ISSN 2411-3336; e-ISSN 2541-9404

ЗАПИСКИ ГОРНОГО ИНСТИТУТА
Journal of Mining Institute
Сайт журнала: pmi.spmi.ru



Научная статья

Особенности образования, изоморфизм и геохимия микроэлементов необычных разновидностей сфалерита и вюртцита из проявления Гониатитовое (хребет Пай-Хой, Ненецкий автономный округ)

А.Б.Макеев✉, И.В.Викентьев, Е.В.Ковальчук, В.Д.Абрамова, В.Ю.Прокофьев
Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва, Россия

***Как цитировать эту статью*:** Макеев А.Б., Викентьев И.В., Ковальчук Е.В., Абрамова В.Д., Прокофьев В.Ю. Особенности образования, изоморфизм и геохимия микроэлементов необычных разновидностей сфалерита и вюртцита из проявления Гониатитовое (хребет Пай-Хой, Ненецкий автономный округ) // Записки Горного института. 2024. Т. 270. С. 861-876. EDN CCJVMG

Аннотация
Исследован уникальный Mn-, Cd-содержащий сфалерит из кварц-кальцитовых жил в толще каменноугольных (визейских C_1v) морских отложений на отрезке в 50 км среднего течения р. Силова-Яха в арктической зоне европейской части России (хребет Пай-Хой). Жилы имеют согласное и секущее залегание в двух типах пород: серых известняках и черных кремнисто-углисто-глинистых сланцах, участок известен как проявление Гониатитовое. Содержание сульфидов в пробах жил от 0,1 до 2 об.%. Изучен химический состав 27 мономинеральных образцов Mn-, Cd-содержащих сфалеритов, проанализированы 82 точки. Выявлены связи между типоморфными элементами-примесями, построена корреляционная матрица. Положительно коррелируют друг с другом Cu, V, Ga, In, Sn, As, Sb, Bi, Pb, Tl, Se, Ag, Au, Ni; отрицательно к ним – Cd, Mn и Ge. Гидротермальный флюид, участвующий в кристаллизации сфалерита, характеризуется низкой температурой (164-211 °C) и средней соленостью 5-6 мас.% экв NaCl. Получен обновленный «портрет» типоморфных особенностей (состава и свойств) сфалерита Пайхойской провинции. Установлены признаки, позволяющие определять тип вхождения примеси в структуру сфалерита – в форме изоморфной примеси или в виде микровключений минералов парагенетической ассоциации. В сфалерите (методом LA-ICP-MS) обнаружены субмикронные, невидимые другими методами, включения сульванита и колусита. Проведена типизация данных катодолюминесценции сфалерита Пайхойской провинции. В отличие от других провинций здесь кристаллы ZnS характеризуются почти полным отсутствием изоморфного железа. Это позволило изучать чистые схемы изоморфизма ZnS↔MnS, ZnS↔CdS, а именно катодолюминесценцию и другие типы свечения. Обнаружено присутствие редко встречающегося политипа вюртцита-4H в срастании со сфалеритом. Установлены высокие содержания стратегических металлов Cd, Ga, Ge, In в матрице ZnS, а также сульванита (V, Cu) в едином парагенезисе. Потребуется серьезная переоценка проявления по поводу возможности промышленного использования данной минерализации.

Ключевые слова
сфалерит; вюртцит; Пай-Хой; LA-ICP-MS; микроэлементы; флюид; катодолюминесценция

Финансирование
Работа выполнена в рамках темы госзадания ИГЕМ РАН № FMMN-2021-0005, исследования методом LA-ICP-MS выполнены по гранту РНФ № 23-17-00266.

Поступила: 21.06.2023 ***Принята: 27.12.2023*** ***Онлайн: 04.04.2024*** ***Опубликована: 25.12.2024***

Введение.

Природные сульфиды цинка – кубический сфалерит и гексагональный вюртцит – являются широко распространенными минералами [1, 2] и информативными индикаторами условий минералообразования [3-5]. Благодаря простоте кристаллической структуры и разнообразию механизмов образования в большом количестве типов горных пород, в ZnS может накапливаться множество микроэлементов (Ag, Au, As, Bi, Cd, Co, Cu, Fe, Ga, Ge, Hg, In, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Te, Sn, Tl, V). В некоторых случаях эти примеси добываются в основном из руд, содержащих сфалерит и вюртцит (например,

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

© А.Б.Макеев, И.В.Викентьев, Е.В.Ковальчук, В.Д.Абрамова, В.Ю.Прокофьев, 2024

Cd, Ga, Ge, Tl). Эти химические элементы могут существовать в различных химических состояниях: (*А*) входить в структуру сфалерита в «невидимой» форме в виде изоморфной примеси (Fe, Mn, Cd, Hg, Tl) или в виде наночастиц (Ag, Au, Cu); (*Б*) входить в состав микровключений некоторых минералов (например, халькопирит, теннантит-тетраэдрит, петцит, сульванит) в матрице сульфидов цинка (например, As, Bi, Sb, Te, V). Иногда эти разнородные микровключения невозможно идентифицировать в минерале-хозяине даже с помощью методов EPMA или LA-ICP-MS. Структурно-химические формы некоторых элементов-примесей могут варьировать (например, Au, Ag, Cu, Pb, Ga, Ge) в зависимости от типа месторождения. Существуют также дополнительные трудности, связанные с появлением минералов, характеризующихся одним и тем же типом структуры (например, халькопирит, сульванит, колусит) в аналогичном минеральном парагенезисе. В сростках и прорастаниях сфалерита и вюртцита наблюдаются зоны и сектора, в которых одни примеси накапливаются в сфалерите, а другие в зонах, сложенных вюртцитом [6]. Знание физико-химических свойств и степени окисления элементов-примесей в сульфидах цинка помогает улучшить извлечение ценных металлов на горно-обогатительных предприятиях, что также важно с точки зрения экологии. В последние годы получение ряда редких «критических» металлов (In, Ga, Ge) стало особенно актуальным, поскольку их потребление в мире резко растет.

Примеси редких и редкоземельных элементов, а также спектроскопия минералов широко используются при оценке геохимических обстановок, что позволяет исследовать условия образования минералов различного генезиса, таких как алмаз [7, 8], циркон [9, 10], гранат [11], берилл [12, 13] и многих других.

Концентрации главных изоморфных элементов-примесей в образцах пайхойского сфалерита Mn, Cd, Fe [14], а также частично Cu и Ga были определены ранее методами мокрой химии и микрозондового анализа. В настоящем исследовании список определяемых элементов, благодаря применению метода LA-ICP-MS, расширен до 18: Ag, Au, As, Bi, Cd, Cu, Fe, Ga, Ge, In, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Tl, V. Кобальт анализировался, но не был обнаружен ни в одном образце. Ртуть количественно не анализировалась.

Целями данного исследования являются следующие: определение изоморфной емкости пайхойского сульфида цинка в отношении широкого спектра элементов-примесей, которые ранее невозможно было определять количественно; установление корреляционных соотношений между ними и анализ типа вхождения (изоморфная примесь или в виде микровключений); выявление зависимости концентрации примесей от состава вмещающих пород; изучение условий минералообразования и параметров гидротермального флюида, а также особенностей катодолюминесценции сфалерита.

Геологическое положение и характеристика объекта исследования.

Пайхойская целестин-барит-флюорит-сфалерит-сульванитовая формация представлена почти непрерывной серией мелких рудопроявлений цинка и точек минерализации, приуроченных к линейной зоне гидротермального изменения известняков нижнего карбона C_1v-s и системам оперяющих трещин в черных глинистых сланцах, протянувшихся вдоль северо-восточной части Пайхойского антиклинория (Архангельская область, Ненецкий автономный округ). Многочисленные скальные выходы морских осадочных известково-кремнистых пород обнажаются узкой полосой (шириной в первые десятки метров) в долинах рек Силова-Яха, Кара, Сопча. Остальная часть участков задернована и покрыта тундровой растительностью. Видимая часть сульфидной минерализации приурочена только к этим обнажениям [1, 14]. Сфалерит обнаружен в согласных или секущих вмещающие породы гидротермально-метасоматических кварц-кальцитовых жилах мощностью 1-20 см и длиной 1-5 м. Он образует отдельные зерна или агрегаты (0,5-4 см) неправильной формы или представлен мелкими кристаллами правильной формы (0,5-3 мм). Характерными простыми кристаллографическими формами сфалерита являются: тетраэдр {111}, псевдооктаэдр {111, 1$\bar{1}$1}, тригонтритетраэдр {112}. Широко распространены полисинтетические двойники по шпинелевому закону [111] необычного вюртцитоподобного габитуса [15]. В некоторых случаях выделения сфалерита окружены тонкими каемками столбчатого кальцита.

Редкие кристаллы вюртцита в парагенезисе со сфалеритом образованы несколькими простыми кристаллографическими формами: шестиугольной призмой {1120}, пирамидой {1121}, пинакоидом {0001}. Те же кристаллографические формы характерны для двойников сфалерита. Рентгенограммы и штрихи на гранях призмы и пирамиды позволяют идентифицировать

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

Записки Горного института. 2024. Т. 270. С. 861-876
© А.Б.Макеев, И.В.Викентьев, Е.В.Ковальчук, В.Д.Абрамова, В.Ю.Прокофьев, 2024

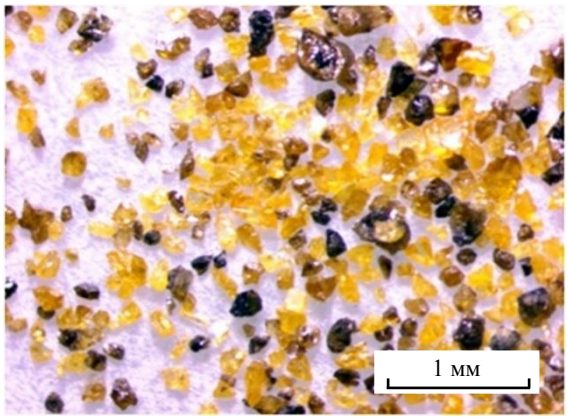


Рис.1. Мономинеральная фракция (проба М-454) Cd-, Mn-сфалеритовых зерен, выделенная из кварц-кальцитовой жилы



Рис.2. Кристаллы полисинтетических сфалеритовых двойников (3C/3C'), образец Б-1003 [15]

кристаллы сфалеритовых двойников. Вюртцит характеризуется наличием политипов 2H и 4H, образующих срастания с полисинтетическими микродвойниками сфалерита (3C/3C′). Особенности политипии и двойникования этих кристаллов были описаны в работе [15].

Сфалерит проявления Гониатитовое имеет цвета, варьирующие от светло-желтого до темно-оранжевого, красного, коричневого, коричневато-красного и бурого (рис.1, 2). Регулярное осветление цвета сфалерита наблюдается вверх по разрезу визейско-серпуховской известково-сланцевой толщи, насыщенной сфалерит-содержащими кварц-кальцитовыми жилами. Содержание сульфидов в жилах варьирует от 0,1 до 2 об.%. Часть кристаллов и зерен сфалерита зональные: внутренняя часть – темно-оранжевая, а внешняя – оранжево-желтая. Зональность неразличима в отраженном свете, но хорошо видна при проведении исследований в темном поле рудного оптического микроскопа, на изображениях в режиме обратнорассеянных электронов (BSE) [14]. Многочисленные, но мелкие неоднородности, возникающие из-за поликристаллической структуры зерен, повышенных содержаний марганца, кадмия и других примесей, отчетливо видны только в режиме катодолюминесценции.

Кадмиевый сфалерит в ассоциации с юшкинитом $V_{1-x}S{\cdot}n[(Mg, Al)(OH)_2]$, флюоритом и сульванитом [16, 17] часто содержит твердые минеральные и газово-жидкие включения. Видимые твердые включения представлены сульванитом и жильными нерудными минералами. Размер флюидных включений варьирует от 0,003 до 0,05 мм. Величина коэффициента заполнения колеблется в узких пределах – 0,90-0,95. Форма газово-жидких включений изометричная (округлая) или в виде хорошо очерченных отрицательных кристаллов: в сфалерите форма отрицательных кристаллов тетраэдрическая или куботетраэдрическая. Дробление кварц-кальцитовых жилок вызывает появление отчетливого сероводородного запаха. Наличие самородной серы и сероводорода подтверждено Н.В.Сокериной, температура образования минеральной ассоциации Cd-сфалерита оценена в 120-150 °С [18].

Химический состав исследованных образцов сфалерита имеет заметные особенности – в нем преобладают разновидности с аномально высоким содержанием марганца (до 14,53 мол.% MnS) и кадмия (до 3,83 мол.% CdS) при очень низком содержании железа – 0,01-0,30 мол.% [14]. Кристаллы с высоким содержанием Mn и Cd обычно представлены синтаксическими срастаниями 2H и 4H политипов вюртцита с полисинтетическими двойниками сфалерита. Необычные примеси V и Ni, а также относительно высокие содержания Cu, Ga, Tl, Sb и Sn делают этот тип сфалерита прекрасным объектом для исследований. Максимальная концентрация примесей отмечена в темно-коричневых кристаллах. Высокое содержание V может быть связано с микровключениями сульванита Cu_3VS_4 или подобных минералов.

Химический состав исследованных образцов тесно связан с типом вмещающих пород [14]. К черным кремнисто-углисто-глинистым сланцам приурочен марганец-содержащий сфалерит, а кадмий-содержащий сфалерит – к известнякам. Очевидно, это отражает связь минералообразования с pH-средой: Mn-содержащий сфалерит кристаллизовался в умеренно кислых условиях;

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

© А.Б.Макеев, И.В.Викентьев, Е.В.Ковальчук, В.Д.Абрамова, В.Ю.Прокофьев, 2024

напротив, Cd-сфалерит – в умеренно щелочных. Лавандово-желтый Cd-сфалерит, содержащий до 7,83 мас.% Cd (6,83 мол.% CdS), встречается в северо-восточной части западного фланга Пайхойского антиклинория в кварц-кальцитовых жилах среди близких по возрасту серпуховских (C_1s) известняков и кремнистых сланцев [16].

Mn-, Cd-содержаший сфалерит с сульванитом проявления Гониатитовое мы относим к первой (I) минеральной ассоциации. К разновозрастным известнякам приурочены кварц-кальцитовые жилы с Cd-сфалеритом, входящим в состав трех минеральных ассоциаций: (II) сфалерит-сульванит-юшкинит-флюорит (Флюоритовый ручей, Юшкинитовое ущелье в верховьях бассейна р. Силова-Яха, известняки серпуховского яруса C_1s, лавандово-желтый сфалерит); (III) сфалерит-(сульванит)-блеклая руда-V-As-германит – (среднее течение р. Силова-Яха, C_2, лавандово-желтый сфалерит); (IV) флюорит-галенит-сфалерит (Буреданское флюоритовое месторождение, серпуховские C_1s известняки с коричнево-красным сфалеритом) [1, 16, 19].

Кадмий-содержащий сфалерит встречается в виде прозрачных коричневато-красных или лавандово-желтых изометричных зерен, а также существует в кристаллах гексагонального габитуса, представляющих собой полисинтетические двойники или политипы 6H. Характерными особенностями его состава являются отсутствие железа и малое содержание марганца [16]. Таким образом, мы можем наблюдать механизм прямого замещения Zn↔Cd. Вариации и концентрации примесей в целом сходны с Mn-содержащими сульфидами цинка; однако отсутствие Sb и наличие As и Ge являются важными индикаторами такого типа сфалерита. Высокие концентрации мышьяка и германия, весьма вероятно, связаны с микровключениями V-As-германита [19].

Состав исследуемого сфалерита влияет на его физические свойства. Исследуемый Cd-сфалерит проявляет фотолюминесценцию с максимальными пиками свечения при 485-495 и 580-590 нм, что обусловлено наличием центров меди и марганца. Интенсивность люминесценции снижается при увеличении содержания кадмия и марганца, что находится в полном соответствии с исследованиями аналогичных материалов. Для таких образцов также отмечена длительная фосфоресценция. Менее интенсивный пик фотолюминесценции при 590 нм отмечен для марганцевого сфалерита [14]. Эта люминесценция гаснет с увеличением концентрации Mn.

Термолюминесценция Cd-содержащего сфалерита также специфична. Максимальные уровни термолюминесценции отмечены при 70 °C, другой пик с меньшей интенсивностью – при 200 °C. Ион Cu, замещающий Zn, отвечает за появление центров захвата электронов, энергия запрещенной зоны $E_j(70°)$ = 0,37 эВ. Анализы спектров термолюминесценции показывают, что эта энергия передается на центры излучения Cu (530 нм) и Mn (590 нм). Термолюминесцентные свойства Mn-сфалерита отличаются: максимальная термолюминесценция наблюдается при 200-210 °C и 280-320 °C, при этом интенсивность второго пика в 3-6 раз ниже по сравнению с первым пиком; их связывают с излучающими Mn-центрами. Суммарный уровень термолюминесценции для Cd-сфалерита в 10-100 раз выше, чем для Mn-сфалерита [14]. Для железосодержащих сульфидов цинка любые типы люминесценции не характерны.

Установлены четкие связи между химическим составом и параметром ячейки исследованных кристаллов. Примеси Cd и Mn приводят к увеличению параметра ячейки ZnS (Mn-сфалерит: a_0 = 5,416-5,449, в среднем 5,429 Å; Cd-сфалерит: a_0 = 5,413-5,437, в среднем 5,420 Å). Рассчитано следующее уравнение регрессии для ZnS с примесями Cd, Mn, Fe:

$$a_0 = 5{,}4083 + 0{,}000456X + 0{,}00210Y + 0{,}00424Z, \quad (1)$$

где X, Y, Z – концентрации FeS, MnS, CdS соответственно, мол.% [14].

Это соотношение соответствует уравнению Скиннера [20] для синтетических кристаллов сфалерита.

Влияние химического состава на плотность D сфалерита выявлено ранее и для Mn-, и для Fe-содержащих сфалеритов. Плотность Mn-ZnS (3,981-4,075, в среднем 4,040 г/см^3) и Fe-содержащих сфалеритов (3,972-4,094, в среднем 4,071 г/см^3) меньше теоретической плотности чистого сфалерита (4,089 г/см^3). Напротив, плотность Cd-ZnS выше (4,088-4,129, в среднем 4,101 г/см^3) [14]. Было рассчитано следующее уравнение регрессии:

$$D = 4{,}081 - 0{,}00498X - 0{,}00817Y + 0{,}00741Z, \quad (2)$$

где X, Y, Z – FeS, MnS, CdS соответственно, мол.% [14].

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

Mn- и Fe-содержащий сфалерит является парамагнитным, а Cd-содержащий – диамагнитным. Поэтому была изучена магнитная восприимчивость χ кристаллов из коллекции Fe- и Mn-содержащих сфалеритов [14]. Было предложено следующее уравнение, связывающее концентрации этих примесей и магнитную восприимчивость:

$$\chi = -0{,}30 + 1{,}10X + 1{,}68Y \cdot 10^{-6} \text{ см/г}, \quad (3)$$

где X и Y – концентрация Fe и Mn, %.

Таким образом, химический состав сфалерита, содержащего Mn, Cd и Fe, может быть уверенно рассчитан по его физическим свойствам. Для этого необходимо решить систему трех уравнений (1)-(3) с тремя известными кристаллохимическими и физическими параметрами [14].

Система ZnS-MnS была изучена в гидротермальных условиях при температурах 300-550 °С и давлении 500-1500 атм [14], аналогично изучена система ZnS-CuS [21]. На основании полученных результатов и литературных данных построены изобарические (1000 атм) сечения субсолидусной части фазовой диаграммы этих систем. Проведено монокристальное рентгеновское изучение искусственных кристаллов, представляющих собой смесь сфалерита и вюртцита-2H. Установлено, что изоморфная примесь марганца и меди в сульфиде цинка значительно снижает температуру фазового перехода сфалерит – вюртцит.

Методы.

Химические анализы пайхойской коллекции сфалерита проведены методами ЕРМА (микроанализатор JEOL JXA-8200, оснащенный пятью волнодисперсионными спектрометрами) и LA-ICP-MS (квадрупольный масс-спектрометр Thermo XSeries 2 с системой лазерного пробоотбора New Wave UP213) по стандартной методике в Центре коллективного пользования ИГЕМ РАН. Микротермометрическое исследование проводилось в ИГЕМ РАН с использованием измерительного комплекса, состоящего из камеры Linkam THMSG 600 (Англия), установленной на микроскопе Olympus BX51 (Япония) и объединенной с видеокамерой и управляющим компьютером. Химический состав флюида во включениях оценивался по результатам измерений фазовых переходов и превращений, которые происходили во время нагрева и охлаждения полированной пластинки. Точность измерения температуры составила 0,2 °С в диапазоне температур от –20 до +20 °С; при более высоких и низких температурах она уменьшается.

Состав солей, преобладающих в водных растворах флюидных включений, оценивался по измерению температуры плавления эвтектики [22]. Общая концентрация солей в двухфазных жидких включениях была рассчитана по температуре таяния льда на основе экспериментальных данных для системы $NaCl\text{-}H_2O$ [23]. Оценка концентраций солей и плотностей жидкости проводилась с использованием программного обеспечения FLINCOR [24].

Исследования методом цветной катодолюминесценции (ЦКЛ) сфалерита проведены в лаборатории АМВ ИГЕМ РАН (О.М.Жиличевой) на рентгеновском микроанализаторе MS-46 фирмы «Cameca». Оптическая система прибора модернизирована и адаптирована под CCD-цифровую камеру высокого разрешения фирмы «Видеоскан» (Россия), модель 285/Ц/П-USB (SONY ICX285AQ, цветная, ТЭ-охлаждаемая), управляющее ПО – Videoscan Viewer.

В отличие от серийно производимых типов детекторов КЛ, предлагаемая схема, разработанная в ООО «Глаукон» (Россия), позволяет получать изображения катодолюминесценции в реальных цветах и подвергать их дальнейшей математической обработке. Возбуждение люминесценции в образцах осуществлялось электронным пучком при облучении в вакууме при комнатной температуре. Регистрацию ЦКЛ проводили в режиме растра при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе 25 нА. Время экспозиции одного кадра в режиме сканирования составляло 240 с. В связи с конструктивным ограничением площади формирования изображения и достижения стабильности характеристик зонда можно регистрировать либо отдельные мелкие зерна, либо последовательную серию кадров более крупных выделений с окном 300 × 350 мкм. Препараты напыляли тонким слоем углерода.

Преимущество катодолюминесцентной установки в ИГЕМ РАН состоит в возможности использования двух волновых спектрометров для идентификации фаз в режиме BSE и непосредственной визуализации цвета ЦКЛ в точке падения электронного зонда.

Катодолюминесценция. Одной из особенностей Mn- и Cd-содержащих сфалеритов является интенсивная катодолюминесценция. Это характерное и хорошо известное свойство марганцево-

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

кадмиевых сфалеритов никогда не наблюдается в разновидностях с высоким содержанием железа. В зернах марганцовистого сфалерита катодолюминесценция в оранжевом и оранжево-коричневом свечении интенсивно проявляется по всей поверхности, а ярко-оранжевая – только на отдельных участках кристалла. Интенсивность катодолюминесценции снижается с увеличением содержания Mn.

Для типизации (ЦКЛ) сфалерита по цвету, выявления внутренней структуры изучена катодолюминесценция кристаллов сфалерита из кварц-кальцитовых жил в четырех минеральных ассоциациях Пайхойской провинции: (I) сфалерит оранжевого, желтого, коричневого цветов из Mn-, Cd-содержащей сфалерит-вюртцит-сульванит-кварц-кальцитовой ассоциации в известняках и сланцах визейского возраста (C_1v) – проявление Гониатитовое; (II) сфалерит лавандово-желтого цвета из Cd-сфалерит-сульванит-юшкинит-флюорит-кварц-кальцитовой ассоциации в известняках серпуховского (C_1s) возраста [16, 17]; (III) сфалерит лавандово-желтый из Cd-сфалерит-(сульванит)-блеклая руда-V, As-германит-кварц-кальцитовой ассоциации в известняках среднего карбона (C_2); (IV) сфалерит красный из Cd-сфалерит-хоулиит-галенит-флюорит-кварц-кальцитовой ассоциации в известняках Буреданского проявления серпуховского возраста (C_1s). Химический состав полированных препаратов сфалерита, на котором изучалась особенность их цветной катодолюминесценции, проанализирован на волновом микрозонде (табл.1).

Таблица 1

Нормированный химический состав (ЕРМА) представительной выборки сфалерита и вюртцита Пайхойского антиклинория (для изучения методом ЦКЛ), мас.%

Образцы	Ассоциация	Zn	Mn	Cd	Fe	S	Sum
М-443	I	62,91	2,26	2,06	0,01	32,76	100,0
М-446	– " –	59,66	5,50	1,82	0,02	33,00	100,0
М-457а	– " –	58,83	6,11	2,05	0,01	33,00	100,0
М-462g	– " –	62,50	2,24	2,57	0,02	32,67	100,0
М-464	– " –	61,53	3,70	1,84	0,07	32,86	100,0
М-410	II	63,38	0,21	4,03	0,02	32,36	100,0
М-431	III	64,64	0,33	2,43	0,01	32,59	100,0
М-415	IV	66,44	0,07	0,64	0,03	32,82	100,0

Получено 160 ЦКЛ и 150 BSE изображений зерен и кристаллов 14 образцов сфалерита, в том числе двух образцов высокожелезистого сфалерита (с 6,7-7,2 мас.% Fe), в которых ЦКЛ не была проявлена. Марганцовисто-кадмиевые сфалериты (I) минеральной ассоциации проявления Гониатитовое (рис.3) обладают ярким оранжево-коричневым КЛ-свечением, обусловленным изоморфными марганцевыми центрами. Выявлена внутренняя структура кристаллов, выраженная секториальным строением, зонами роста с разной концентрацией примесей, полосами двойникования и зонами, сложенными политипами 2H, 4H вюртцита, а также включениями жильных минералов (кварца и кальцита). Кальцит обладает собственным красно-оранжевым свечением, и нередко образует тонкие каемки (до 10-30 мкм) столбчато-волокнистого строения вокруг зерен сфалерита. Кварц не светится и выглядит в полученных изображениях как черное бесструктурное поле.

Кристаллы и зерна кадмиевого сфалерита всех трех других минеральных ассоциаций имеют однородный состав и не обладают заметными особенностями внутреннего строения, а интенсивность окраски ЦКЛ обусловлена только толщиной препаратов. Однако светятся они по-разному в трех цветах. Cd-сфалерит (II) минеральной ассоциации обладает очень ярким голубым свечением (рис.4), а сфалерит (III) минеральной ассоциации обладает ярким зеленым свечением (рис.5, *а*, *б*), что может быть обусловлено соответствующими примесями (центрами), входящими в кристаллическую структуру в соответствии со следующими гетеровалентными схемами изоморфизма: $Cu^{+} + Ga^{3+} \rightarrow 2Zn^{2+}$ или $Ag^{+} + Ga^{3+} \rightarrow 2Zn^{2+}$ [14].

Кристаллиты Cd-сфалерита (рис.5, *в, г*) из Буреданского сфалерит-галенит-флюоритового проявления (IV) ассоциация) имеют коричневую ЦКЛ (с Mn^{2+} и Ge^{4+} центрами свечения). Особенность сфалерита этого проявления – наличие тонких кайм хоулиита вокруг всех зерен сфалерита толщиной 5-10 мкм с зеленой ЦКЛ.

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

Записки Горного института. 2024. Т. 270. С. 861-876
© А.Б.Макеев, И.В.Викентьев, Е.В.Ковальчук, В.Д.Абрамова, В.Ю.Прокофьев, 2024

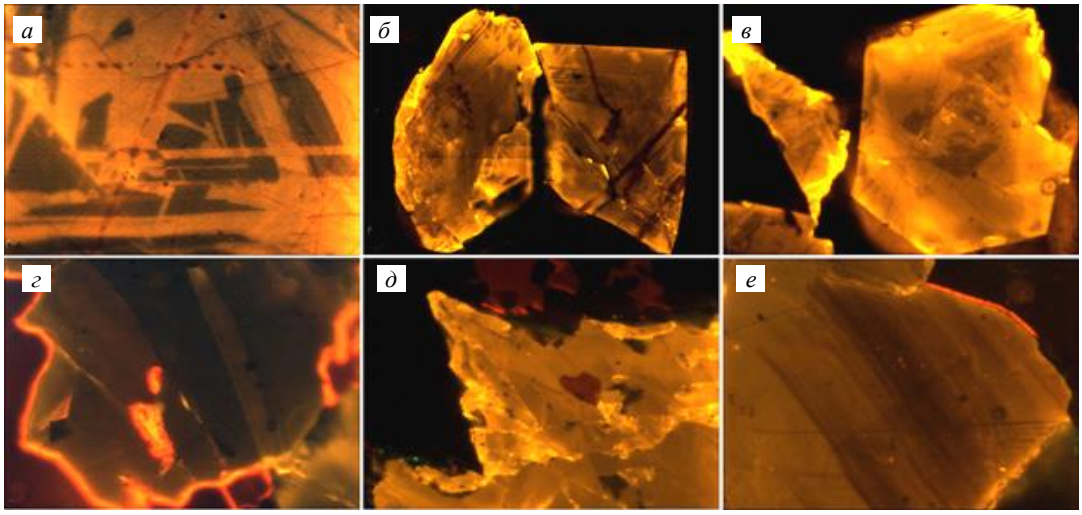


Рис.3. Оранжево-коричневая катодолюминесценция Mn-, Cd-содержащего сфалерита (*а*, *б*, *г-е*) и вюртцита (*в*) проявления Гониатитовое. Образцы: *а* – М-443; *б*, *в* – М-446; *г* – М-457а, *д* – М-462g; *е* – М-464. Ширина изображений 350 мкм

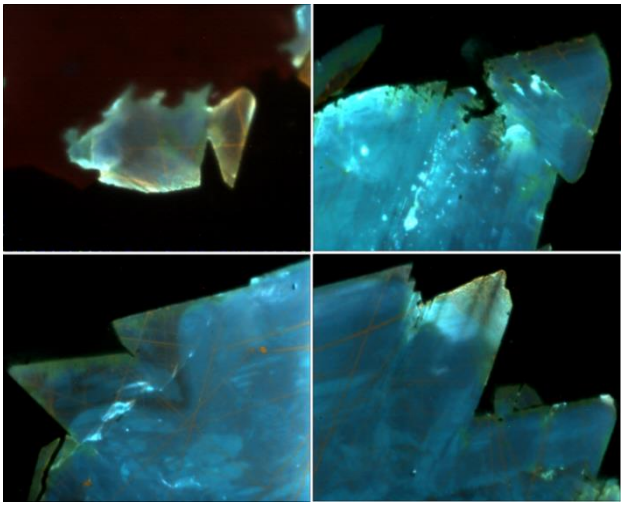


Рис.4. Голубая катодолюминесценция кадмиевого сфалерита из (II) минеральной ассоциации, образец М-410. Ширина изображений 350 мкм

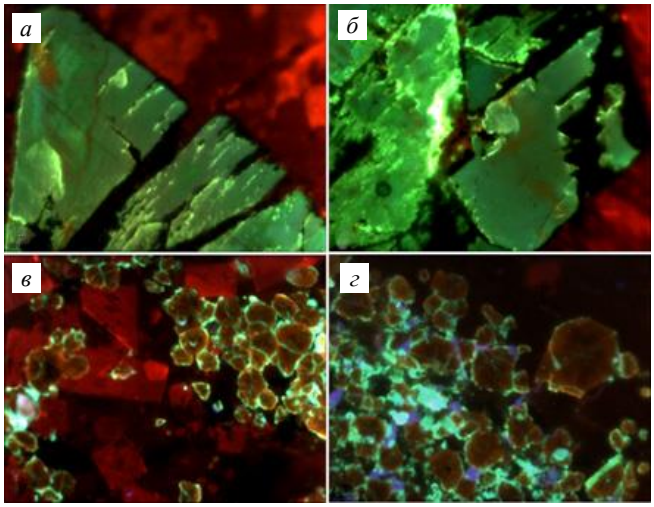


Рис.5. Зеленая катодолюминесценция кадмиевого сфалерита (*а*, *б*) из (III) минеральной ассоциации (образец М-431) и коричневая катодолюминесценция кадмиевого сфалерита (*в*, *г*) из (IV) минеральной ассоциации (образец М-415). Кальцит светится красным, флюорит – фиолетовым, хоулиит (CdS) – зеленым, у кварца (черный цвет) свечение отсутствует

Микроэлементы в сфалерите и вюртците. Методом LA-ICP-MS исследовано 27 образцов (82 точки анализа). Анализы проводились как в точечном (в центре, середине и по внешнему краю зерен), так и в линейном (профильная абляция) режимах (рис.6). Режим профильной абляции был использован для исследования распределения второстепенных микроэлементов в зернах. Распределение всех изученных элементов в разных зернах одного образца однородно. В то же время в составах нескольких зерен ряда проб были отмечены существенные вариации. Результаты исследований химического состава сфалерита проявления Гониатитовое и их статистическая обработка представлены в табл.2-5. В табл.2, 3 результаты химических анализов приведены лишь частично (в табл.2 – 14 образцов, 42 точки анализов; в табл.3 – девять образцов, 27 точек анализов). Из-за большого объема информации для публикации выбраны наиболее представительные образцы по признакам разнообразия и широты вариаций выборок. В статистическую выборку (табл.4, 5) включены все проанализированные пробы: Mn, Cd-ZnS – 13 образцов, 43 анализа (из сланцев); Cd, Mn-ZnS – 14 образцов, 39 анализов (из известняков). Кроме того, ожидалось обнаружить мономинеральные зоны и участки кристаллов, сложенные только сфалеритом и только вюртцитом, с различной емкостью по отношению к примесным элементам. Однако без привлечения

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

© А.Б.Макеев, И.В.Викентьев, Е.В.Ковальчук, В.Д.Абрамова, В.Ю.Прокофьев, 2024

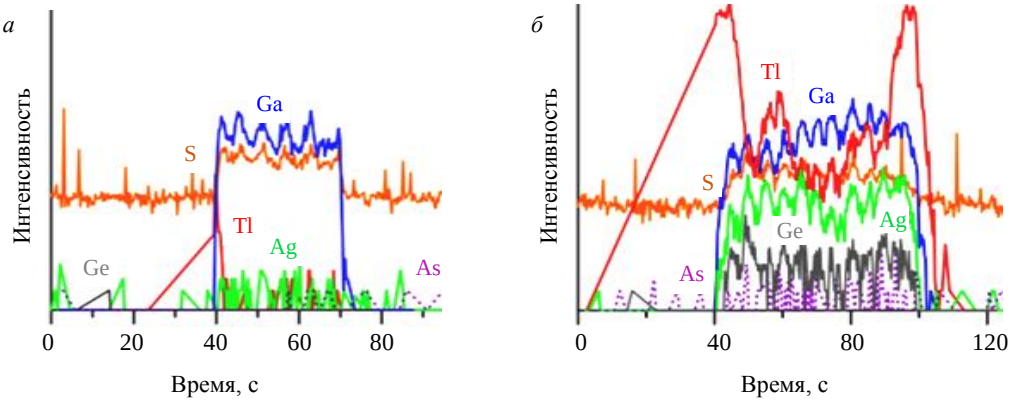


Рис.6. Типичные спектры LA-ICP-MS распределения состава пайхойских Mn-, Cd-сфалеритов по профилю зерен: *а* – желтый сфалерит (М-454) без примесей парагенетических минералов; *б* – коричневый сфалерит (М-455) с визуально невидимым вростком сульванита (колусита?). Выявлены флуктуации содержаний S и элементов-примесей (Tl, Ga, Ge, As, Ag). Размер зоны повышенных изоморфных содержаний S, Ga, Ag – 30 мкм, включений – 50 мкм

локальных рентгеноструктурных исследований сделать это пока не удалось. Марганцовистый сфалерит имеет относительно бóльшую изоморфную емкость по отношению ко многим элементам: Fe, In, Ga, Se, Au, Ni, As. Кадмиевый сфалерит имеет относительно бóльшую изоморфную емкость по отношению к Ge, Tl, Sb, Sn, V.

Таблица 2

ЕРМА-анализы сульфида цинка проявления Гониатитовое, мас.%

Номер образца	Средний состав (2σ)					Цвет зерен сфалерита, вмещающая порода
	Zn	Mn	Cd	S	Сумма	
М-453	64,43 0,17	1,60 0,07	1,16 0,02	32,84 0,11	100,03	Коричневый известняк
М-454	63,27 0,29	1,41 0,05	2,71 0,14	32,62 0,17	100,01	Желтый и коричневый известняк
М-455	63,37 0,30	1,28 0,05	2,76 0,05	32,6 0,09	100,01	Коричневый известняк
М-456	62,72 0,18	2,49 0,85	2,02 0,28	32,78 0,04	100,01	Коричневый известняк
М-458а	62,29 0,20	1,83 0,02	3,26 0,19	32,56 0,15	99,94	Коричневый известняк
М-459а	63,66 0,26	1,25 0,03	2,40 0,12	32,65 0,13	99,96	Желтый известняк
М-459-2	63,71 0,28	1,25 0,03	2,32 0,17	32,66 0,17	99,94	Желтый известняк
М-463	61,55 0,25	3,67 0,16	1,83 0,09	32,88 0,27	99,93	Красно-оранжевый черные сланцы
М-709	63,84 0,24	1,22 0,16	2,29 0,18	32,66 0,11	100,01	Коричневый известняк
М-713	62,33 0,16	2,47 0,13	2,46 0,11	32,72 0,16	99,98	Желтый и коричневый известняк
М-719	60,26 0,34	4,98 0,21	1,80 0,11	32,97 0,21	100,01	Коричневый черные сланцы
М-720	62,66 0,23	1,86 0,12	2,83 0,08	32,63 0,12	99,98	Коричневый известняк
М-732	63,73 0,15	1,02 0,05	2,67 0,08	32,6 0,14	100,02	Коричневый известняк
М-734	61,38 0,26	3,71 0,20	2,02 0,16	32,86 0,21	99,97	Оранжево-коричневый черные сланцы

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

© А.Б.Макеев, И.В.Викентьев, Е.В.Ковальчук, В.Д.Абрамова, В.Ю.Прокофьев, 2024

Таблица 3

Химический состав пайхойских образцов сфалерита (проявление Гониатитовое) по данным LA-ICP-MS (27 точек анализа), г/т

Номер образца	Содержание элементов примесей в сфалерите (среднее±2σ), минимальное-максимальное значения								
	Mn (1)	Cd (3)	Fe (3)	In (0,1)	Ga (0,1)	Ge (0,4)	Tl (0,02)	Ag (0,3)	Se (4)
М-453	16100±3300 14000-17700	14900±500 14600-15000	56±22 43-68	8,2±3,9 5,4-10,1	238±37 218-255	1,4±0,7 Сл.-1,7	0,84±0,73 Сл.-1,51	1,5±1,2 0,2-2,8	60±22 76-533
М-454	14700±150 14600-14900	34500±4800 27400-38000	150±42 123-174	13,6±1,3 12,1-14,8	457±39 404-486	1,3±0,7 Сл.-2,0	0,97±0,73 0,09-1,75	1,7±0,9 1,12-2,1	308±81 256-343
М-455	13100±2800 11800-14600	24300±700 23700-25000	197±64 169-232	17,0±3,7 14,9-18,2	717±363 508-835	16,6±3,0 14,7-18,7	56,04±38,67 16,30-91,70	64,5±21,6 52,2-72,3	218±154 51-348
М-456	41400±6200 39600-43200	15000±4000 13700-17300	122±89 79-168	7,2±2,7 6,1-8,7	277±55 250-313	5,1±0,1 5,0-5,2	2,92±1,34 1,85-4,11	5,16±2,15 4,47-6,4	32±22 20-42
М-709	11300±1200 11000-12000	19000±2600 17800-20400	58±30 43-73	8,4±2,8 7,0-9,8	599±107 493-737	2,1±0,9 1,0-3,3	3,27±0,79 2,52-4,10	4,4±2,8 1,4-7,2	61±11 55-66
М-719	46400±10500 43200-52400	10700±3000 9100-12100	181±82 134-207	9,6±5,6 7,12-8,6	479±81 398-571	10,1±6,8 2,4-17,7	2,69±1,07 1,72-3,86	4,8±4,1 Сл.-8,6	475±244 226-690
М-721	15200±3700 13800-17300	16800±1500 16000-17500	120±21 109-130	10,7±3,7 8,8-12,4	500±152 338-652	9,2±6,5 1,3-16,5	2,17±0,73 1,81-2,54	25,1±19,0 3,0-44,4	113±37 93-130
М-732	10400±800 10000-10800	21200±3700 17500-24800	166±45 147-191	9,1±1,8 8,2-10,0	321±191 226-417	1,8±1,7 Сл.-3,6	8,20±5,14 2,11-13,70	2,4+1,4 0,7-4,0	335±75 292-361
М-734	40100±7600 35900-44700	14400±2300 13300-15500	153±75 110-178	22,1±12,4 16,5-29,8	632±308 371-917	1,6±1,3 0,7-3,0	2,11±0,72 1,60-2,45	8,3±5,8 Сл.-15,1	74±6 69-81

Номер образца	Содержание элементов примесей в сфалерите, минимальное-максимальное значения								
	Cu (8)	Au (0,04)	Ni (0,6)	As (1,8)	Sb (0,06)	Bi (0,02)	Pb (0,04)	Sn (0,2)	V (0,1)
М-453	243-572	Сл.-0,21	Сл.	Сл.	Сл.-0,47	Сл.-0,53	1,09-2,27	0,5-26,6	Сл.-22,6
М-454	467-511	Сл.-0,53	1,0-2,1	Сл.	0,23-0,52	0,03-1,00	1,22-1,97	1,2-11,6	Сл.-5,0
М-455	2290-2780	0,02-0,49	1,0-2,9	8,3-12,9	52,90-82,90	0,16-0,41	1,41-2,89	281-427	174,0-235,0
М-456	455-749	Сл.-0,65	0,4-2,1	2,2-8,7	5,63-17,40	0,08-0,56	0,95-1,73	33,5-74,5	22-51,3
М-709	635-1073	Сл.	Сл.-1,1	Сл.-3,3	2,90-18,90	0,07-0,28	0,86-1,22	8,7-54,8	9,4-51,5
М-719	700-1074	Сл.-0,21	Сл.-1,1	Сл.-3,1	3,30-8,50	0,28-1,22	0,83-1,49	18,5-125	12,9-89,0
М-721	504-2013	0,34-0,63	Сл.-1,1	1,5-6,2	5,22-50,80	0,12-0,63	0,73-1,06	30,7-323	16,7-199,0
М-732	289-641	0,12-1,20	1,0-1,5	1,9-3,4	0,32-5,52	0,23-0,82	1,03-2,33	2,4-28,9	1,2-21,4
М-734	408-1020	0,05-2,50	Сл.-10,8	Сл.-3,0	0,99-6,08	0,22-0,59	0,97-2,51	13,0-61,7	Сл.-37,1

Примечание. После символа химического элемента указан предел обнаружения. Образцы 455 и 721 содержат тонкую эмульсионную вкрапленность сульванита (Cu_3VS_4); образцы М-453, М-454, М-455, М-456, М-709, М-721, М-732 – из жил в известняках; образцы 719 и 734 – из жил в сланцах. Сл. – следы.

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

Записки Горного института. 2024. Т. 270. С. 861-876

© А.Б.Макеев, И.В.Викентьев, Е.В.Ковальчук, В.Д.Абрамова, В.Ю.Прокофьев, 2024

EDN CCJVMG

Таблица 4

Корреляционная матрица состава пайхойского сфалерита (82 точки анализов)

Элементы	Mn	Cd	Fe	In	Ga	Ge	Tl	Ag	Se	Cu	Au	Ni	As	Sb	Bi	Pb	Sn	V
Mn	1	–0,531	0,137	0,331	–0,022	–0,170	–0,220	–0,136	0,408	–0,179	0,204	0,045	0,496	–0,280	0,113	0,066	–0,272	–0,188
Cd	–0,531	1	–0,063	–0,089	0,132	0,089	0,166	0,119	–0,040	0,205	–0,211	–0,102	–0,188	0,254	–0,208	0,011	0,268	0,148
Fe	0,137	–0,063	1	–0,007	–0,069	0,020	0,024	–0,009	0,050	–0,017	0,059	0,057	0,008	–0,025	–0,016	0,013	–0,011	–0,017
In	0,331	–0,089	–0,007	1	0,665	0,018	0,079	0,012	–0,090	0,302	0,391	–0,110	0,134	0,131	0,045	0,151	0,133	0,051
Ga	–0,022	0,132	–0,069	0,665	1	0,067	0,326	0,327	–0,236	0,701	0,060	–0,097	0,031	0,499	–0,112	–0,116	0,555	0,395
Ge	–0,170	0,089	0,020	0,048	0,067	1	0,056	0,037	0,011	0,100	–0,015	–0,036	–0,068	0,094	–0,040	–0,090	0,100	0,079
Tl	–0,220	0,166	0,024	0,079	0,326	0,056	1	0,233	0,072	0,463	–0,061	–0,045	0,056	0,579	–0,062	–0,017	0,497	0,353
Ag	–0,136	0,119	–0,009	0,012	0,327	0,037	0,233	1	–0,059	0,518	0,035	0,301	0,253	0,503	–0,057	0,012	0,553	0,451
Se	0,408	–0,040	0,050	–0,090	–0,236	0,011	0,072	–0,059	1	–0,059	0,065	0,021	0,368	–0,106	0,107	0,114	–0,127	0,071
Cu	–0,179	0,205	–0,017	0,302	0,701	0,100	0,463	0,518	–0,059	1	–0,007	–0,086	0,234	0,854	–0,103	–0,035	0,929	0,895
Au	0,204	–0,211	0,059	0,391	0,060	–0,015	–0,061	0,035	0,065	–0,007	1	0,144	0,265	–0,042	0,490	0,439	–0,083	–0,112
Ni	0,045	–0,102	0,057	–0,110	–0,097	–0,036	–0,045	0,301	0,021	–0,086	0,144	1	0,172	–0,067	0,130	0,113	–0,070	–0,075
As	0,496	–0,188	0,008	0,134	0,031	–0,068	0,056	0,253	0,368	0,234	0,265	0,172	1	0,276	0,292	0,367	0,194	0,248
Sb	–0,280	0,254	–0,016	0,131	0,499	0,094	0,579	0,503	–0,106	0,854	–0,042	–0,067	0,276	1	–0,095	–0,019	0,925	0,732
Bi	0,113	–0,208	0,113	0,045	–0,112	–0,040	–0,062	–0,057	0,107	–0,103	0,490	0,13	0,292	–0,095	1	0,436	–0,112	–0,123
Pb	0,066	0,011	0,113	0,151	–0,116	–0,090	–0,017	0,012	0,114	–0,035	0,439	0,113	0,367	–0,119	0,436	1	–0,012	–0,080
Sn	–0,272	0,268	–0,011	0,133	0,555	0,100	0,497	0,553	–0,127	0,929	–0,083	–0,070	0,194	0,925	–0,112	–0,012	1	0,812
V	–0,188	0,148	–0,017	0,051	0,395	0,079	0,353	0,451	0,071	0,895	–0,112	–0,075	0,248	0,732	–0,123	–0,080	0,812	1

Примечание. Интенсивность окраски ячеек показывает увеличение степени корреляционных связей.

Таблица 5

Статистические показатели состава пайхойских сфалеритов, г/т

Показатель	*T*, °C	Компоненты (min и max)																	
		Mn	Cd	Fe	In	Ga	Ge	Tl	Ag	Se	Cu	Au	Ni	As	Sb	Bi	Pb	Sn	V
Число точек	48	82	82	82	82	82	82	82	82	82	82	82	82	82	82	82	82	82	82
Образец $n = 27$	min	9550	9060	27	2,68	144,5	0,14	0,05	0,17	46	185	0,01	0,28	1,18	0,07	0,02	0,73	0,33	0,05
	max	62800	38000	1680	53	952	362	91,7	254	690	3060	34,3	210	17,9	82,9	52	7,13	436	390
Средние показатели	157,2	31267	17632	154,3	12,16	402,2	7,70	3,44	12,87	263,0	724,0	1,44	6,74	6,40	7,84	2,11	2,17	49,5	38,9
Mn, Cd-ZnS	167,4	45724	14658	180,4	14,89	415,0	2,76	0,93	12,62	308,7	669,5	2,21	10,91	8,04	4,81	2,25	2,19	29,1	32,8
Cd, Mn-ZnS	147,7	16105	20752	127,0	9,29	388,8	12,88	6,07	13,14	215,0	781,2	0,64	2,37	4,69	11,01	1,95	2,15	70,9	45,3

Примечание. Оранжево-красный сфалерит Mn, Cd-ZnS приурочен к сланцам, а Cd, Mn-ZnS желто-коричневого цвета – к известнякам. Марганцовистый сфалерит имеет относительно большую изоморфную емкость по отношению к Fe, In, Ga, Se, Au, Ni, As. Кадмиевый сфалерит имеет относительно большую изоморфную емкость по отношению к Ge, Tl, Sb, Sn, V. Температура рассчитана по геотермометру [6]. Образцы с очень высоким содержанием ванадия показали нереальные значения, поэтому учтены данные только 48 образцов.

В табл.4 представлены результаты корреляционного анализа общей выборки по всем (n = 82) точкам наблюдения. Пороговое значение r = 0,14 при 95 %-ном доверительном интервале. Положительно коррелируют друг с другом Cu, V, Ga, In, Sn, As, Sb, Bi, Pb, Tl, Se, Ag, Au, Ni; отрицательно к ним – Cd, Mn и Ge. Для части элементов парная корреляция не установлена. Первая совокупность элементов примесей имеет тенденцию как изоморфного вхождения в сульфид цинка, так и образования микровключений различных халькогенидов: сульванита, колусита, реньерита, станнина, блеклой руды и других. Вторая совокупность объединяет изоморфные элементы-примеси.

Все исследованные образцы характеризовались низким содержанием Fe, варьирующим от 43 до 293 г/т. Это характерно для низкотемпературных разновидностей сульфида цинка и соответствует светлому цвету его кристаллов. Содержание Au ниже 2,5 г/т, Ni обычно не выше 10 г/т, но часто ниже пределов обнаружения.

Важнейшей особенностью сульфидов цинка Пайхойского антиклинория является наличие V в их химическом составе. Сульванит – парагенетический минерал в описываемой минеральной ассоциации. Соотношение сульванита к сфалериту ≈ 1:10. Зерна и кубические кристаллики сульванита размером 0,5-2 мм присутствуют в каждой пробе. До визуально контролируемого мономинерального качества эти два минерала довольно «чисто» выделяются в концентрате с помощью магнитной сепарации (так как сульванит диамагнитный). Образец М-455 показывает максимальное содержание V (до 235 г/т). Он также привлекает внимание несколько повышенными по сравнению с остальными образцами концентрациями, г/т: Ge 14,7-18,7; In 8,2-14,9; Cu 2290-2780; Ag 52-72,3; As 8,3-12,9; Sb 52,9-82,9; Tl 16,3-91,7. Кроме того, он менее однороден по сравнению с другими индивидами. Это обстоятельство можно объяснить наличием мельчайших субмикронных включений сульванита (Cu_3VS_4) и минералов группы колусита ($Cu_{26}V_2(As, Sn, Sb)_6S_{32}$) в матрице сфалерита (рис.6). Эти включения невидимы даже с помощью растровой электронной микроскопии. Сульванит и колусит имеют близкую структуру, состоят из одних и тех же элементов, которые могли встраиваться в структуру сфалерита, образуя в ней один и тот же тип включений. Единственное отличие заключается в значении параметра элементарной ячейки. Причем и сульванит, и колусит отмечены в рудопроявлениях провинции собственными минеральными фазами [19]. Такие же закономерности можно обнаружить и в других образцах, кроме окрашенных в желтый проб сфалерита М-453 и М-454. Концентрации всех примесей в этих пробах в 10 раз ниже по сравнению с сульванит- и колусит-содержащими зернами ZnS. Следовательно, образцы М-453 и М-454 представляют собой «чистый» мономинеральный сульфид цинка без твердых микровключений.

Некоторые элементы предпочитают накапливаться в сфалерите и вюртците в виде включений отдельных минералов. Соотношение содержаний сурьмы и мышьяка (Sb > As) одинаково во всех образцах. Максимальное значение концентрации сурьмы C_{Sb} составляет 82,9 г/т. В некоторых случаях $C_{Sb} > C_{As}$ в 5-10 раз, например, образец М-721 (табл.3), в котором C_{As} варьирует от 1,5 до 6,2 г/т, а C_{Sb} от 5,2 до 50,8 г/т. По сравнению с другими элементами-полуметаллами содержание Bi в образцах минимально. В светлоокрашенных зернах ZnS висмут не был обнаружен (C_{Bi} не превышает 1 г/т), хотя его концентрация для темных зерен лишь слегка выше (до 1,22 г/т).

В темноокрашенных образцах содержание Ge варьировало от 1 до 18,70 г/т, Ga от 277 до 917 г/т, Tl от 1,72 до 91,70 г/т, Ag от «не обнаружено» до 52,2 г/т. Ранее [14] с помощью микрозонда определены очень высокие локальные концентрации галлия в коричневых вюртцитах – 4H этой же провинции. В чистом, окрашенном в желтый, сфалерите эти концентрации значительно ниже: содержание Ge варьировало от «не обнаружено» до 1,97 г/т, Ga от 218 до 487 г/т, Tl от «не обнаружено» до 1,75 г/т, Ag от 0,21 до 2,75 г/т.

Флюидные включения. Флюидные включения изучены в препаратах (полированных пластинках образца Б-1003), изготовленных из кварцевой жилы с призматическими оранжево-красными кристаллами (см. рис.2), сложенными полисинтетическими двойниками марганцовистого сфалерита из скального обнажения в долине р. Путью, юго-восточный склон Пайхойского антиклинория [15].

По известным критериям [25] среди флюидных включений в кварце были выделены первичные, вторичные и смешанные первично-вторичные флюидные включения (рис.7). Флюидные включения, равномерно распределенные в объеме минерала-хозяина или относящиеся к зонам роста, являются первичными. Включения, приуроченные к трещинам, секущим минерал-хозяин,

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

© А.Б.Макеев, И.В.Викентьев, Е.В.Ковальчук, В.Д.Абрамова, В.Ю.Прокофьев, 2024

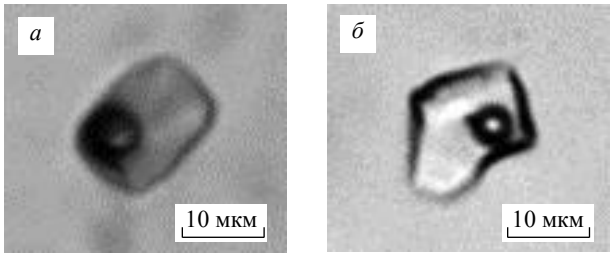


Рис.7. Первичное (*а*) и первично-вторичное (*б*) двухфазовые флюидные включения в кварце в срастании со сфалеритом (ZnS-Mn)

считаются вторичными. Первично-вторичные флюидные включения приурочены к трещинам, не доходящим до внешних границ кристаллов и зерен. Их состав по фазовому наполнению близок к первичным включениям. В кристаллах сфалерита отмечены немногочисленные подобные флюидные включения аналогичного фазового состава – двухфазные газово-жидкие включения водно-солевых растворов. Из-за интенсивной окраски сфалерита провести термо-криометрические исследования оказалось невозможным, поэтому для исследования выбраны такие же первичные включения в парагенетическом кварце. Они равномерно распределены по объему зерна кварца. Параметры фазовых переходов были получены по первично-вторичным включениям. Вторичные включения не изучались. Тесный парагенезис двух этих минералов (ZnS и кварца) доказывается наличием индукционных поверхностей совместного роста.

В табл.6 показаны результаты термо- и криометрических исследований отдельных флюидных включений в кварце в срастании со сфалеритом. Рудообразующий флюид содержал преимущественно хлорид натрия (NaCl). Об этом свидетельствуют эвтектические температуры растворов включений (от –22 до –21 °С). Двухфазные газово-жидкие включения в кварце (рис.7) гомогенизируются в жидкость при температурах от 164 до 211 °С. Концентрация соли варьирует от 5,2 до 6,1 мас.% экв NaCl. Плотность жидкости составляет 0,90-0,95 г/см^3.

Таблица 6

Результаты термо- и криометрических исследований флюидных двухфазных газово-жидких включений в кварце в парагенезисе со сфалеритом

Тип включений	*n*	Температура гомогенизации, °С	Температура эвтектическая,°С	Температура плавления, °С	Концентрация, мас.% экв NaCl	Плотность, г/см^3
Первичные	3	211	–21	–3,8	6,1	0,90
Первичные	3	196	–21	–3,9	6,2	0,92
Первично-вторичные	3	182	–22	–3,2	5,2	0,93
Первично-вторичные	4	164	–22	–3,8	6,1	0,95

Таким образом, гидротермальный флюид, из которого кристаллизовался сфалерит, характеризовался относительно низкой температурой (164-211 °С) и средней соленостью.

Обсуждение результатов.

Одной из задач проведенного исследования было определение степени мономинеральности кристаллов сульфида цинка и установление характера и типа распределения в них элементов-примесей. Наибольшее количество микропримесей характерно для темноокрашенных разностей сфалерита (коричневых, темно-красных), к ним же приурочены и участки с включениями политипов вюртцита 2H и 4H [15]. Пожалуй, достаточно надежным способом отличить образцы с микровключениями сульванита от мономинерального – «чистого» – ZnS стало наличие взаимокоррелирующих примесей Cu, V, As, причем As не был обнаружен в пробах М-453 и М-454, хотя в них были установлены «следы» V, но лишь до 22,6 г/т. Вероятно халькофильное поведение ванадия следует связать с низким уровнем фугитивности кислорода и с участием битуминозных материалов в исследуемой минералообразующей гидротермальной системе [1]. По отсутствию примеси As можно выделить образцы Mn-, Cd-сфалерита, условно «чистые» – в отличие от зерен ZnS с включениями других минералов микронных размеров (с заметной примесью As).

Из статистического анализа выборки (см. табл.3) следует, что концентрация C_{Pb} явно не связана с микровключениями минералов. Свинец коррелирует только с Au, As и Bi. Известно, что в сфалерите из Боснии и Герцоговины отмечаются высокие концентрации Pb и Sb [26]; исследователи предполагают вероятное их изоморфное вхождение в структуру сфалерита. Хотя известно и то, что Pb

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

является изоморфной примесью в стибиоколусите [27]. Гипотеза о наличии микровключений минералов олова в сфалерите косвенно подтверждается широкими вариациями C_{Sn} во всех образцах. Максимальное количество Sn содержится в коричневых зернах сульфида цинка образца М-455 (281-427 г/т), однако оно отмечено и в желтом ZnS. Известны сообщения об изоморфной форме вхождения олова в сфалерит [28, 29].

Обсуждение форм вхождения Ge, Ga, Tl и Ag в ZnS является более сложной задачей. Высокие концентрации этих элементов могут быть объяснены как механизмами замещения, так и наличием отдельных минералов, присутствующих в виде микровключений [30-32]. Считается, что Ag, Ga, Ge и Tl являются характерными элементами для низкотемпературных сред минералообразования [31-33]. Однако эти же элементы встречаются в минералах группы колусита: германите и реньерите с широкими вариациями составов. Кроме того, в германите $(Cu, Ag, Tl)_{26}Fe_2(As, Sn, Ge, Sb, Bi, Ga)_6S_{32}$ часто содержится V [34, 35], а в составе реньерита $(Cu, Zn)_{11}Fe_4(Ge, As, Ga, Sb, Bi)_2S_{16}$ часто присутствует Pb.

Экспериментально доказана значительная изоморфная емкость сфалерита по отношению к индию и золоту [36], более значительному изоморфному вхождению Au в сфалерит способствуют трехвалентное железо и индий в гетеровалентном механизме замещения.

Вариации концентраций Ga, In, Tl, с одной стороны, и Ag, Au, Cu – с другой, взаимосвязаны, и они, возможно, входят в сфалерит по гетеровалентной схеме изоморфизма (Ga^{3+}, Tl^{3+}, In^{3+}) + + (Cu^{+}, Ag^{+}, Au^{+}) ↔ $2Zn^{2+}$ [33, 36, 37]. В то же время эти же элементы могут входить непосредственно в состав колусита, сульванита, реньерита. Данные обстоятельства не позволяют однозначно определить природу этих примесей.

Концентрация In также очень информативна [31, 38, 39]. Индий незначительно варьирует в составе всех исследованных образцов, так как обычно он явно не входит в структуру сульванита, колусита, германита, реньерита, станнина и других минералов, а, скорее всего [40], находится в изоморфной форме. Ga, Ge и Tl рассматривались как типичные изоморфные элементы-примеси в структуре сульфидов цинка [29, 31, 32].

Существование химически связанной формы Au в сфалерите ассоциирует с его незначительной концентрацией в «невидимой» форме в пирите, мышьяковистом пирите и сфалерите: от 120 до 300 г/т на иранском месторождении Заршуран [41, 42].

Редкие сообщения о нахождении мышьяка в сфалерите [43], например в руднике Алкоран (Чили) и селена [44] – в месторождении Baccu Locci (Сардиния), подтверждают предположения о возможной изоморфной форме вхождения их в сфалерит.

По данным исследования [18], температура кристаллизации кадмиевого сфалерита из кварц-кальцитовых пайхойских жил в ассоциации с юшкинитом несколько ниже – 120-150 °С. С этими экспериментальными данными хорошо согласуются результаты вычисления вероятных температур кристаллизации марганцовисто-кадмиевых сфалеритов с использованием геотермометра Френзеля [45] (см. табл.5). По этим данным высокомарганцовистый сфалерит из кварц-кальцитовых жил, локализующийся в черных сланцах, кристаллизовался из флюида при более высокой температуре (в среднем 167 °С), чем кадмиево-марганцовистый сфалерит, который присутствует в жилах, локализующихся в серых известняках, где он кристаллизовался при более низкой температуре (в среднем 147 °С).

Выводы.

Охарактеризованы типоморфные особенности (состав и свойства) низкотемпературного сульфида цинка Пайхойской провинции. Элементы-примеси в пайхойском сфалерите (Mn, Cd, Fe, Ga, Ge, Tl, Au, In, Ni, Au, Te, Se) входят в структуру ZnS в основном изоморфно. Однако данные исследований показывают, что многие примеси (Ag, Cu, Pb, V, As, Sb, Bi, Sn, Ge) могут быть обнаружены в зернах сфалерита и вюртцита в виде субмикроскопических (иногда даже невидимых при использовании метода ЕРМА) включений сульванита, минералов группы колусита и др. Очевидно, отличительной особенностью сульванит- и колуситсодержащих ZnS является более высокое содержание в зернах Cu, V, As. Так, As не был обнаружен в «чистых» образцах Mn, Cd-ZnS (образцы М-453 и М-454), однако в желтых разностях были отмечены минимальные значения V (до 22,6 г/т), что может свидетельствовать о незначительном изоморфном вхождении ванадия в состав сфалерита. Таким образом, заметное содержание As является важным критерием для

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

разделения образцов ZnS, с одной стороны, на «чистые» и, с другой, содержащие в виде включений сульванит и колусит.

Список минералов, образующих срастания со сфалеритом, может быть значительно расширен в связи с совершенствованием аналитических методик и способов проведения анализа. Дальнейшие исследования методом EBSD будут направлены на выявление зон в кристаллах, сложенных гексагональным ZnS – вюртцитом, с целью их сравнительного анализа с участками сфалерита; анализ химического состава этих зон позволит дополнительно охарактеризовать «емкость» минералов по отношению к элементам-примесям.

Проведенные исследования ЦКЛ позволили провести типизацию сфалеритопроявлений четырех минеральных ассоциаций Пайхойского антиклинория по признаку цвета катодолюминесцентного свечения и внутреннего строения кристаллов. Кристаллы Mn-, Cd-сфалерита обладают характерным внутренним строением (секториальностью, зональностью, двойникованием, политипией) и оранжево-коричневой ЦКЛ. Кристаллы Cd-сфалерита трех других ассоциаций не имеют особенностей внутреннего строения, но обладают типоморфными цветами ЦКЛ: голубым, зеленым и коричневым.

Установлены высокие содержания стратегических металлов Cd, Ga, Ge, In в матрице ZnS, а также в сульваните (V, Cu) в едином парагенезисе со сфалеритом. Данная сульфидная минерализация в кварц-кальцитовых жилах относится к легкообогатимым с помощью гравитационной и магнитной сепарации рудам. Вероятно, потребуется серьезная переоценка проявления Гониатитовое по поводу возможности промышленного использования данной минерализации.

Авторы благодарят О.М.Жиличеву за помощь в катодолюминесцентных исследованиях кристаллов сфалерита и вюртцита. В исследованиях использовано оборудование ИГЕМ РАН (*ЦКП «ИГЕМ-Аналитика»*).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Юшкин Н.П., Еремин Н.И., Макеев А.Б., Петров Т.Г.* Сфалерит Пайхойско-Южноземельской провинции – топоминералогия и типоморфизм // Труды Института геологии Коми филиала Академии наук СССР. Проблемы региональной минералогии. 1978. Вып. 24. С. 23-52.

2. *Cook N.J., Ciobanu C.L., Pring A. et al.* Trace and minor elements in sphalerite // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2009. Vol. 73. Iss. 16. P. 4761-4791. DOI: 10.1016/j.gca.2009.05.045

3. *Cugerone A., Cenki-Tok B., Chauvet A. et al.* Relationships between the occurrence of accessory Ge-minerals and sphalerite in Variscan Pb-Zn deposits of the Bossost anticlinorium, French Pyrenean Axial Zone: Chemistry, microstructures and ore-deposit setting // Ore Geology Reviews. 2018. Vol. 95. P. 1-19. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2018.02.016

4. *Frenzel M., Hirsch T., Gutzmer J.* Gallium, germanium, indium, and other trace and minor elements in sphalerite as a function of deposit type – A meta-analysis // Ore Geology Reviews. 2016. Vol. 76. P. 52-78. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2015.12.017

5. *Lockington J.A., Cook N.J., Ciobanu C.L.* Trace and minor elements in sphalerite from metamorphosed sulphide deposits // Mineralogy and Petrology. 2014. Vol. 108. Iss. 6. P. 873-890. DOI: 10.1007/s00710-014-0346-2

6. *Pring A., Wade B., McFadden A. et al.* Coupled Substitutions of Minor and Trace Elements in Co-Existing Sphalerite and Wurtzite // Minerals. 2020. Vol. 10. Iss. 2. № 147. DOI: 10.3390/min10020147

7. *Васильев Е.А.* Дефекты кристаллической структуры в алмазе как индикатор кристаллогенеза // Записки Горного института. 2021. Т. 250. С. 481-491. DOI: 10.31897/PMI.2021.4.1

8. *Васильев Е.А., Криулина Г.Ю., Гаранин В.К.* Термическая история алмаза кимберлитовых трубок Архангельская и имени А.П.Карпинского-I // Записки Горного института. 2022. Т. 255. С. 327-336. DOI: 10.31897/PMI.2022.57

9. *Skublov S.G., Rumyantseva N.A., Li Q. et al.* Zircon Xenocrysts from the Shaka Ridge Record Ancient Continental Crust: New U-Pb Geochronological and Oxygen Isotopic Data // Journal of Earth Science. 2022. Vol. 33. Iss. 1. P. 5-16. DOI: 10.1007/s12583-021-1422-2

10. *Levashova E.V., Mamykina M.E., Skublov S.G. et al.* Geochemistry (TE, REE, Oxygen) of Zircon from Leucogranites of the Belokurikhinsky massif, Gorny Altai, as Indicator of Formation Conditions // Geochemistry International. 2023. Vol. 61. Iss. 13. P. 1323-1339. DOI: 10.1134/S001670292311006X

11. *Стативко В.С., Скублов С.Г., Смоленский В.В., Кузнецов А.Б.* Редкие и редкоземельные элементы в гранатах из силикатно-карбонатных образований Кусинско-Копанского комплекса (Южный Урал) // Литосфера. 2023. Т. 23. № 2. С. 225-246. DOI: 10.24930/1681-9004-2023-23-2-225-246

12. *Гаврильчик А.К., Скублов С.Г., Котова Е.Л.* Редкоэлементный состав берилла из месторождения Шерловая Гора, Юго-Восточное Забайкалье // Записки Российского минералогического общества. 2021. Т. 150. № 2. С. 69-82. DOI: 10.31857/S0869605521020052

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

13. *Скублов С.Г., Гаврильчик А.К., Березин А.В.* Геохимия разновидностей берилла: сравнительный анализ и визуализация аналитических данных методами главных компонент (PCA) и стохастического вложения соседей с t-распределением (t-SNE) // Записки Горного института. 2022. Т. 255. С. 455-469. DOI: 10.31897/PMI.2022.40

14. *Макеев А.Б.* Изоморфизм марганца и кадмия в сфалерите. Л.: Наука, 1985. 128 с.

15. *Макеев А.Б., Таусон В.Л.* О возможном генезисе некоторых политипов ZnS (по данным исследования сфалеритов Пай-Хоя) // Кристаллохимия и структурная минералогия. Л.: Наука, 1979. С. 18-25.

16. *Макеев А.Б., Павлов Л.В.* Новая кадмиевая разновидность сфалерита // Доклады Академии наук СССР. 1977. Т. 236. № 1. С. 208-211.

17. *Макеев А.Б., Евстигнеева Т.Л., Тронева Н.В. и др.* Юшкинит, $V_{1-x}S{\cdot}n[(Mg,Al)(OH)_2]$ – новый гибридный минерал // Минералогический журнал. 1984. Т. 6. № 5. С. 91-98.

18. *Сокерина Н.В., Ковальчук Н.С., Исаенко С.И., Сокерин М.Ю.* Условия формирования уникальной минерализации с юшкинитом, $V_{1-x}S{\cdot}n[(Mg,Al)(OH)_2]$ в кварц-кальцитовых жилах, Пай-хой: результаты изучения флюидных включений // Доклады Российской академии наук. Науки о Земле. 2020. Т. 492. № 2. С. 26-30. DOI: 10.31857/S2686739720060195

19. *Юшкин Н.П., Макеев А.Б.* Мышьяковые минералы Пайхойско-Южноземельской провинции // Труды Института геологии Коми филиала Академии наук СССР. Геология и полезные ископаемые Северо-Востока СССР. 1978. Вып. 27. С. 79-84.

20. *Skinner B.J.* Unit-cell edges of natural and synthetic sphalerites // American Mineralogist. 1961. Vol. 46. № 11-12. P. 1399-1411.

21. *Таусон В.Л., Макеев А.Б., Акимов В.В, Парадина Л.Ф.* Распределение меди в минералах сульфида цинка // Геохимия. 1988. № 4. С. 492-505.

22. *Борисенко А.С.* Изучение солевого состава растворов газово-жидких включений в минералах методом криометрии // Геология и геофизика. 1977. № 8. С. 16-27.

23. *Bodnar R.J., Vityk M.O.* Interpretation of microthermometric data for H_2O-NaCl fluid inclusions // Fluid Inclusions in Minerals: Methods and Applications. Blacksburg: Virginia Tech, 1994. P. 117-130.

24. *Brown P.E.* FLINCOR: a microcomputer program for the reduction and investigation of fluid-inclusion data // American Mineralogist. 1989. Vol. 74. № 11-12. P. 1390-1393.

25. *Реддер Э.* Флюидные включения в минералах. Т. 1. Природа включений и методы их исследования. М.: Мир, 1987. 557 с.

26. *Radosavljević S.A., Stojanović J.N., Radosavljević-Mihajlović A.S., Vuković N.S.* (Pb–Sb)-bearing sphalerite from the Čumavići polymetallic ore deposit, Podrinje Metallogenic District, East Bosnia and Herzegovina // Ore Geology Reviews. 2016. Vol. 72. Part 1. P. 253-268. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2015.07.008

27. *Спиридонов Э.М., Бадалов А.С., Ковачев В.В.* Стибиоколусит $Cu_{26}V_2(Sb,Sn,As)_6S_{32}$: новый минерал // Доклады Академии наук СССР. 1992. Т. 324. № 2. С. 411-414.

28. *Evrard C., Fouquet Y., Moëlo Y. et al.* Tin concentration in hydrothermal sulphides related to ultramafic rocks along the Mid-Atlantic Ridge: a mineralogical study // European Journal of Mineralogy. 2015. Vol. 27. № 5. P. 627-638. DOI: 10.1127/ejm/2015/0027-2472

29. *Voudouris P., Repstock A., Spry P.G. et al.* Physicochemical constraints on indium-, tin-, germanium-, gallium-, gold-, and tellurium-bearing mineralizations in the Pefka and St Philippos polymetallic vein- and breccia-type deposits, Greece // Ore Geology Reviews. 2021. Vol. 140. № 104348. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2021.104348

30. *Rambaldi E.R., Rajan R.S., Housley R.M., Wang D.* Gallium-bearing sphalerite in a metal-sulfide nodule of the Qingzhen (EH3) chondrite // Meteoritics & Planetary Science. 1986. Vol. 21. Iss. 1. P. 23-31. DOI: 10.1111/j.1945-5100.1986.tb01223.x

31. *Paradis S.* Indium, germanium and gallium in volcanic- and sediment-hosted base-metal sulphide deposits // Symposium on Critical and Strategic Materials Proceedings, 13-14 November 2015, Victoria, British Columbia. British Columbia Geological Survey Paper 2015-3. P. 23-29.

32. *Xiong Y.* Hydrothermal thallium mineralization up to 300 °C: A thermodynamic approach // Ore Geology Reviews. 2007. Vol. 32. Iss. 1-2. P. 291-313. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2006.10.003

33. *Paiement J.-P., Beaudoin G., Paradis S., Ullrich T.* Geochemistry and Metallogeny of Ag-Pb-Zn Veins in the Purcell Basin, British Columbia // Economic Geology. 2012. Vol. 107. № 6. P. 1303-1320. DOI: 10.2113/econgeo.107.6.1303

34. *Спиридонов Э.М., Качаловская В.М., Бадалов А.С.* Разновидности колусита, о ванадиевом и ванадий-мышьяковом «германите» // Вестник Московского университета. Серия 4. Геология. 1986. Вып. 3. С. 60-69.

35. *Спиридонов Э.М.* О составе германита // Доклады Академии наук СССР. 1987. Т. 295. № 2. 477-481.

36. *Тонкачеев Д.Е., Чареев Д.А., Абрамова В.Д. и др.* Механизм вхождения Au в In-, Fe- и In-Fe-содержащие синтетические кристаллы сфалерита по данным РСМА и ЛА-ИСП-МС // Литосфера. 2019. Т. 19. № 1. С. 148-161. DOI: 10.24930/1681-9004-2019-19-1-148-161

37. *Huston D.L., Sie S.H., Suter G.F. et al.* Trace elements in sulfide minerals from eastern Australian volcanic-hosted massive sulfide deposits; Part I, Proton microprobe analyses of pyrite, chalcopyrite, and sphalerite, and Part II, Selenium levels in pyrite; comparison with $\delta^{34}S$ values and implications for the source of sulfur in volcanogenic hydrothermal systems // Economic Geology. 1995. Vol. 90. № 5. P. 1167-1196. DOI: 10.2113/gsecongeo.90.5.1167

38. *Ishihara S., Hoshino K., Murakami H., Endo Y.* Resource Evaluation and Some Genetic Aspects of Indium in the Japanese Ore Deposits // Resource Geology. 2006. Vol. 56. Iss. 3. P. 347-364. DOI: 10.1111/j.1751-3928.2006.tb00288.x

39. *Johan Z.* Indium and germanium in the structure of sphalerite: an example of coupled substitution with Copper // Mineralogy and Petrology. 1988. Vol. 39. Iss. 3-4. P. 211-229. DOI: 10.1007/BF01163036

40. *Filimonova O.N., Trigub A.L., Tonkacheev D.E. et al.* Substitution mechanisms in In-, Au-, and Cu-bearing sphalerites studied by X-ray absorption spectroscopy of synthetic compounds and natural minerals // Mineralogical Magazine. 2019. Vol. 83. Iss. 3. P. 435-451. DOI: 10.1180/mgm.2019.10

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

41. *Asadi H.H., Voncken J.H.L., Hale M.* Invisible gold at Zarshuran, Iran // Economic Geology. 1999. Vol. 94. № 8. P. 1367-1374. DOI: 10.2113/gsecongeo.94.8.1367

42. *Филиппов В.А., Рябинин В.Ф., Сысоева З.З.* Гагарское золоторудное месторождение на Среднем Урале, Россия // Геология рудных месторождений. 2013. Т. 55. № 1. С. 33-47. DOI: 10.7868/S0016777013010036

43. *Clark A.H.* Arsenian sphalerite from Mina Alcarán, Pampa Larga, Copiapó, Chile // American Mineralogist. 1970. Vol. 55. № 9-10. P. 1794-1797.

44. *Pirri I.V.* On the occurrence of selenium in sulfides of the ore deposits of Baccu Locci (Gerrei, SE Sardinia) // Neues Jahrbuch für Mineralogie. 2002. Vol. 5. P. 207-224. DOI: 10.1127/0028-3649/2002/2002-0207

45. *Frenzel M., Voudouris P., Cook N.J. et al.* Evolution of a hydrothermal ore-forming system recorded by sulfide mineral chemistry: a case study from the Plaka Pb–Zn–Ag Deposit, Lavrion, Greece // Mineralium Deposita. 2022. Vol. 57. Iss. 3. P. 417-438. DOI: 10.1007/s00126-021-01067-y

***Авторы*: А.Б.Макеев,** *д-р геол.-минерал. наук, ведущий научный сотрудник, abmakeev@mail.ru, https://orcid.org/0000-0001-8815-0959* (*Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва, Россия*), **И.В.Викентьев,** *д-р геол.-минерал. наук, главный научный сотрудник, https://orcid.org/0000-0001-9133-7562* (*Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва, Россия*), **Е.В.Ковальчук,** *младший научный сотрудник, https://orcid.org/0000-0002-6522-8212* (*Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва, Россия*), **В.Д.Абрамова,** *младший научный сотрудник, https://orcid.org/0000-0002-7021-5272* (*Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва, Россия*), **В.Ю.Прокофьев,** *д-р геол.-минерал. наук, заведующий лабораторией, https://orcid.org/0000-0001-7134-2655* (*Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва, Россия*).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0