

В. И. Силаев¹, А. В. Кокин², В. Н. Филиппов¹, А. Ф. Хазов¹, Р. В. Кравцов³,

¹Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар

² Южно-Российский институт управления Российской академии народного хозяйства и государственной службы (РАНХиГС), Ростов-на-Дону

³ ООО «СИБ Индустрия» ООО «ФАРТ», Якутск

СОПУТСТВУЮЩАЯ СУЛЬФОАНТИМОНИДНАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ НА УНИКАЛЬНОМ СУЛЬФИДНО-ИНДИЕВО-МАРГАНЦЕВОМ МЕСТОРОЖДЕНИИ В РОССИИ

Охарактеризована поликомпонентная (Cu, Pb, Ag, Zn) сульфoантимонидная минерализация, выявленная во внешней зоне уникального российского рудного месторождения, не имеющего в настоящее время аналогов нигде в мире. Выявленные сульфoантимониды подразделены на шесть групп – свинцовых, серебряно-свинцовых, серебряно-медных, серебряных, свинцово-медных и медно-свинцовых, медных, которые образуют три ряда твердых растворов – медно-свинцовый, медно-серебряный и серебряно-свинцовый, различающиеся по степени смесимости в катионных подрешетках и атомной пропорции Sb/S. Распределение сульфoантимонидов по группам и рядам в исследованном месторождении довольно близко согласуется с генеральным распределением сульфoантимонидов в природе. Выявленная ассоциация поликомпонентных сульфoантимонидов существенно повышает промышленную перспективность месторождения.

Ключевые слова: сульфидно-индиево-марганцевое месторождение, сульфoантимониды, химический состав, кристаллохимия, промышленная продуктивность

DOI

Введение. Юго-Восточная Якутия – новый регион с промышленными перспективами индиевого оруденения, представленного здесь беспрецедентным сульфидно-индиево-марганцевым месторождением Высокогорным [1–4, 7], открытие которого 1986 г. повлияло на мировую базу индиевого сырья [6, 8–10]. На этом месторождении, приуроченным к зоне субмеридионального глубинного разлома, получила развитие система мощных рудных жил, субсогласно залегающих в позднепермских карбонатно-терригенных породах, сопровождаясь меловыми дацитами и единичными дайками пострудных базальтов палеогенового возраста (рис. 1). Протяженность оруденения достигает 4 км, ширина 0.5–1 км при вертикальном размахе более 400 м, температура его образования по данным вакуумной декрепитации варьировалась в диапазоне 340–165°C. Образование месторождения связывают с ранне-позднемеловой активизацией Охотского вулканогенного пояса [5].

В. И. Силаева, А. В. Кокин, В. Н. Филиппов, А. Ф. Хазов, Р. В. Кравцов, 2023

Высокогорное месторождение характеризуется «чехловым» типом поперечной и вертикальной зональности, в рамках которой выделяются приосевая (по отношению к

рудоконтролирующему разлому) зона развития почти моносльфидных индиево-алабандиновых жил (содержание Mn 39–67 мас. %) и обрамляющий чехол, сложенный существенно карбонатными жилами с пирротин-троилит-галенит-сфалеритовым и поликомпонентным сульфосольным оруденением. В пределах приосевой зоны выявлена зональность второго порядка, обусловленная поперечно-вертикальным относительно мало контрастным переходом от алабандин-индиево-сульфидного (сакураит, петрукит, рокезит, лафаретит) оруденения к железисто-алабандиновому и далее пирротин-троилит-сфалерит-галенитовому. Внешняя зона месторождения до последнего времени оставалась относительно малоизученной.

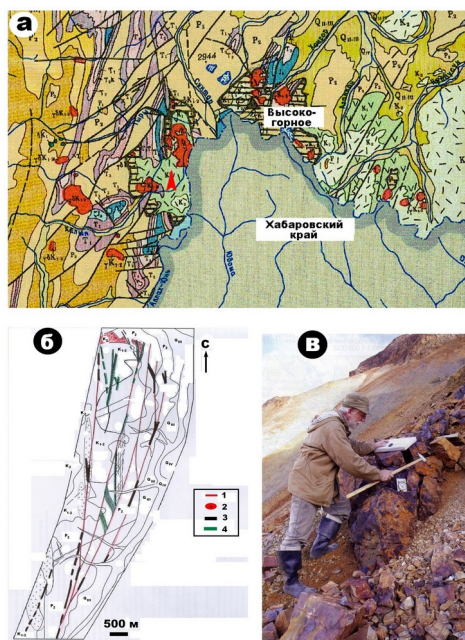


Рис. 1. Сульфидно-индиево-марганцевое месторождений Высокогорное: региональная геологическая позиция (а), геологическое строение (б): 1 – рудоконтролирующие сбрососдвиги, 2 – дациты мелового возраста, 3 – вскрытые рудные жилы с сульфидно-индиево-марганцевым оруденением, 4 – карбонатные тела с поликомпонентными сульфосолями) и типичный коренной выход рудной жилы (в).

Результаты. Проведенные нами минералогические исследования периферийной (обрамляющей) зоны Высокогорного месторождения показали следующее. Здесь в составе карбонатных (кальцит-манганкальцит-родохрозитовых) жил выявлена широкая ассоциация рудообразующих поликомпонентных сульфоантимонидов, представленных удлинёнными и уплощенными микрочастицами (рис. 2), статистически (среднее \pm СКО) варьирующими по размерам в диапазонах (мкм): длина – (9.5 ± 10.8) , ширина – (2.4 ± 1.6) толщина – (1.43 ± 0.85) . Коэффициент удлинения частиц колеблется в пределах 4.4 ± 3.6 .

Микроминеральный парагенезис сульфоантимонидов включает множество минералов (в скобках – частота встречаемости, %): пирит (22.9), индиевые сульфиды (21.3), алабандин (16.4), сфалерит (8.4), аксинит (6.7), арсенопирит (4), титанит (3.5), самородная сера (3.1), станнин (2.7), халькопирит (2.2), пирротин-троилит (2.2), галенит (1.8), апатит (1.3), касситерит (1.3), алланит (1.3), скородит (0.9), пирофанит (1.3). Состав этого парагенезиса, явно свидетельствует о непосредственной генетической связи

сульфоантимонидной минерализации с основным на месторождении индиево-алабандиновым оруденением.

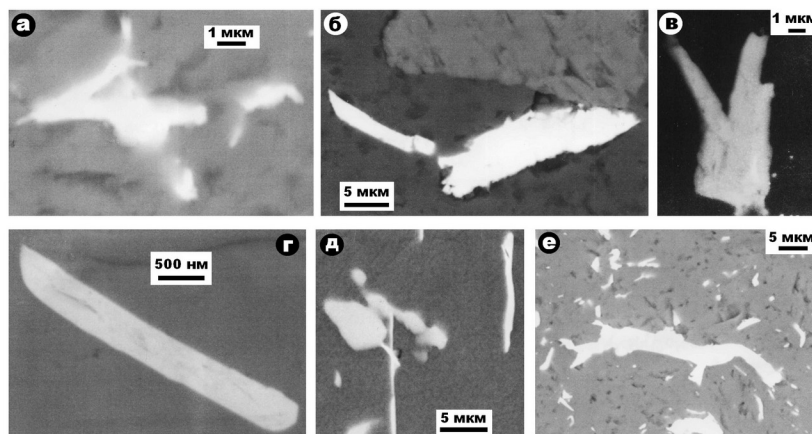


Рис. 2. Типичные формы выделений сульфоантимонидов в рудах Высокогорного месторождения: а – медных в карбонате, б – серебряно-медных в кварце, в – свинцовых в карбонате, г – свинцовых в алабандине, д, е – соответственно серебряно-свинцовые и серебряных в карбонате

По химическому составу исследованные сульфоантимониды (табл. 1) подразделяются на шесть групп (в последовательности уменьшения частот встречаемости): свинцовых, серебряно-свинцовых, серебряно-медных, серебряных, свинцово-медных и медно-свинцовых, медных. Часть выявленных минералов могут быть адаптированы с уже известными минеральными видами, но многие из них по расчетной стехиометрии не находят аналогов в современной минеральной номенклатуре. Тем не менее, распределение групп сульфоантимонидов в Высокогорном месторождении довольно близко согласуется с генеральным их распределением в природе – в обоих распределениях совпадают основные моды, приходящиеся на свинцовые и серебряно-свинцовые минералы (рис. 3).

Таблица 1. Химический состав и эмпирические формулы выявленных в месторождении Высокогорном сульфоантимонидов

№ п/п	Cu	Zn	Pb	Ag	Fe	Mn	S	Sb	Te	Формула	Модель
1 – серебряные (частота встречаемости 6.9 %)											
1	0	0	0	32.92	0	0	30.1	36.98	0	$Ag_{0.96}Sb_{0.96}S_3$	Миаргирит ($AgSbS_3$)
2	0	0	0	61.31	0	0	16.17	22.52	0	$Ag_{3.36}Sb_{1.08}S_3$	Пиростильпнит (Ag_3SbS_3)
3	0	0	0	61.76	0	0	16.45	21.79	0	$Ag_{3.33}Sb_{1.05}S_3$	
4	0	0	0	61.24	0	0	16.53	22.23	0	$Ag_{3.3}Sb_{1.05}S_3$	
2 – серебряно-медные (13.8 %)											
5	23.22	0	0	17.62	0	0	21.14	38.02	0	$(Cu_{2.22}Ag)_{3.2}Sb_{1.88}S_4$	
6	28.89	1.45	0	15.42	0	0	22.53	31.71	0	$(Cu_{5.2}Zn_{0.24}Ag_{1.6})_{7.04}Sb_{2.96}S_8$	
7	28.18	2.89	0	16.66	0	0	23.17	29.1	0	$(Cu_{1.83}Zn_{0.18}Ag_{0.63})_{2.64}Sb_{0.99}S_3$	
8	33.79	2.14	0	14.4	0	0	20.43	28.94	0	$(Cu_{6.64}Zn_{0.4}Ag_{1.68})_{8.72}Sb_{2.967}S_8$	

9	9.84	1.43	0	53.1	0	0	13.35	22.28	0	(Cu _{1.85} Zn _{0.25} Ag _{5.9})Sb _{2.05} S ₅	Нет
10	29.6	3.75	0	14.01	0	0	22.39	30.25	0	(Cu _{2.01} Zn _{0.24} Ag _{0.54}) _{2.79} Sb _{1.05} S ₃	
11	28.47	1.23	0	17.88	0	0	22.3	30.12	0	(Cu _{1.92} Zn _{0.09} Ag _{0.72}) _{1.73} Sb _{1.05} S ₃	
12	28.37	2.31	0	16.12	0	0	22.57	30.63	0	(Cu _{0.63} Zn _{0.05} Ag _{0.21})Sb _{1.08} S ₃	
3 – медные (5.2 %)											
13	30.91	2.52	0	0	4.9	0	27.68	33.99	0	(Cu _{7.28} Zn _{0.52} Fe _{1.3}) _{9.1} Sb _{4.16} S ₁₃	Тетраэдрит Cu ₁₂ Sb ₄ S ₁₃
14	56.19	0	4.67	0	7.85	0.85	26.5	3.96	0	(Cu _{7.49} Fe _{1.19} Mn _{0.14} Pb _{0.21}) _{9.03} Sb _{0.28} S ₇	Нет
15	57.03	0	2.77	0	2.72	0.59	30.6	6.29	0	(Cu _{6.58} Fe _{0.35} Mn _{0.07} Pb _{0.07}) _{7.07} Sb _{0.35} S ₇	
16	51.57	0	3.91	0	8.72	1.08	27.75	7.97	0	(Cu _{6.58} Fe _{0.35} Mn _{0.07} Pb _{0.14}) _{7.14} Sb _{0.56} S ₇	
4 – свинцово-медные и медно-свинцовые (5.2 %)											
17	11.81	0	44.97	0	0.54	0	17.89	24.79	0	(Cu _{0.99} Fe _{0.06} Pb _{1.17}) _{2.22} Sb _{1.08} S ₃	Бурнонит CuPbSbS ₃
18	13.92	0	45.18	0	0	0	17.38	23.52	0	(Cu _{1.2} Pb _{0.09}) _{1.29} Sb _{1.05} S ₃	
19	12.36	0	43.54	0	0.82	0	18.43	24.85	0	(Cu _{1.02} Fe _{0.12} Pb _{1.11}) _{2.25} Sb _{1.05} S	
5 – свинцовые (37.9 %)											
20	0	0	39.4	0	0	0	25.87	34.73	0	Pb _{3.91} Sb _{6.95} S ₁₇	Плагионит Pb ₅ Sb ₈ S ₁₇
21	0	0	48.8	0	0	0	18.46	32.74	0	Pb _{6.97} Sb _{7.99} S ₁₇	
22	0	0	41.19	0	0	0	23.14	35.67	0	Pb _{5.88} Sb _{5.04} S ₂₁	Семсеит Pb ₉ Sb ₈ S ₂₁
23	0	0	44.84	0	0	0	20.28	35.68	0	Pb _{5.78} Sb _{5.95} S ₁₇	Плагионит Pb ₅ Sb ₈ S ₁₇
24	0	0	42.76	0	0	0	20.76	36.76	0	Pb _{3.52} Sb _{2.97} S ₁₁	Буланжерит Pb ₅ Sb ₄ S ₁₁
25	0	0	28.97	0	0	0	26.54	34.49	0	Pb _{0.69} Sb _{1.02} S ₃	Нет
26	0	0	39.78	0	0	0	24.37	35.85	0	Pb _{3.25} Sb _{5.07} S ₁₃	Робинсонит Pb ₄ Sb ₆ S ₁₃
27	0	0	42.23	0	0	0	22.94	34.03	0	Pb _{4.2} Sb ₆ S ₁₅	Фюллэпит Pb ₃ Sb ₈ S ₁₅
28	0	0	42.96	0	0	0	21.44	35.6	0	Pb _{13.33} Sb _{18.92} S ₄₃	Плэйферит Pb ₁₆ S ₁₈ S ₄₃
29	0	0	39.48	0	0	0	24.51	36.01	0	Pb _{3.25} Sb _{5.07} S ₁₃	Робинсонит Pb ₄ Sb ₆ S ₁₃
30	0	0	42.36	0	0	0	21.7	35.94	0	Pb _{2.1} Sb _{3.01} S ₇	Нет
31	0	0	43.53	0	0	0	20.21	36.26	0	Pb _{1.36} Sb _{1.96} S ₄	Цинкениит PbSb ₂ S ₄
32	0	0	33.83	0	0	0	36.13	30.05	0	Pb _{1.26} Sb _{1.98} S ₉	Нет
33	0	0	41.15	0	0	0	23.86	34.99	0	Pb _{7.83} Sb _{11.02} S ₂₉	Дадсонит Pb ₁₁ Sb ₁₂ S ₂₉
34	0	0	44.04	0	0	0	20.43	35.56	0	Pb _{4.29} Sb _{5.98} S ₁₃	Робинсонит Pb ₄ Sb ₆ S ₁₃
35	0	0	43.38	0	0	0	20.78	35.84	0	Pb _{4.16} Sb _{5.85} S	«
36	0	0	57.84	0	0	0	17.12	25.04	0	Pb _{10.92} Sb _{7.98} S	Семсеит Pb ₉ Sb ₈ S ₂₁
37	0	0	57.35	0	0	0	16.03	26.62	0	Pb _{0.55} Sb _{0.44} S	Нет
38	0	0	55.37	0	0	0	17.42	25.14	2.07	Pb _{13.23} Sb _{10.26} Te _{0.81} S ₂₇	Нет

39	0	0	51.22	0	0	0	15.61	29.92	3.25	$Pb_{1.02}SbTe_{0.1}S_2$	Нет
40	0	0	55.01	0	0	0	16.75	28.24	0	$Pb_{1.02}Sb_{0.88}S_2$	
41	0	0	40.05	0	0	0	26.83	33.12	0	$Pb_{0.69}Sb_{0.96}S_3$	
6 – серебряно-свинцовые (31.0 %)											
42	0	0	38.55	5.45	0	0	20.69	35.31	0	$(Pb_{2.61}Ag_{0.72})Sb_{4.05}S_9$	Нет
43	0	0	38.93	5.56	0	0	20.87	32.33	2.31	$(Pb_{2.61}Ag_{0.72})_{3.33}(Sb_{3.69}Te_{0.27})_{3.96}S_9$	«
44	0	0	37.74	6.69	0	0	20.2	35.37	0	$(Pb_{0.58}Ag_{0.2})_{0.78}Sb_{0.92}S_2$	«
45	0	0	36.87	6.31	0	0	19.13	35.0	2.69	$(Pb_{0.3}Ag_{0.1})(Sb_{0.96}Te_{0.08})_{1.04}S_2$	«
46	0	0	37.73	6.59	0	0	20.74	34.94	0	$(Pb_{1.96}Ag_{0.63})_{1.59}Sb_{3.08}S_7$	«
47	0	0	38.04	6.23	0	0	20.64	35.09	0	$(Pb_{2.52}Ag_{0.81})_{3.33}Sb_{4.05}S_9$	«
48	0	0	39.9	5.93	0	0	22.13	32.04	0	$(Pb_{2.24}Ag_{0.64})_{2.88}Sb_{3.04}S_8$	«
49	0	0	36.96	5.88	0	0	20.72	36.44	0	$(Pb_{0.54}Ag_{0.16})_{0.7}Sb_{0.92}S_2$	«
50	0	0	38.87	5.69	0	0	20.42	35.02	0	$(Pb_{2.61}Ag_{0.72})_{3.33}Sb_{4.05}S_9$	«
51	0	0	37.96	6.51	0	0	19.93	35.6	0	$(Pb_{0.58}Ag_{0.2})_{0.78}Sb_{0.94}S_2$	«
52	0	0	32.46	6.74	0	0	26.7	34.1	0	$(Pb_{0.57}Ag_{0.21})_{0.78}Sb_{0.99}S_3$	«
53	0	0	3.23	34.14	0	0	21.35	41.28	0	$(Pb_{0.04}Ag_{0.94})_{0.98}Sb_{1.02}S_2$	«
54	0	0	41.66	3.98	0	0	20.84	33.52	0	$(Pb_{2.17}Ag_{0.42})_{2.59}Sb_{2.94}S_7$	«
55	0	0	28.19	29.82	0	0	18.23	23.76	0	$(Pb_{0.72}Ag_{1.44})_{2.16}Sb_{1.02}S_3$	«
56	0	0	53.27	7.0	0	0	20.28	19.44	0	$(Pb_{1.64}Ag_{0.4})_{2.04}SbS_4$	«
57	0	0	18.55	48.88	0	0	18.05	14.52	0	$(Pb_{0.8}Ag_4)_{4.8}Sb_{1.05}S_5$	«
58	0	0	35.68	6.76	0	0	25.91	31.65	0	$(Pb_{0.63}Ag_{0.24})_{0.87}Sb_{0.32}S_3$	«
59	0	0	37.25	6.23	0	0	20.67	35.85	0	$(Pb_{4.32}Ag_{0.81})_{5.13}Sb_{4.05}S_9$	«



Рис. 3. Распределение сульфоантимонидов по видам и разновидностям в генеральной совокупности (а) и в месторождении Высокогорном (б): 1 – железные, 2 – кобальтовые, 3 – медные, 4 – медно-свинцовые, 5 – медно-ртутные и ртутные, 6 – свинцовые, 7 – олово-свинцовые, 8 – железо-свинцовые, 9 – серебряные, 10 – медно-серебряные, 11 – серебряно-свинцовые, 12 – цинково-свинцовые

Закономерные вариации химизма исследованных сульфоантимонидов дают основание объединить упомянутые выше группы минералов в три ряда твердых растворов – медно-свинцовый, медно-серебряный и серебряно-свинцовый (рис. 4, а). При этом обнаруживается, что обозначенные ряды характеризуются разной степенью смесимости. В Cu–Pb ряду атомная доля меди изменяется от 50 до 100 %, т. е. степень смесимости не превышает 50 %. В ряду Cu–Ag эта степень достигает 70–80 %, а в ряду Ag–Pb наблюдается практически полная смесимость. Очевидно, что выявленные различия в степени смесимости твердых растворов обусловлены кристаллохимической причиной, а именно разницей в размерах соответствующих ионов. Так в Cu–Pb ряду ионные радиусы расходятся на 36.5 %, в ряду Cu–Ag – на 29.2 %, а в ряду Ag–Pb – на 10.3 %. Таким образом, в катионных подрешетках выявленной системы твердых растворов фактически реализуется именно кристаллохимическое правило В. М. Гольдшмидта.

За пределами катионной подрешетки пропорции между сурьмой и серой тоже варьируются, но гораздо в более узких пределах (рис. 4, б). Наименее сурьмянистым составом характеризуются медные сульфоантимониды со средним значением атомной пропорции $Sb/S = 0.05$. В серебряных, серебряно-медных, свинцово-медных и медно-свинцовых сульфоантимонидах среднее значение этой пропорции возрастает до 0.35, а в свинцовых и серебряно-свинцовых достигает 0.43.

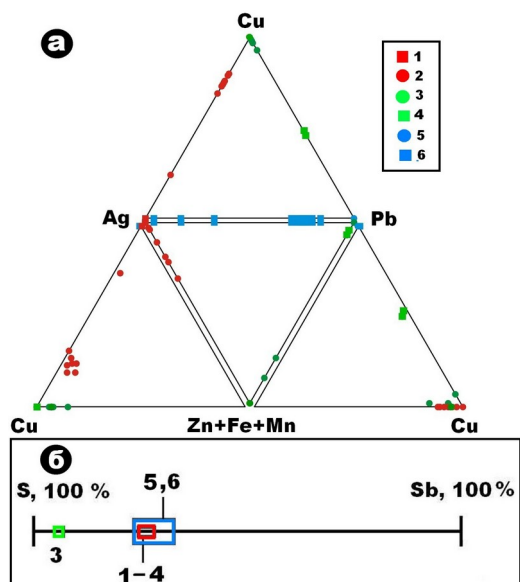


Рис. 4. Химизм сульфоантимонидов (а) и сурьмяно-серная в них пропорция (б). Виды и разновидности: 1 – серебряные, 2 – серебряно-медные, 3 – медные, 4 – свинцово-медные и медно-свинцовые, 5 – свинцовые; 6 – серебряно-свинцовые

Нам представляется, что в практическом смысле выявленная и исследованная поликомпонентная сульфоантимонидная минерализация существенно повышает промышленный потенциал Высокогорного месторождения, которое пока не имеет аналогов нигде в мире.

Заключение. В периферийной жильно-карбонатной зоне сульфидно-индиево-марганцевого месторождения Высокогорного обнаружена широкая ассоциация поликомпонентных сульфоантимонидов, генетически связанных с основным оруденением. Выявленные сульфоантимониды подразделяются на шесть групп – свинцовых, серебряно-свинцовых, серебряно-медных, серебряных, свинцово-медных и медно-свинцовых, медных. По характеру вариации химического состава эти минералы можно объединить в три ряда твердых растворов – медно-свинцовый, медно-серебряный и серебряно-свинцовый, различающихся по степени смесимости в катионных подрешетках и атомной пропорции Sb/S. Распределение сульфоантимонидов по группам и рядам в исследованном месторождении довольно близко согласуется с генеральным распределением сульфоантимонидов в природе. Выявленная ассоциация поликомпонентных сульфоантимонидов повышает промышленную перспективность месторождения Высокогорного, не имеющего в настоящее время аналогов нигде в мире.

Библиографический список

1. *Архипов В. Н., Кокин А. В., Яновский В. М.* Алабандин в олово-полисульфидных сереброносных жилах Южного Верхоянья // Отечественная геология, 1994. № 9. С. 434–436.
2. *Гамянин Г. Н., Кокин А. В.* Первая находка алабандиновых руд в Восточной Якутии // Доклады АН СССР, 1991. Т. 316. № 5. С. 1197–1200.
3. *Кокин А. В.* Уникальный марганцевый объект Якутии // Минеральные ресурсы России экономика и управление, 2006. № 6. С. 20–23.
4. *Кокин А. В.* Алабандин в Высокогорном олово-серебросвинцово-цинковом месторождении Восточной Якутии // Современные проблемы минералогии и сопредельных наук. СПб: Наука, 1992. С. 247–248.
5. *Кокин А. В., Силаев В. И., Батурич А. Л.* Алабандин Якутии – новый минеральный тип промышленного оруденения марганца. Ростов н/Д: ЗАО «Ростиздат», 2011. 208 с.
6. *Кокин А. В., Силаев В. И., Киселева Д. В., Филиппов В. Н.* Новый потенциально промышленный сульфидно-индиево-марганцевый тип оруденения // Доклады РАН, 2010. Т. 430. № 3. С. 372–377.
7. *Лютюев В. П., Жакова Е. М., Лысюк А. Ю., Силаев В. И.* ⁵⁷Fe Мёссбауэровская спектроскопия сфалерита и алабандина – кубических моносulfидов с разным типом атомной структуры // Минералогические перспективы: Материалы международного минералогического семинара. Сыктывкар: Геопринт, 2011. С. 103–106.
8. *Kokin A. V., Silaev V. I., Kiseleva D. V., Filippov V. N.* New Potentially Industrial Sulfide Indium-Manganese Ore Type // Doklady Earth Sciences, 2010. V. 420. Part 1. P. 108–113.
9. *Силаев В. И., Кокин А. В., Пискунова Н. Н., Филиппов В. Н.* Рудное месторождение, открытое под микроскопом // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН, 2010. № 9 (1). С. 14–16
10. *Silaev V. I., Kokin A. V., Kiseleva D. V., Piskunova N. N., Lutoev V. P.* New Potentially Industrial Type of Indium Sulfide-Manganese Ore // INDIUM: Properties, Technological Applications and Health Issues». Nova Science Publishers, Inc. 400 Oser Avenue, Suite 1600 Hauppauge, NY 11788-3619. 2013. P. 261–284.

ASSOCIATED SULFANTIMONIDE MINERALIZATION AT A UNIQUE SULFIDE-INDTIUM-MANGANESE DEPOSIT IN RUSSIA

V.I. Silaev, A.V. Kokin, V.N. Filippov, A.F. Khazov, R.V. Kravzov
silaev@geo.komisc.ru

In the peripheral vein-carbonate zone of the Vysokogornoye sulfide-indium-manganese deposit, a wide association of polycomponent sulfoantimonides, genetically related to the main mineralization, was found. The identified sulfoantimonides are divided into six groups (in order of decreasing frequency of occurrence) – lead, silver-lead, silver-copper, silver, lead-copper and copper-lead, copper, which in turn can be combined into three series of solid solutions – copper - lead, copper-silver and silver-lead, differing in the degree of miscibility in the cationic sublattices and the atomic proportion Sb/S. The distribution of sulfoantimonides by groups and series in the studied deposit agrees quite closely with the general distribution of sulfoantimonides in nature. The identified association of polycomponent sulfoantimonides increases the industrial prospects of the deposit.

Keywords: indium-manganese sulfide deposit, sulfoantimonides, chemical composition, crystal chemistry, industrial productivity