетраэдритом-IV, проявлена отрицательная зависимость между соотношениями $Sb/(Sb + As)$ и $Fe/(Fe + Zn)$, наиболее выраженная во внутренних зонах (фиг. 7), тогда как в кайме она практически отсутствует (см. фиг. 7в, точки от ан. 40 к ан. 46). В раннем Zn-тетраэдрите-I эта зависимость также присутствует, но в меньшей степени. Состав раннего Zn-тетраэдрита-I меняется незначительно: соотношения $Sb/(Sb + As)$ и $Fe/(Fe + Zn)$ соответственно 0.83–0.62 и 0.32–0.44 (фиг. 7а, б; табл. 1, ан. 5–7, 16–17, 24, 29). Тетраэдрит промежуточной стадии замещения отличается от замещаемого Zn-тетраэдрита-I большими содержаниями As и Fe: соотношения $Sb/(Sb + As)$ 0.66–0.48 и $Fe/(Fe + Zn)$ 0.40–0.49 (фиг. 7а; табл. 1, ан. 25–28). Состав (Fe-Zn) теннантита-IV из узорчато-осцилляторно-зонального агрегата варьирует более значимо: $Sb/(Sb + As)$ 0.50–0.02 и $Fe/(Fe + Zn)$ 0.25–0.78 (фиг. 7б, в; табл. 1, ан. 3–4, 9–14, 19–23, 30–51). Состав каймы позднего Zn-тетраэдрита-IV идентичен составу Zn-тетраэдрита-I: $Sb/(Sb + As)$ и $Fe/(Fe + Zn)$ соответственно 0.62–0.73 и 0.42–0.36 (табл. 1, ан. 15, 18).

На всех стадиях процесса на отдельно взятом участке отмечается разрыв по сурьмянистости и резкое падение соотношения $Sb/(Sb + As)$ и увеличение $Fe/(Fe + Zn)$ на границе раннего Zn-тетраэдрита-I и новообразованного неоднородного агрегата (Fe-Zn)-тетраэдрит-теннантита-IV (фиг. 6 и 7 а–в). При этом в целом процесс замещения характеризуется постепенным переходом от Zn-тетраэдрита через (Fe-Zn)-тетраэдрит-теннантит к Fe-теннантиту (фиг. 7г).

Изучение неоднородных агрегатов блеклой руды с помощью пошагового (1 мкм) РСМА-сканирования вдоль профилей, отмеченных на фиг. 5г–е, показало различную периодичность: обнаруживаются ритмы, в которых основные компоненты (Sb, As, Zn, Fe) колеблются около некоторых средних значений, а при переходе к соседнему ритму эти средние величины изменяются скачкообразно (фиг. 6). Эти данные могут свидетельствовать о том, что образование узорчато-зональных агрегатов происходило при изменении внешних условий, которые породили скачкообразные изменения соотношений $Sb/(Sb + As)$ и $Fe/(Fe + Zn)$ при переходе от одного ритма к другому, а осцилляции внутри каждого ритма были обусловлены внутренними особенностями в системе минерал-флюид.

ОБСУЖДЕНИЕ

Описанные взаимоотношения – приуроченность новообразованных неоднородных агрегатов теннантита к границам зерен между сфалеритом и

ранним Zn-тетраэдритом, расположение их вблизи микропор и трещин, проникновение в виде “язычков” и цепочечных выделений, коррозионные границы между зонами и наличие секущих прожилков или развитие реакционных зон вокруг отдельных идиоморфных зерен теннантита – указывают на интенсивное замещение ранней блеклой руды, преимущественно Zn-тетраэдрита-I, поздними Zn- и Fe-теннантитом-IV переменного состава и Zn-тетраэдритом.

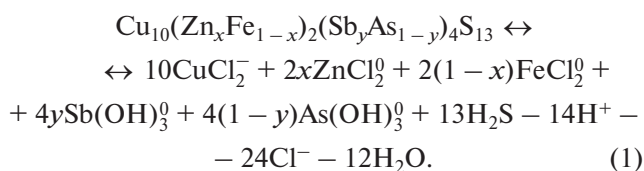
Доказательством служит образование фронта замещения. Зубчатые границы последнего предполагают его развитие вдоль микротрещин, пор или границ зерен. Это способствовало более быстрому и обильному проникновению флюида вдоль них, что привело к опережающему процессу замещения в этих местах. Длина “зубцов” ограничена, т.к. состав флюида может достигнуть равновесия в их “кончиках” за счет вовлечения компонентов из соседних, не подвергшихся замещению участков. Растворение минерала привело к повышению пористости, что увеличило скорость и расширило зону замещения. Это выражается в увеличении числа “зубцов” и уменьшении их размеров в последующих ритмах, предполагающих достижение равновесия между флюидом и окружающим его минералом. Замещение происходило в результате растворения раннего минерала, а не диффузии компонентов. На это указывают резкие границы между замещаемым минералом и новообразованными агрегатами и развитие пор в последних (Putnis, 2002). Новообразованные агрегаты теннантита полностью повторяют контуры ранних агрегатов Zn-тетраэдрита-I или кристаллов (Fe-Zn)-теннантита-I, т.е. соответствуют одному из признаков псевдоморфоз – сохранение формы замещаемого кристалла, минерального агрегата или органических остатков.

Главной особенностью новообразованных агрегатов является то, что они сложены минералом, изоструктурным замещенному Zn-тетраэдриту – теннантитом, т.е. членом теннантит-тетраэдритовой серии, в котором мышьяк преобладает над сурьмой. Это отличает описываемые агрегаты от классических псевдоморфоз, сложенных минералами, химические составы, морфологии зерен и кристаллические структуры которых не похожи на характеристики замещенных минералов. Состав теннантита в новообразованных агрегатах меняется от промежуточных членов теннантит-тетраэдритовой серии с незначительным преобладанием мышьяка над сурьмой до почти крайнего члена – теннантита. Соотношения железа и цинка в нем также меняются, причем очень контрастно (Любимцева и др., 2018₃). В новообразованном теннантите проявлена отрицательная зависимость между соотношениями $Sb/(Sb + As)$ и $Fe/(Fe + Zn)$.

Таким образом, очевидно, что произошло замещение Zn-Sb-блеклой руды Fe-As-блеклой рудой, в которой соотношения Sb/(Sb + As) и Fe/(Fe + Zn) значительно изменялись. Химические реакции псевдоморфного замещения должны быть сбалансированы с учетом постоянства объема (Merino *et al.*, 1993). Например, при замещении Zn-тетраэдрита (табл. 1, ан. 29) Fe-теннантитом (табл. 1, ан. 31) объем уменьшится всего на ~2.5% (величина объема элементарной ячейки блеклой руды рассчитывалась по уравнению из (Мозгова, Цепин, 1983, стр. 97), поэтому столь незначительным изменением объема можно пренебречь.

Очевидно, что замещение Zn-тетраэдрита обусловлено его растворением с последующим переотложением (Fe-Zn)-тетраэдрит-теннантита ($\text{Cu}_{10}(\text{Fe}_{2-x}\text{Zn}_x)_2(\text{As}_{4-y}\text{Sb}_y)_4\text{S}_{13}$ при $0.43 \leq x \leq 1.79$, $0.11 \leq y \leq 2.54$). Процесс был вызван поступлением флюида, неравновесного с ранней минеральной ассоциацией. На это указывает то, что участки замещения Zn-тетраэдрита пространственно ассоциируют с галенитом (PbS) и бурнонит-зелигманитом ($\text{CuPb}(\text{Sb}, \text{As})_3$), и явление растворения и переотложения происходило одновременно с образованием этих минералов. Флюид был ненасыщен по отношению к Zn-тетраэдриту компонентами, например, Sb и Zn, что привело к его растворению и вызвало перенасыщение флюида относительно As и Fe и, как следствие, отложение Fe-теннантита.

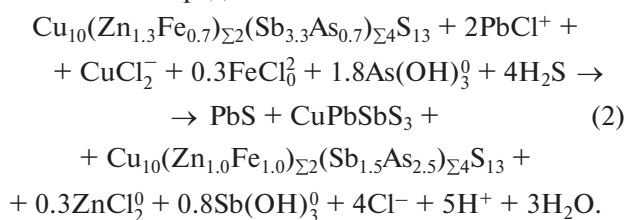
Растворение блеклой руды в обобщенном виде с учетом наиболее вероятных комплексов металлов в среднетемпературном хлоридном флюиде (Brugger *et al.*, 2016) может быть описано следующей реакцией (серебро, содержание которого невысокое, исключено для упрощения):



Растворение-переотложение блеклой руды сопряжено с отложением галенита и бурнонита. Кристаллизация этих минералов могла быть обусловлена нестойкостью комплекса PbCl^+ при снижении температуры и/или увеличении pH флюида (Reed, Palandri, 2006). О повышении щелочности среды свидетельствует растворение кварца (см. фиг. 5а). В результате увеличения pH флюида, снижения его солёности и температуры (Любимцева и др., 2018₁) могли измениться условия миграции полуметаллов Sb и As: гидроксид-хлоридный комплекс $\text{Sb}(\text{OH})_2\text{Cl}^0$ мог заместиться гидрооксидным комплексом $\text{Sb}(\text{OH})_3^0$. Последнее обусловило инверсию растворимости блеклой руды: тетраэдритовый компонент стал легче пере-

ходить во флюид, чем теннантит. Этот порядок противоположен тому, что установлен при отложении ранних минералов теннантит-тетраэдритовой серии, когда Zn-тетраэдрит кристаллизовался раньше теннантита (Любимцева и др., 2018₁).

Образование почти крайнего сурьмяного члена $\text{Cu}_{1.02}\text{Pb}_{0.99}(\text{Sb}_{0.71}\text{As}_{0.26})_{\Sigma 0.97}\text{S}_{3.02}$ твердого раствора бурнонит-зелигманита и повышение теннантитовой компоненты в блеклых рудах предполагает предпочтительное фракционирование Sb в бурнонит, а As – во вновь отложенную блеклую руду. Некоторая доля Cu и Sb, перешедших во флюид при растворении Zn-тетраэдрита, связывалась в бурнонит. Обобщенная реакция замещения Zn-тетраэдрита агрегатом новообразованных (Zn-Fe)-тетраэдрит-теннантита, галенита и бурнонита схематически представлена как:

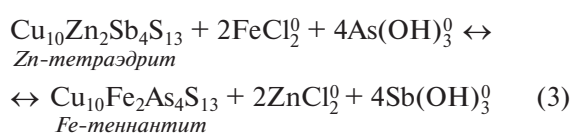


Реакция не характеризует баланс элементов, т. к. не учитывает сохранения объема при псевдоморфном замещении. Скорости растворения замещаемого минерала и скорость отложения новообразованных минералов должны быть равными, если сохраняется форма замещаемого агрегата, т. е. объем остается постоянным (Merino *et al.*, 1994). В этом случае при замещении не возникают пустоты, т. к. растворение минерала происходит в результате кристаллизационного давления, что является ключевым фактором, контролирующим взаимосвязь между скоростями растворения и отложения минералов. Кристаллизационная сила, связанная с ростом нового кристалла, вызывает растворение при увеличении давления на зерна минерала-хозяина, освобождая таким образом пространство для замещения и отложения нового минерала (Fletcher, Merino, 2001).

Однако равенство скоростей растворения и отложения не очевидно, если принять во внимание изменения в химическом составе замещенного минерала и продуктов реакций (Putnis, 2002). Скорости растворения и роста минералов широко изменяются в зависимости от состава флюида, pH и других факторов, поэтому нет причин предполагать совпадение этих величин для разных минералов в природе. Изменение химического состава и структуры новообразованных агрегатов в направлении от неизменных участков к периферии агрегатов указывает на существование последовательных реакционных взаимоотношений между флюидом и минералом. Очевидно также перемещение фронта замещения вглубь кристалла или минеральных

агрегатов, причем, судя по изменению химического состава теннантита, соотношение компонентов во флюиде или константа распределения минерал-флюид меняется скачкообразно, реже – волнообразно. Было отмечено, что даже при изохимической перекристаллизации (например, такой как криптопертиты в пятнистые пертиты) некоторое количество вещества теряется при растворении при переходе компонентов во флюид, что приводит к образованию пористости, когда осажденное количество вещества меньше растворенного количества минерала (Putnis, 2002). Пористость, образуемая при замещении, позволяет флюиду контактировать с кристаллом вдоль фронта реакции и, следовательно, позволяет переносить компоненты в зону взаимодействия и выносить из нее (Putnis, Fernández-Díaz, 2010). Возникновение серии последовательных зон может указывать на то, что при замещении частичное равновесие минерал-флюид достигалось через последовательность “микрошагов”, благодаря тому, что явления растворения и переотложения взаимозависимы. Чаще всего скорости осаждения и растворения могут уравниваться всякий раз, когда для осаждения новой фазы необходимы компоненты, содержащиеся в растворяемой фазе. Это тот процесс, который мы наблюдаем при замещении Zn-тетраэдрита-I (Zn-Fe)-теннантитом, для кристаллизации которого необходимы Cu, As, Fe, Sb и Zn, извлеченные из замещаемого минерала.

В новообразованной блеклой руде выявлена взаимозависимость отношений $Fe/(Fe + Zn)$ и $Sb/(Sb + As)$, а следовательно, ее состав может быть представлен в виде твердого раствора с крайними членами $Cu_{10}Zn_2Sb_4S_{13}$ и $Cu_{10}Fe_2As_4S_{13}$, а кристаллизация из флюидов промежуточных членов – в виде взаимной реакции:



Отношения концентраций As и Sb, Fe и Zn в новообразованном теннантите связаны с отношениями концентраций $As(OH)_3^0$ и $Sb(OH)_3^0$, $FeCl_2^0$ и $ZnCl_2^0$ константой распределения (Holland *et al.*, 1963). Химический состав минерала-твердого раствора, отлагавшегося из водного флюида, неизменно отличается от состава флюида (Lippmann, 1980). Коэффициент распределения определяется произведениями растворимости чистых $Cu_{10}Zn_2Sb_4S_{13}$ и $Cu_{10}Fe_2As_4S_{13}$, коэффициентами активности крайних членов в тетраэдрит-теннантитовом твердом растворе и соотношениями активностей растворенных компонентов $As(OH)_3^0$ и $Sb(OH)_3^0$, $FeCl_2^0$ и $ZnCl_2^0$. Равновесие между твердым раствором и флюидом определяет состав твердой фазы и, как следствие, равновесный

коэффициент распределения растворенных ионов. Совместимость элементов или их склонность к распределению между флюидом и твердым раствором связаны с растворимостью крайних членов последнего. Отложение Fe-теннантита вместо раннего Zn-тетраэдрита свидетельствует об относительном перенасыщении флюида ионами As и Fe. Описываемый процесс более сложный, т. к. на начальных стадиях замещения Zn-тетраэдрита галенитом, бурнонитом и поздним тетраэдрит-теннантитом происходит распределение Sb и As между флюидом и двумя минералами-твердыми растворами.

Согласно концепции кристаллизации твердых растворов из водных флюидов (Lippmann, 1980; Ortoleva *et al.*, 1987; Prieto, 2009; Putnis, Fernández-Díaz, 2010), отложение наименее растворимого крайнего члена вызовет сдвиг равновесия, что приведет к уменьшению коэффициента распределения наименее растворимого компонента. Как результат, содержание этого компонента в твердом растворе будет меньше, чем в равновесных условиях, а содержание наиболее растворимого компонента повысится. В создавшихся условиях состав кристаллизующегося твердого раствора будет определяться не равновесным коэффициентом распределения между флюидом и твердой фазой, а кинетическими факторами (Ortoleva *et al.*, 1987). Зарождение и кристаллизация наиболее растворимых компонентов твердого раствора могут быть кинетически более предпочтительными, даже если осаждение наименее растворимых компонентов в условиях термодинамического равновесия представляется более выгодным. При достижении определенного значения порога перенасыщения флюида, тенденция к зарождению наиболее растворимого компонента увеличится, вследствие чего на поверхности минерал-флюид будет быстро концентрироваться наименее растворимый компонент, что приведет к его отложению. Этот процесс вызовет колебания состава флюида, значения коэффициента распределения между ним и твердой фазой, при этом очень небольшие вариации в составе флюида вблизи поверхности минерал-флюид приводят к значительным изменениям состава твердого раствора, кристаллизующегося в условиях локального равновесия (Prieto, 2009).

Предварительным условием реакции растворения-переотложения является лишь то, что твердая фаза или фазовая ассоциация находятся не в равновесии с флюидом, и достижение нового равновесия возможно лишь в результате кристаллизации “другой” твердой фазы. Считается, что между растворяемым и вновь отлагающимися минералами возникает тонкая пленка флюида (Weyl, 1959). В реакциях, контролируемых поверхностью раздела, эта пленка может оказывать значительное влияние на структуру и химический состав ново-

образованных частиц (Putnis, 2002). На границе минерал-флюид возникает градиент концентраций. Это связано с тем, что происходит инконгруэнтное растворение минерала-твердого раствора, т.е. соотношение растворенных компонентов в пленочном флюиде на поверхности раздела минерал-флюид отличается от стехиометрических соотношений в растворяемом минерале: во флюид преимущественно переходит более растворимый компонент (Glynn, 2000; Glynn *et al.*, 1990; Prieto, 2009). В описываемом случае возникало перенасыщение порового флюида в отношении теннантита, что привело к его отложению. Неравновесная кристаллизация запустила колебательный процесс, который привел к образованию осцилляционной зональности в новообразованных агрегатах теннантита. Колебания состава новообразованного минерала могли возникнуть не только в результате градиента концентраций в поровом флюиде и пленке, но и из-за кристаллохимических особенностей теннантит-тетраэдритовой серии. Выше было отмечено сопряженное изменение концентраций As с Fe и Sb с Zn в новообразованных узорчато-зональных агрегатах теннантита. Обусловлено это тем, что вхождение железа в теннантит считается энергетически более выгодным, чем в тетраэдрит (Sack, Loucks, 1985). Предпочтительное фракционирование As и Fe в твердую фазу вызывает градиент концентраций в поровом флюиде, способствующий образованию зональности и неоднородности в новообразованных агрегатах. Образование пленочного флюида на поверхности раздела минерал-флюид могло сыграть роль в образовании закономерных структур срастания. В этой пленке происходит зарождение новообразованных частиц, их взаимодействие друг с другом, ориентированное прикреплению их к смежным поверхностям минерала. При этом возможны сценарии, при которых происходит эпитаксиальное срастание зародышей на исходной поверхности (Putnis, 2002). Возможно, это объясняет образование “решетчатых” структур срастания сульфидов и сульфосолей, интерпретированных как структуры распада несуществующих твердых растворов (Мозгова, 1985).

Проведенные исследования позволяют сделать некоторые общие выводы об условиях образования псевдоморфоз. Нами получены свидетельства того, что даже в случае замещения минералов внутри одной изоморфной серии с изменением химического состава, основным механизмом является растворение раннего минерала с последующим переотложением позднего минерала, а не диффузия элементов в твердой кристаллической решетке (Cole, Chakraborty, 2001). Ионно-обменные реакции – один из механизмов обмена изотопов O¹⁸ между алюмосиликатами (O’Neil, 1977), также не играли роли при псевдоморфном замещении Zn-

тетраэдрита теннантитом. Очевидно также, что основной причиной растворения Zn-тетраэдрита стало его взаимодействие с флюидом, который был ненасыщен в отношении Zn-тетраэдрита. Механизм растворения вследствие изменения давления при увеличении кристаллизационной силы вновь образованного минерала считался важнейшим механизмом при образовании псевдоморфоз в осадочных породах (Maliva, Siever, 1988_{1,2}). Одним из текстурно-структурных свидетельств этого процесса является кристаллизация новообразованных идиоморфных зерен. Возможно, что этот механизм привел к образованию “эвтектоидных” агрегатов арсенопирита, халькопирита и сфалерита, или гудмундита и пирротина, замещающих блеклые руды, в которых арсенопирит и гудмундит обладают идиоморфизмом (Бортников и др., 1975; Basu *et al.*, 1984; Bortnikov *et al.*, 1993). В участках же интенсивного замещения Zn-тетраэдрита в месторождении Дарасун наблюдаются тонкозернистые неоднородные осцилляционно-зональные агрегаты, скорее отложившиеся из перенасыщенных поровых флюидов, изменивших свой химизм при растворении ранее отложившегося минерала.

Замещение ранних блеклых руд (Zn-тетраэдрита-I и (Zn-Fe)-теннантита-I) новообразованными агрегатами (Zn-Fe)-теннантита-IV переменного состава и Zn-тетраэдрита-IV свидетельствует об изменении условий минералообразования. Отложение сфалерит-блеклорудной ассоциации на месторождении Дарасун происходило на фоне снижения температуры от 355 °C до 175 °C и фугитивности серы от 10⁻¹¹ до 10^{-5.1} бар (Любимцева и др., 2018₂). Блеклорудно-бурнонитовая ассоциация, отложившаяся одновременно с новообразованным теннантитом, кристаллизовалась при более низких температурах от ~250 °C до ~145 °C (Любимцева и др., 2019). Температура кристаллизации зонально-неоднородных агрегатов теннантита-IV, рассчитанная по блеклорудно-сфалеритовому геотермометру, лежит в интервале (134 – 161) ± 20 °C¹.

¹ Предполагая изотермальное отложение блеклой руды и осмотическое равновесие обмена Fe и Zn между водным раствором и каждой последовательной зоной роста блеклой руды, для участков, представленных на фиг. 4б и 3в, была рассчитана температура кристаллизации зонально-неоднородной блеклой руды, сосуществующей со сфалеритом, железистость которого варьирует незначительно (содержание FeS от 4.0 до 4.5 мол. %). Для расчетов температур использовалось уравнение (Raabe, Sack, 1984): $T(K) = -((664 \pm 30)/m)$, в котором $T(K)$ – температура Кельвина; m – наклон кривой, построенной из точек составов зональной блеклой руды, нанесенных на график $As/(As + Sb)^{Fhl}$ против $\ln(Zn/Fe)^{Fhl}$. Подставив полученные наклоны кривых $m = -1.53$ (для 12 анализов по фиг. 4б) и $m = -1.63$ (для 5 анализов по фиг. 3в), получаем, что температуры кристаллизации неоднородной блеклой руды соответственно равны 161 ± 20 °C (фиг. 4б) и 134 ± 18 °C (фиг. 3в).

Поэтому охлаждение гидротермального флюида могло стать одной из причин неустойчивости раннего Zn-тетраэдрита. Падение температуры сопровождалось снижением солености флюида (Любимцева и др., 2018₁), что сказалось на условиях переноса металлов флюида, в частности гидроксид-хлоридный комплекс $Sb(OH)_2Cl^0$ мог смениться гидрооксидным комплексом $Sb(OH)_3^0$ и стать причиной изменения растворимости Zn-тетраэдрита. Растворение-переотложение блеклой руды происходило одновременно с образованием галенита (PbS) и бурнонита ($CuPbSbS_3$), и было связано с нестойкостью комплекса $PbCl^+$ при снижении температуры и/или увеличении pH флюида. Скорее всего, это привело к изменению соотношения комплексов $Sb(OH)_3^0$ и $As(OH)_3^0$ во флюиде в сторону повышения активности последнего. Было нарушено химическое равновесие между флюидом и ранее отложенным Zn-тетраэдритом, что и послужило “спусковым механизмом” к растворению последнего с одновременным переотложением теннантита в виде неоднородных узорчато-зональных агрегатов.

Таким образом, псевдоморфное замещение Zn-тетраэдрита-I новообразованным агрегатом теннантита произошло в результате взаимосвязанных реакций растворения-переотложения и было инициировано нарушением химического равновесия между ранее отложившимися минералами и флюидом благодаря кристаллизации ассоциации галенита, бурнонита и тетраэдрит-теннантита-IV. Отложение новообразованных узорчатых агрегатов теннантита с осцилляторной зональностью произошло в условиях, далеких от химического равновесия в системе минерал-флюид. Осцилляторная зональность обусловлена колебательным изменением соотношений мышьяка и сурьмы в поровом флюиде.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в соответствии с госзаданием № 0136-2018-0025 “Структурно-химические неоднородности и парагенетические ассоциации минералов как отражение процессов минералообразования”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Бетехтин А.Г., Генкин А.Д., Филимонова А.А., Шадлун Т.Н. Текстуры и структуры руд. М.: Госгеолтехиздат, 1958.

Бортников Н.С., Бородаев Ю.С., Вальсов Л.Н., Мозгова Н.Н. Редкие минералы сурьмы и их парагенезисы в рудах месторождения Южного (Тетюхинский район, Южное Приморье) // Новые данные о минералах СССР. Тр. Минерал. Музея АН СССР. Вып. 24. 1975. С. 3–13.

Бортников Н.С., Коваленкер В.А., Сафонов Ю.Г., Тронева Н.В., Лапутина И.П., Раздолина Н.В. Химический

состав и условия образования Ag-Cu-Pb-Bi-сульфосолей в Канмансурском рудном поле // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1985. № 9. С. 65–75.

Бортников Н.С., Лапутина И.П., Сафонов Ю.Г. Новая группа минералов системы Ag-Pb-Bi-S из Канмансурского рудного поля (Карамазар). ДАН СССР. 1987. Т. 292. № 5. С. 1235–1238.

Генкин А.Д. Признаки замещения минералов в рудах // Текстуры и структуры руд. М.: Госгеолтехиздат, 1958. С. 155–192.

Коржинский Д.С. Очерк метасоматических процессов. Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях. М.: Изд. АН СССР, 1955.

Любимцева Н.Г., Бортников Н.С., Борисовский С.Е., Прокофьев В.Ю., Викентьева О.В. Блеклая руда и сфалерит золоторудного месторождения Дарасун (Восточное Забайкалье, Россия). Часть 1: Минеральные ассоциации и сростания, химический состав и его эволюция // Геология руд. месторождений. 2018₁. Т. 60. № 2. С. 109–140.

Любимцева Н.Г., Бортников Н.С., Борисовский С.Е., Прокофьев В.Ю., Викентьева О.В. Блеклая руда и сфалерит золоторудного месторождения Дарасун (Восточное Забайкалье, Россия). Часть 2: Распределение железа и цинка, флюидные включения, условия образования // Геология руд. месторождений. 2018₂. Т. 60. № 3. С. 251–273.

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

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

Ляхов Ю.В. Температурная зональность Дарасунского месторождения // Геология руд. месторождений. 1975. Т. 17. № 2. С. 28–36.

Мозгова Н.Н. Нестехиометрия и гомологические ряды сульфосолей. М.: Наука, 1985.

Мозгова Н.Н., Цепин А.И. Блеклые руды (особенности химического состава и свойств). М.: Наука, 1983.

Прокофьев В.Ю., Бортников Н.С., Зорина Л.Д., Куликова З.И., Матель Н.Л., Колпакова Н.Н., Ильина Г.Ф. Генетические особенности золото-сульфидного месторождения Дарасун (Восточное Забайкалье, Россия) // Геология руд. месторождений. 2000. Т. 42. № 6. С. 526–548.

Прокофьев В.Ю., Бортников Н.С., Коваленкер В.А., Винокуров С.Ф., Зорина Л.Д., Чернова А.Д., Кряжев С.Г., Краснов А.Н., Горбачева С.А. Золоторудное месторождение Дарасун (Восточное Забайкалье, Россия): химический состав, распределение редких земель, изучение стабильных изотопов углерода и кислорода в карбонатах рудных жил // Геология руд. месторождений. 2010. Т. 52. № 2. С. 91–125.

Сахарова М.С. Стадийность процесса рудообразования и вопросы зональности на Дарасунском золоторудном ме-

- сторождении (Восточное Забайкалье) // Рудообразование и его связь с магматизмом. М.: Наука, 1972. С. 213–222.
- Тимофеевский Д.А.* Геология и минералогия Дарасунского золоторудного региона. М.: Недра, 1972.
- Barton P.B.Jr.* Sulfide petrology // Mineral. Soc. Amer. Spec. Pap. 1970. № 3. P. 187–198.
- Barton P.B.Jr., Bethke P.M.* Chalcopyrite disease in sphalerite: Pathology and epidemiology // Am. Mineral. 1987. Vol. 72. № 5–6. P. 451–467.
- Basu K., Bortnikov N.S., Mishra B., Mookherjee A., Mozgova N.N., Tzepin A.I.* Significance of transformation textures in fahlores from Rajpura-Dariba polymetallic deposits, Rajasthan, India. N.Jb. fur Mineralogique, Abh. 1984. Bd. 149. P. 143–161.
- Bortnikov N.S., Nekrasov I.Ya., Mozgova N.N., Tzepin A.I.* Phases and phase relations in the central portion of the system Fe-Pb-Sb-S between 300 and 500 °C in relation to lead-antimony sulphosalts // Neues Jahrbuch fur Mineralogique, Abhandlungen. 1982. Bd. 143. H. 1. P. 37–60.
- Bortnikov N.S., Genkin A.D., Dobrovol'skaya M.G., Muravitskaya G.N., Filimonova A.A.* The nature of chalcopyrite inclusions in sphalerite: exsolution, coprecipitation, or "disease"? // Econ. Geol. 1991. Vol. 86. № 5. P. 1070–1082.
- Bortnikov N.S., Genkin A.D., Troneva N.N.* Tennantite decomposition: Evidence from the Kedabek Copper Deposit, Azerbaijan // Mineralogy and Petrology. 1993. Vol. 47. P. 171–181.
- Brugger J., Liu W., Etschmann B., Mei Y., Sherman D.M., Testemale D.* A review of the coordination chemistry of hydrothermal systems, or do coordination changes make ore deposits? // Chem. Geol. 2016. Vol. 447. P. 219–235.
- Cole D.R., Chakraborty S.* Rates and mechanisms of isotopic exchange // Rev. Mineral. Geochem. 2001. Vol. 43. P. 83–223.
- Craig J.R., Barton P.B.* Thermochemical approximations for sulfosalts // Econ. Geol. 1973. Vol. 68. № 4. P. 493–506.
- Ferry J.M.* Patterns of mineral occurrence in metamorphic rocks // Am. Mineral. 2000. Vol. 85. № 11–12. P. 1573–1588.
- Fletcher R.C., Merino E.* Mineral growth in rocks: kinetic-thermological models of replacement, vein formation, and syn-tectonic crystallization // Geochim. Cosmochim. Acta. 2001. Vol. 65. № 21. P. 3733–3748.
- Glynn P.* Solid-solution solubilities and thermodynamics: sulfates, carbonates and halides // Rev. Mineral. Geochem. 2000. Vol. 40. № 1. P. 481–511.
- Glynn P.D., Reardon E.J., Plummer L.N., Busenberg E.* Reaction paths and equilibrium end-points in solid-solution aqueous-solution systems // Geochim. Cosmochim. Acta. 1990. Vol. 54. № 2. P. 267–282.
- Holland H.D., Borcsik M., Munoz J., Oxburgh U.M.* The coprecipitation of Sr²⁺ with aragonite and of Ca²⁺ with strontianite between 90 ° and 100 °C // Geochim. Cosmochim. Acta. 1963. Vol. 27. № 9. P. 957–977.
- Lippmann F.* Phase diagrams depicting the aqueous solubility of binary mineral systems // Neues Jahrbuch für Mineralogie Abhandlungen. 1980. Vol. 139. Bd. 1. P. 1–25.
- Maliva R.G., Siever R.* Diagenetic replacement controlled by force of crystallization // Geology. 1988₁. Vol. 16. № 8. P. 688–691.
- Maliva R.G., Siever R.* Mechanism and controls of silicification of fossils in limestones // J. Geol. 1988₂. Vol. 96. № 4. P. 387–398.
- Merino E., Nahon D., Wang Y.* Kinetics and mass transfer of pseudomorphic replacement: Application to replacement of parent minerals and kaolinite by Al, Fe, and Mn oxides during weathering // Am. J. Sci. 1993. Vol. 293. P. 135–155.
- Merino E., Wang Y., Nahon D.* Implications of Pseudomorphic Replacement for Reaction-Transport Modeling in Rocks // Mineral. Mag. 1994. Vol. 58. P. 599–600.
- O'Neil J.R.* Stable isotopes in Mineralogy // Physics and Chemistry of Minerals. 1977. Vol. 2. P. 105–123.
- Ortoleva P., Chadam J., Merino E., Sen A.* Geochemical self-organization II; the reactive-infiltration instability // American Journal of Science. 1987. Vol. 287. № 10. P. 1008–1040.
- Prieto M.* Thermodynamics of solid solution-aqueous solution systems // Rev. Mineral. Geochem. 2009. Vol. 70. № 1. P. 47–85.
- Putnis A.* Mineral replacement reactions: from macroscopic observations to microscopic mechanisms // Mineral. Mag. 2002. Vol. 66. № 5. P. 689–708.
- Putnis A.* Mineral replacement reactions // Rev. Mineral. Geochem. 2009. Vol. 70. № 1. P. 87–124.
- Putnis C.V., Fernández-Díaz L.* Ion partitioning and element mobilization during mineral replacement reactions in natural and experimental systems // EMU Notes in Mineralogy. 2010. Vol. 10. P. 189–226.
- Putnis A., John T.* Replacement processes in the Earth's crust // Elements. 2010. Vol. 6. № 3. P. 159–164.
- 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.
- Ramdohr P.* The ore minerals and their intergrowths. Pergamon Press. 1980.
- Reed M. H., Palandri J.* Sulfide mineral precipitation from hydrothermal fluids // Rev. Mineral. Geochem. 2006. Vol. 61. № 1. P. 609–631.
- Sack R.O., Loucks R.R.* Thermodynamic properties of tetrahedrite-tennantites: constraints on the interdependence of the Ag ↔ Cu, Fe ↔ Zn, Cu ↔ Fe, and As ↔ Sb exchange reactions // Am. Mineral. 1985. Vol. 70. P. 1270–1289.
- Sack R.O., Kuehner S.M., Hardy L.S.* Retrograde Ag-enrichment in fahlores from the Coeur d'Alene mining district, Idaho, USA // Mineral. Mag. 2002. Vol. 66. № 1. P. 215–229.
- Sack R.O., Lynch J.V.G., Foit F.* Fahlore as a petrogenetic indicator: Keno Hill Ag-Pb-Zn District, Yukon, Canada // Mineral. Mag. 2003. Vol. 67. № 5. P. 1023–1038.
- Slater E.T., McDonald A.M., Kontak D.J.* Resolving Primary and Retrograde Sulfide and Sulfosalt Textures in the Epithermal Ag-Zn-Pb-Sn-rich Cortaderas Zone, Pirquitas Mine, Argentina // Can. Mineral. 2019. Vol. 57. № 1. P. 117–143.
- Wang Y., Wang Y., Merino E.* Dynamic weathering model: constraints required by coupled dissolution and pseudomorphic replacement // Geochim. Cosmochim. Acta. 1995. Vol. 59. № 8. P. 1559–1570.
- Weyl P.K.* Pressure solution and the force of crystallization: a phenomenological theory // J. Geophys. Res. 1959. Vol. 64. № 11. P. 2001–2025.

Coupled Dissolution–Precipitation Reactions of Tennantite-Tetrahedrite Minerals in the Darasun Gold Deposit (Eastern Transbaikalia, Russia)

N. G. Lyubimtseva^{1,*}, N. S. Bortnikov¹, S. E. Borisovsky¹,
O. V. Vikent'eva¹, V. Yu. Prokofiev¹

¹*Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy, and Geochemistry,
Russian Academy of Sciences, Moscow, 119017, Russia*

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

Heterogeneous rhythmic-zonal aggregates of tennantite-IV replaced partly or completely early homogeneous Zn-tetrahedrite-I and euhedral (Fe-Zn)-tennantite-I crystal were found in ores of the Darasun gold deposit. Different replacement stages of fahlore were observed. It initiates at grain boundaries and is terminated by a complete transformation into pseudomorphic newly formed (Zn-Fe)-tennantite-IV aggregates rimed with Zn-tetrahedrite-IV. These aggregates associated intimately with bournonite and galena and their deposition initiated the pseudomorph formation. EMPA revealed that (Fe-Zn)-tetrahedrite richer in As relative to Zn-tetrahedrite-I was deposited at initial stage. Tennantite with wide variation in Sb/(Sb + As) and Fe/(Fe + Zn) ratios predominates in heterogenous zonal aggregates of (Fe-Zn)-tetrahedrite-tennantite-IV. A negative correlation between the Sb/(Sb + As) and Fe/(Fe + Zn) was found in these minerals. In each site at the contact between Zn-tetrahedrite-I and newly formed (Fe-Zn)-tetrahedrite-tennantite-IV a miscibility gap between As and Sb a sharp drop in the Sb/(Sb + As) ratio and an increase in Fe/(Fe + Zn) ratio occur. Sharp saw-shape boundaries between Zn-tetrahedrite-I and tennantite-IV and voids in newly formed aggregates are considered to be evidence for couple dissolution-precipitation reactions. The dissolution was initiated due disequilibrium between Zn-tetrahedrite-I and an undersaturated fluid resulted from deposition of galena and bournonite. Precipitation of tetrahedrite-tennantite-IV occurred under oscillation in Sb/(Sb + As) and Fe/(Fe + Zn) ratios due to the metal and semimetal contents in the fluid. Crystallization temperature of zonal-heterogenous tennantite-IV aggregates was calculated by sphalerite-fahlore geothermometer which shows $(134–161) \pm 20$ °C. Instability of early Zn-tetrahedrite-I resulted from fluid cooling, decreasing in fluid salinity, changing in tetrahedrite and tennantite solubility due to an evolution of migration conditions of semimetals.

Keywords: Darasun gold deposit, fahlore, coupled dissolution–reprecipitation reactions, fluid evolution, pseudomorphic replacement, tennantite-tetrahedrite chemical composition, pattern and rhythmic-zonal textures.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0016-777061638-57>