

НАУКИ О ЗЕМЛЕ
И ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ

Научная статья

УДК 549+553.32+235.47

DOI: 10.7868/S3034530825050027

Новые данные по минералогии марганцевосиликатных пород триасовой кремневой формации Сихотэ-Алиня

Е.В. Перевозникова[✉], В.Т. Казаченко

Елена Валерьевна Перевозникова

кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник

Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, Владивосток, Россия

elenavalper@yandex.ru

<https://orcid.org/0000-0003-4805-3833>

Валентин Тимофеевич Казаченко

доктор геолого-минералогических наук, главный научный сотрудник

Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, Владивосток, Россия

vkazachenko@mail.ru

<https://orcid.org/0000-0002-5331-499X>

Аннотация. В статье приведены новые данные по минералогии марганцевосиликатных пород – контактово-метаморфизованных аналогов кремнисто-родохрозитовых пород. Особый интерес к этим породам связан с присутствием Au–Ag–Pd–Pt минерализации. Целью исследований являлось получение новых данных о минералах и происхождении малоизученных марганцевосиликатных пород Мокрушинской площади Ольгинского района. В результате получены новые сведения для спессартина, пирофанита, кобальтина и костибита из марганцевосиликатных пород. Выявлена и изучена группа минералов и минеральных разновидностей, относящихся к числу редких в природе: пироксмангит, мanganокуммингтонит, никелин, зигенит, паркерит, – а также ранее неизвестных в Сихотэ-Алине: манганогрюнерит, кобальтпентландит, кобальтсодержащий (богатый Co) пентландит и соединение PbBi₆(Te,S)₉. Показано, что парагенезисы марганцевосиликатных пород Сихотэ-Алиня и слагающие их породообразующие минералы различаются по составу в зависимости от площади их распространения. Эти особенности отражают различия в химическом составе протолитов марганцевосиликатных пород, что свидетельствует о значительных региональных вариациях фациальных условий накопления богатых Mn металлоносных осадков. Установлено, что марганцевосиликатные породы сложены разновременными ассоциациями. Наиболее ранние из них с пироксенOIDами, спессартином, амфиболами, соединениями Ni и Co, сульфидами Fe, Pb, Zn и Cu образовались при температуре ~500–550 °C в результате контактового метаморфизма при внедрении Владимира гранитоидного массива. Более поздние ассоциации с кварцем, амфиболами, самородным серебром и сульфидами Fe, Sn, Pb, Zn и Cu формировались при температуре ~250–350 °C в результате эпизодической циркуляции подвижной флюидной фазы в зонах повышенной проницаемости на фоне остывания Владимира гранитоидного массива.

Ключевые слова: минералогия, марганцевосиликатные породы, триас, Сихотэ-Алинь

Для цитирования: Перевозникова Е.В., Казаченко В.Т. Новые данные по минералогии марганцево-силикатных пород триасовой кремневой формации Сихотэ-Алиня // Вестн. ДВО РАН. 2025. № 5. С. 20–40. <http://dx.doi.org/10.7868/S3034530825050027>

Благодарности. Авторы выражают благодарность Д.В. Авдееву (ХИАЦ ИТИГ ДВО РАН), Л.С. Боковенко (ХИАЦ ИТИГ ДВО РАН) за определение содержаний редких элементов в марганцево-силикатных породах и к.г.-м.н. А.А. Карабцовой (ДВГИ ДВО РАН), Г.Б. Молчановой (ДВГИ ДВО РАН) за выполнение анализов минералов на рентгеноспектральном микроанализаторе.

Финансирование. Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России для ДВГИ ДВО РАН.

Original article

New data on mineralogy of manganesilicate rocks of triassic chert formation of the Sikhote-Alin

E.V. Perevoznikova, V.T. Kazachenko

Elena V. Perevoznikova

Candidate of Sciences in Geology and Mineralogy, Senior Researcher
Far East Geological Institute, FEB RAS, Vladivostok, Russia
elenavalper@yandex.ru
<https://orcid.org/0000-0003-4805-3833>

Valentin T. Kazachenko

Doctor of Sciences in Geology and Mineralogy, Chief Researcher
Far East Geological Institute, FEB RAS, Vladivostok, Russia
vkazachenko@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-5331-499X>

Abstract. The article presents new data about mineralogy of manganesilicate rocks, contact-metamorphosed analogues of siliceous-rhodochrosite rocks. Of particular interest to these rocks is the presence of Au–Ag–Pd–Pt mineralization. The purpose of the research was to obtain new data on the mineralogy and origin of the little-studied manganesilicate rocks of the Mokrushinskaya area of the Olginsky district. As a result, new information was obtained for spessartine, pyrophanite, cobaltine, and costibite from manganesilicate rocks, and a group of minerals and mineral varieties were identified and studied that are rare in nature and previously unknown in Sikhote-Alin (pyroxmangite, manganocummingtonite, manganogrunerite, nickeline, zigenite, cobaltpentlandite, rich in Co pentlandite, parkerite, compound $PbBi_6(Te,S)_9$, native silver and other minerals). It is shown that the parageneses of manganesilicate rocks of the Sikhote-Alin and their constituent rock-forming minerals differ in composition depending on the area of their distribution. These features reflect differences in the chemical composition of protoliths of manganese silicate rocks, which indicates significant regional variations in the facies conditions of accumulation of Mn-rich metalliferous sediments. It has been established that manganesilicate rocks are composed of various associations. The earliest ones were formed at the temperature ~500–550 °C as a result of contact metamorphism during the introduction of the Vladimir granitoid massif. Later associations were formed at the temperature ~250–350 °C as a result of the episodic circulation of the mobile fluid phase in the zones of increased permeability against the background of cooling of the Vladimirsky massif.

Keywords: mineralogy, manganesilicate rocks, Triassic, Sikhote-Alin

For citation: Perevoznikova E.V., Kazachenko V.T. New data on mineralogy of manganesesilicate rocks of triassic chert formation of the Sikhote-Alin. *Vestnik of the FEB RAS*. 2025;(5):20–40. (In Russ.). <http://dx.doi.org/10.7868/S3034530825050027>

Acknowledgments. The authors are grateful to D.V. Avdeev (HIAC ITIG FEB RAS) and L.S. Bokovenko (HIAC ITIG FEB RAS) for determining the contents of rare elements in manganesesilicate rocks; Candidate of Sciences in Geology and Mineralogy A.A. Karabtsov (FEGI FEB RAS) and G.B. Molchanova (FEGI FEB RAS) for performing mineral analyses on an X-ray spectral microanalyzer.

Funding. The work was carried out within the framework of the state assignment of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation for the Far East Geological Institute, FEB RAS.

Введение

Марганцевосиликатные породы встречаются в триасовой кремневой формации Сихотэ-Алиня, сложенной кремнями, кремневыми аргиллитами, аргиллитами, алевроаргиллитами, известняками и мергелями. Нижняя часть формации (оленек–средний анизий) отличается распространением углеродистых разностей пород [1]. Она перекрыта толщей кремней, в основании которой присутствует горизонт мощностью более 3 м, состоящий из яшм (поздний анизий–ладин), а также, местами, силикатно-магнетитовых руд, кремнисто-родахрозитовых и марганцевосиликатных пород [2].

Марганцевосиликатные породы – контактово-метаморфизованные аналоги кремнисто-родахрозитовых пород, мало изученных в отношении запасов Mn. По содержанию и минеральной форме этого металла они соответствуют рудам карбонатного типа. Особый интерес к марганцевосиликатным породам Сихотэ-Алиня связан с присутствием Au–Ag–Pd–Pt минерализации. Актуальность их изучения определяется также возможностью использования результатов для решения других проблем геологии и металлогении Сихотэ-Алиня.

Цель исследований – получение дополнительных данных по минералогии и происхождению малоизученных марганцевосиликатных пород Мокрушинской площади.

В процессе исследований решались следующие задачи: 1) изучение минерального состава марганцевосиликатных пород; 2) изучение взаимоотношений минералов и выяснение последовательности образования минеральных ассоциаций; 3) характеристика химического состава минералов и выяснение температурных условий образования ассоциаций с помощью геотермометров, базирующихся на минеральных равновесиях.

Методы исследований

Отбор образцов и проб для аналитических исследований производился из коренных выходов марганцевосиликатных пород Мокрушинской площади штупфным способом. Содержания редких элементов определялись в Хабаровском инновационно-аналитическом центре ИТИГ ДВО РАН методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на спектрометре ICP-MS Elan DRC II PerkinElmer (США). Использовалось кислотное разложение проб в микроволновом поле.

Диагностика минералов выполнялась под микроскопом и подтверждалась определением составов. Анализы (в аншлифах) выполнены в ДВГИ ДВО РАН на рентгеноспектральном микроанализаторе JXA 8100 с тремя волновыми спектрометрами и энергодисперсионным спектрометром (ЭДС) INCA x-sight при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе 1×10^{-8} А. Содержания элементов определялись с помощью ЭДС. Угол отбора излучения составлял 45° , локальность – 1 мкм. Количественный анализ производился по процедуре PhyRoZ (стандартной программе энергодисперсионного анализатора Link ISIS) с применением пользовательского (не заводского) набора эталонов, поставляемого фирмой Agar Scientific. Погрешность (относительное стандартное отклонение) не превышала: 1) при концентрациях элемента от 1 до 5 мас. % – ± 10 отн. %; 2) от 5 до 10 мас. % – ± 5 ; 3) свыше 10 мас. % – ± 2 . Предел обнаружения в зависимости от элемента изменялся от 0,04 до 0,1 мас. %.

Пересчет анализов всех минералов, кроме пирротина, производился по числу атомов катионов (кроме водорода) в теоретических формулах. В случае пирротина пересчет производился по атомному количеству S, принятому за 1 атом в формуле минерала.

Геологическое положение марганцевосиликатных пород в Ольгинском рудном районе

В юго-западной части Ольгинского рудного района (рис. 1) расположена вулкано-тектоническая депрессия, выполненная средними и кислыми позднемеловыми–палеогеновыми вулканитами. На востоке и северо-востоке района депрессия обрамлена позднемеловыми гранитоидами Владимира массива. В северо-западной части обнажены дислоцированные осадочные породы фундамента Восточно-Сихотэ-Алинского вулканоплутонического пояса, относящиеся к меланжевому комплексу позднеюрской–раннемеловой аккреционной призмы. Они представлены блоками палеозойских (D_3-C_3) рифогенных известняков, кремнистых и кремнисто-глинистых пород и фрагментами триасовой кремневой формации в позднеюр-

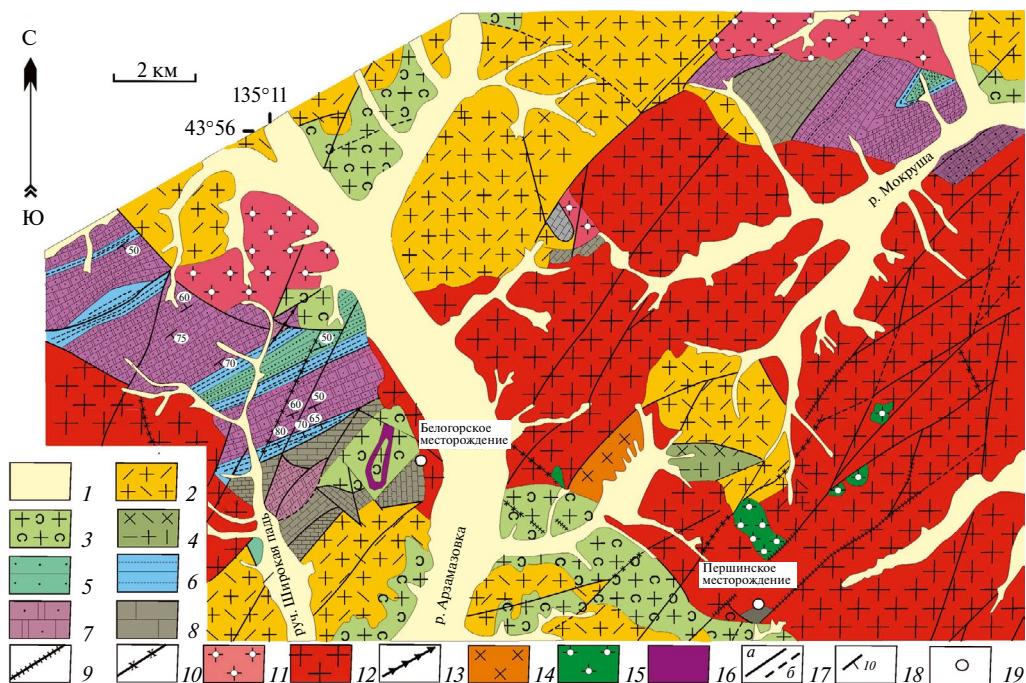


Рис. 1. Схема геологического строения фрагмента Ольгинского рудного района по Ф.И. Ростовскому и др. (1981 г.), с изменениями и дополнениями (Ростовский Ф.И., Мельник В.Г., Лысюк А.Ф. и др. Геологическое строение и полезные ископаемые бассейнов рек Аввакумовки, Ольги и Тимофеевки: отчет Ольгинской партии о результатах геологической съемки и поисков масштаба 1:50 000: В 2 т. Владивосток, 1981; место хранения – Российский федеральный геологический фонд). Условные обозначения: 1 – четвертичные отложения; 2 – палеоцен: богопольский вулканический комплекс – риолиты, риодациты и их туфы; 3, 4 – поздний мел: 3 – приморский вулканический комплекс (турон–сантон) – туфы и туфопесчаники риолитов, риодацитов, 4 – синанчинская свита (сеноман) – андезиты, андезибазальты и их туфы; 5 – ранний мел (?): песчаниковая толща; 6 – юрская система (J_{2-3}): алевролиты, туффиты, кремнистые породы, кремнисто-глинистые сланцы, песчаники; 7 – триасовая система: терригенно-кремнистая толща (T_{2-3}); 8 – палеозой (D_3-C_3) – известняки, глинистые сланцы, песчаники; 9–11 – богопольский плутонический комплекс (палеоцен): дайки диоритов, андезитов, базальтов (9); дайки (10) и экструзии (11) риолитов, риодацитов, гранит-порфиров; 12 – граниты Владимира массива (маастрихт–дат); 13–16 – приморский плутонический комплекс (турон–сантон): 13 – дайки риолитов, аплитов и пегматитов, 14–16 – субвулканические интрузии диоритов (14), габбродиоритов (15), дацитов (16); 17 – разломы установленные (a) и предполагаемые (б); 18 – направления и углы падения геологических границ; 19 – магнетитовые месторождения

ско-раннемеловом терригенном матриксе. Породы фундамента Восточно-Сихотэ-Алинского вулканоплутонического пояса слагают разделенные вулканогенными и интрузивными образованиями Широкопаднинскую и Мокрушинскую площади (см. рис. 1).

Геологическая позиция марганцевосиликатных пород детально изучена на примере Широкопаднинской площади. Нижняя часть триасовой кремневой формации сложена глинисто-кремнистой толщей с прослоями углеродистых пород. Ее возраст, как и в других районах Сихотэ-Алиня, отвечает верхам нижнего триаса (оленек) – среднему анизию [1]. Она перекрыта толщей светло-серых кремней. В основании последней присутствует горизонт яшм (поздний анизий–ладин) мощностью более 3 м. Вышележащие кремни относятся к карнию и норию. Кремнисто-родахрозитовые, марганцевосиликатные, силикатно-магнетитовые породы и руды слагают стратифицированные линзообразные и пластовые тела и вместе с яшмами образуют рудоносную пачку или сменяют друг друга по простиранию. На поверхности их выходы маркируют выходы смятого в складки рудоносного горизонта. Некоторые зоны прослежены по простиранию на расстояние до 4,5 км.

Результаты исследований

Протолитами марганцевосиликатных пород являлись богатые Mn биогенные кремнистые илы [3]. В Таухинском террейне контактовый метаморфизм кремней с дисперсным родахрозитом (продуктом диагенеза богатых Mn осадков), связанный с гранитоидными массивами Восточно-Сихотэ-Алинского вулканоплутонического пояса, происходил в позднем мелу–палеогене. Марганцевосиликатные породы ассоциируют с массивами, при кристаллизации которых литостатическое давление на уровне современного эрозионного среза составляло около 1,5 кбар [2]. Они имеют сложные минералогию и химический состав, в том числе и в отношении редких элементов (табл. 1), обусловленные составом протолитов. Породы обладают массивной, пятнистой или полосчатой текстурой, связанной с первичной слоистостью осадков.

Результаты, на которых базируется статья, включают сведения о внутреннем строении, минералогии и ассоциациях пород Мокрушинской площади. Обнаруженные в них минералы относятся в основном к эндогенным и делятся на породообразующие и акцессорные (табл. 2). К породообразующим относятся пироксеноиды, манганокуммингтонит, манганогрюнерит, пирофанит (отнесен условно, так как встречается часто, но в виде рассеянных кристаллов) и кварц. Эти минералы наблюдались в разных комбинациях без признаков реакционных взаимоотношений. Они слагают ранние ассоциации (рис. 2, *a–d*), содержащие редкие рассеянные кристаллы кобальтина, кобальтпентландита, богатой Со разновидности пентландита, никелина, зигенита, паркерита, пирита, галенита, сфалерита и халькопирита. Иногда породы состоят из родонит–спессартиновых (с пирофанитом и кобальтином), местами переходящих в амфибол–родонитовые, и родонитовых полосок (см. рис. 2, *d*). Встречается чередование полосок родонитового, амфибол–спессартинового и спессартин–родонитового составов (см. рис. 2, *e*).

На ранние ассоциации наложены гидротермальные изменения, с которыми связано образование реакционных каемок на контактах амфибала и пироксеноидов (см. рис. 2, *g, d*). Каемки состоят из более мелких выделений амфибала, а также кварца. С этим же процессом связано образование по пироксеноидам (вдоль спайности или границ кристаллов) мельчайших выделений амфибала и (или) кварца, а также мелких рассеянных зерен и сложных срастаний самородного серебра, $PbBi_6(Te,S)_9$, Ag_2S , пирита, пирротина, сфалерита, халькопирита, галенита, станинина и торианита (см. рис. 2, *e, ж*). Наиболее поздней (из эндогенных) является спессартин–амфиболовая ассоциация, наложенная на предыдущую (см. рис. 2, *z*).

Большой интерес вызывают продукты экзогенного изменения марганцевосиликатных пород, так как содержат мельчайшие выделения палладистого золота (так называемого порпецита) и самородного золота без примесей. В аншлифах наблюдались многие сотни частичек этих минералов, приуроченных к зонкам определенного состава натечных агрегатов гидроксидов Mn, выполняющих полости экзогенного выщелачивания пироксеноидов.

Результаты определения химического состава минералов приведены в табл. 3–6.

Таблица 1
Пределы и средние содержания второстепенных элементов
в марганцевосиликатных породах Сихотэ-Алиня, г/т

Элемент	Площадь		Элемент	Площадь	
	Горная	Широкопаднинская		Горная	Широкопаднинская
V	<u>6,88–131,79</u> 49,80	<u>2,06–172,71</u> 52,39	Cd	<u>0,01–4,85</u> 0,32	<u>0,00–20,98</u> 3,47
Cr	<u>0,76–24,48</u> 4,44	<u>0,53–49,09</u> 9,34	In	<u>0,00–0,64</u> 0,05	<u>0,03–21,74</u> 1,67
Co	<u>8,50–109,76</u> 55,98	<u>2,01–221,27</u> 57,31	Sb	<u>0,00–23,64</u> 4,47	<u>1,92–35,84</u> 7,55
Ni	<u>13,65–442,95</u> 127,21	<u>3,19–421,32</u> 92,06	Ta	<u>0,00–1,02</u> 0,10	<u>0,00–1,74</u> 0,24
Cu	<u>0,00–110,62</u> 9,42	<u>0,00–588,21</u> 88,00	W	<u>0,30–21,84</u> 2,22	<u>0,03–44,87</u> 9,42
Zn	<u>0,00–3335,8</u> 232,29	<u>78,97–4628,26</u> 1389,12	Hg	<u>0,00–1,82</u> 0,17	<u>0,00–5,77</u> 1,02
Ge	<u>0,64–9,99</u> 3,71	<u>1,53–5,32</u> 2,73	Tl	<u>0,02–0,15</u> 0,08	<u>0,00–0,32</u> 0,08
As	<u>1,97–242,57</u> 31,79	<u>2,35–402,11</u> 62,65	Pb	<u>0,99–160,54</u> 7,81	<u>6,28–11 273,40</u> 943,27
Nb	<u>0,08–2,36</u> 0,88	<u>0,08–15,27</u> 2,45	Sn	<u>0,00–146,20</u> 6,12	<u>0,75–145,03</u> 31,57
Mo	<u>0,60–53,77</u> 10,34	<u>0,28–9,67</u> 4,98	Число проб	31	18

Примечание. Анализы выполнены в Хабаровском инновационно-аналитическом центре ИТИГ ДВО РАН методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на спектрометре ICP-MS Elan DRC II PerkinElmer (США). Над чертой – пределы содержания второстепенных элементов, под чертой – средние содержания.

Таблица 2
Минералы марганцевосиликатных пород Мокрушинской площади

	Породообразующие	Аксессорные		
		Родонит*	Апатит*	As-содержащий пирит*
Эндогенные	Пироксмангит*	Монацит*	Пирротин	Со- и Ni-содержащий пирротин
	Спессартин	Кобальтин	Халькопирит*	
	Манганокуммингтонит*	Никелин*		
	Манганогрюнерит**	Зигенит*	Галенит*	
	Пирофанит	Кобальтпентландит**	Бедный Fe и безжелезистый сфалерит*	
	Кварц	Богатая Со разновидность пентландита**	Самородная сурьма*	
Экзогенные	Гидроксиды Mn	Костибит	Самородное серебро*	
		Паркерит*	Сульфид серебра*	
		Соединение PbBi ₆ (Te,S) ₉ **		
			Самородное золото без примесей	
			Палладистое золото	

Примечание. Одной звездочкой помечены минералы, впервые обнаруженные в марганцевосиликатных породах Мокрушинской площади, двумя – в породах Сихотэ-Алиня.

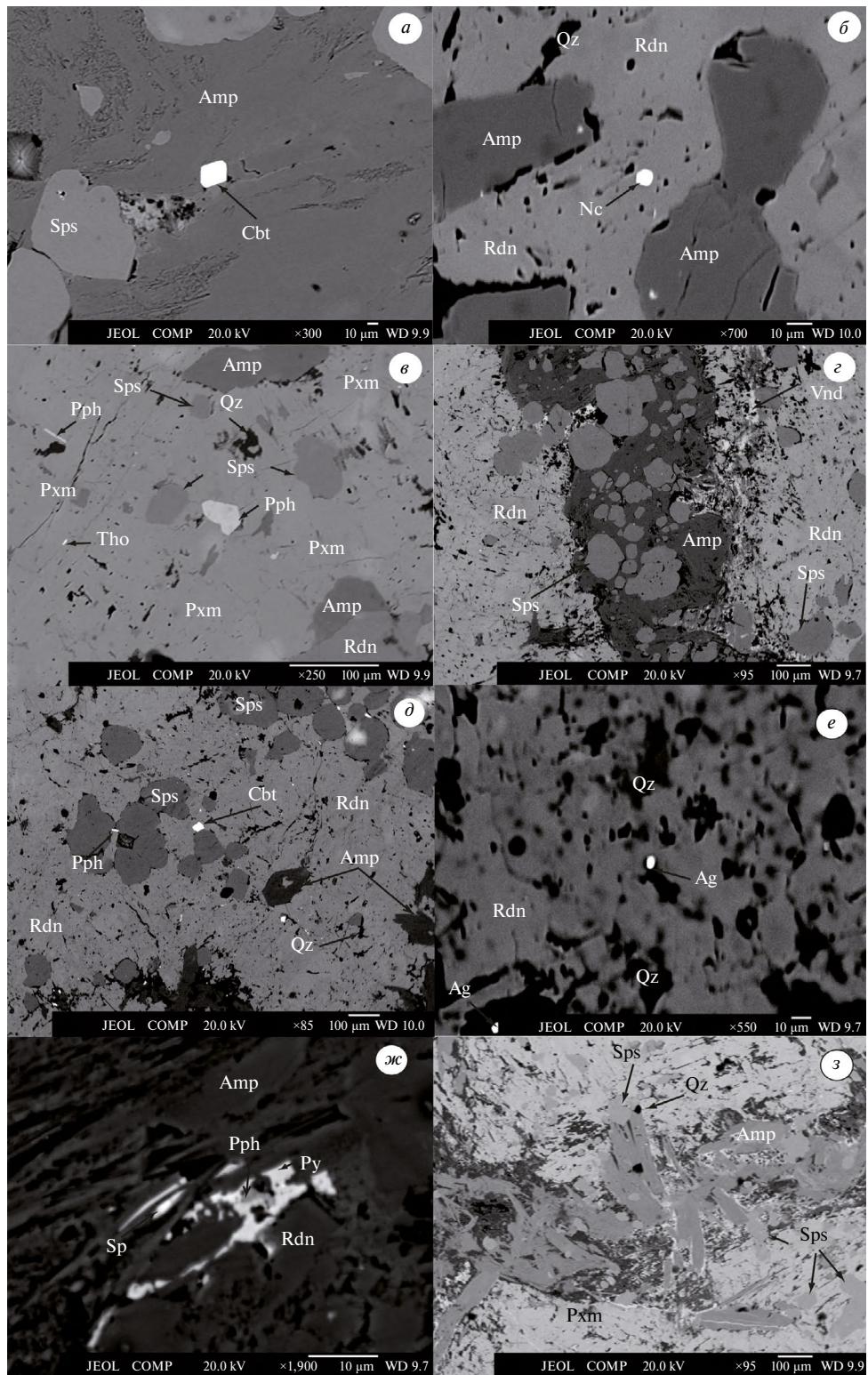


Рис. 2. Взаимоотношения минералов марганцевосиликатных пород Мокрушинской площади (пояснения см. в тексте). Amp – амфибол, Sps – спессартин, Cbt – кобальтин, Qz – кварц, Rdn – родонит, Ne – никелин, Pxm – пироксмангит, Pph – пирофуранит, Tho – торианит, Vnd – вернадит, Ag – серебро, Sp – сфалерит, Py – пирит

Таблица 3
Состав пироксеноидов, амфиболов и пирофанита Мокрушинской площади, мас. %

№	O	Si	Ti	Fe	Mn	Mg	Ca	Сумма	Формула
1	32,64	23,58	—	8,96	29,31	0,84	4,54	99,87	(Mn _{0,63} Fe _{0,19} Ca _{0,14} Mg _{0,04}) _{1,00} Si _{1,00} O ₃
2	37,44	22,65	—	7,73	25,68	0,87	4,07	98,44	(Mn _{0,60} Fe _{0,19} Ca _{0,13} Mg _{0,04}) _{0,97} Si _{1,03} O ₃
3	36,73	21,25	—	4,77	33,13	0,52	3,24	99,65	(Mn _{0,78} Fe _{0,11} Ca _{0,10} Mg _{0,03}) _{1,02} Si _{0,98} O ₃
4	35,64	21,33	—	8,1	28,39	0,61	3,92	97,98	(Mn _{0,67} Fe _{0,19} Ca _{0,13} Mg _{0,03}) _{1,02} Si _{0,98} O ₃
5	36,22	20,81	—	7,75	30,8	0,51	2,16	98,51	(Mn _{0,74} Fe _{0,18} Ca _{0,07} Mg _{0,03} Al _{0,01}) _{1,03} Si _{0,97} O ₃
6	37,50	23,51	—	8,85	27,59	1,05	2,61	101,11	(Mn _{0,63} Fe _{0,20} Ca _{0,08} Mg _{0,05} Al _{0,01}) _{0,97} Si _{1,03} O ₃
7	37,61	21,16	—	3,45	33,87	1,15	0,18	97,43	(Mn _{0,83} Fe _{0,08} Ca _{0,01} Mg _{0,06}) _{0,98} Si _{1,02} O ₃
8	40,73	24,48	—	15,86	11,20	5,97	0,49	98,73	(Ca _{0,12} Fe _{2,63} Mg _{2,28} Mn _{1,89}) _{6,92} Si _{8,08} O ₂₂ (OH) ₂
9	41,67	25,01	—	15,15	10,34	7,06	0,48	99,71	(Ca _{0,11} Mg _{2,64} Fe _{2,46} Mn _{1,71}) _{6,92} Si _{8,08} O ₂₂ (OH) ₂
10	40,39	25,16	—	15,75	10,79	6,71	0,52	99,32	(Ca _{0,12} Mg _{2,49} Fe _{2,54} Mn _{1,77}) _{6,92} Si _{8,08} O ₂₂ (OH) ₂
11	40,43	24,55	—	15,95	11,23	5,68	0,50	98,33	(Ca _{0,11} Fe _{2,66} Mg _{2,18} Mn _{1,91}) _{6,86} Si _{8,14} O ₂₂ (OH) ₂
12	41,87	23,37	—	15,97	11,08	5,36	0,38	98,02	(Ca _{0,09} Fe _{2,77} Mg _{2,14} Mn _{1,95}) _{6,95} Si _{8,05} O ₂₂ (OH) ₂
13	40,79	22,91	—	18,97	12,39	3,53	0,17	98,77	(Ca _{0,04} Fe _{3,33} Mg _{1,42} Mn _{2,21}) _{7,00} Si _{8,00} O ₂₂ (OH) ₂
14	31,33	—	31,64	14,61	20,29	—	—	97,86	(Mn _{0,57} Fe _{0,41}) _{0,98} Ti _{1,02} O ₃
15	31,09	—	31,33	12,59	22,54	—	—	97,55	(Mn _{0,64} Fe _{0,35}) _{0,99} Ti _{1,01} O ₃
16	31,20	5,03	27,56	11,29	24,51	—	0,71	100,61	(Mn _{0,72} Fe _{0,33}) _{1,05} (Ti _{0,94} V _{0,01}) _{0,95} O ₃
17	32,31	—	28,83	12,04	24,08	—	—	97,26	(Mn _{0,70} Fe _{0,34}) _{1,04} Ti _{0,96} O ₃
18	31,44	2,09	27,35	5,82	29,15	—	—	95,84	(Mn _{0,88} Fe _{0,17}) _{1,05} Ti _{0,95} O ₃

Примечание. Кроме указанных элементов в анализах: 5 – 0,26 Al, 16 – 0,31 V. Образцы: М-88-15 (1, 2, 9, 14, 15, 18), М-88-40 (10, 17), М-88-49 (5, 11–13), М-86-55 (6, 16), М-89-74 (3, 7), М-89-62 (4). Минералы: родонит (1–4), пироксмангит (5–7), мanganогрюнерит (8, 10–13), мanganокуммингтонит (9), пирофанит (14–18). Прочерк – не обнаружено. Отсутствующие в формулах пирофанита Si и Ca являются чужеродными («прихваченными» из окружающих участков аншилифов).

Таблица 4
Состав граната марганцевосиликатных пород Мокрушинской площади, мас. %

№	O	Si	Ti	Al	Fe	Mn	Mg	Ca	Сумма	Формула
1	38,55	16,94	0,25	10,30	2,07	28,16	—	2,92	99,19	(Mn _{2,54} Fe _{0,10} Ca _{0,36}) _{3,00} (Al _{1,89} Ti _{0,03} Fe _{0,08}) _{2,00} Si _{3,00} O ₁₂
2	38,21	16,79	0,17	10,40	2,05	29,24	—	2,41	99,27	(Mn _{2,63} Fe _{0,11} Ca _{0,30}) _{3,04} (Al _{1,91} Ti _{0,02} Fe _{0,07}) _{2,00} Si _{2,96} O ₁₂
3	38,34	16,85	0,17	10,33	1,6	30,03	—	1,69	99,01	(Mn _{2,73} Fe _{0,07} Ca _{0,21}) _{3,01} (Al _{1,91} Ti _{0,02} Fe _{0,07}) _{2,00} Si _{2,99} O ₁₂
4	40,28	16,06	0,19	10,57	2,3	28,48	—	2,82	100,7	(Mn _{2,60} Ca _{0,35} Fe _{0,19}) _{3,14} (Al _{1,96} Fe _{0,02} Ti _{0,02}) _{2,00} Si _{2,86} O ₁₂
5	38,88	16,04	0,18	10,32	1,48	29,36	—	2,53	98,79	(Mn _{2,59} Ca _{0,32} Fe _{0,20}) _{3,11} (Al _{1,97} Ti _{0,02} Fe _{0,01}) _{2,00} Si _{2,89} O ₁₂

Таблица 4. Окончание

№	O	Si	Ti	Al	Fe	Mn	Mg	Ca	Сумма	Формула
6	37,99	16,35	—	10,25	1,98	30,81	—	1,74	99,11	$(\text{Mn}_{2,79}\text{Ca}_{0,22}\text{Fe}_{0,08})_{3,09}$ $(\text{Al}_{1,90}\text{Fe}_{0,10})_{2,00}\text{Si}_{2,91}\text{O}_{12}$
7	38,71	15,89	—	10,46	1,88	29,51	—	2,46	98,9	$(\text{Mn}_{2,70}\text{Ca}_{0,31}\text{Fe}_{0,13})_{3,14}$ $(\text{Al}_{1,96}\text{Fe}_{0,04})_{2,00}\text{Si}_{2,86}\text{O}_{12}$
8	39,22	16,49	—	10,06	1,54	28,13	—	2,38	98,06	$(\text{Mn}_{2,63}\text{Ca}_{0,30}\text{Fe}_{0,07})_{3,00}$ $(\text{Al}_{1,91}\text{Fe}_{0,07}\text{V}_{0,02})_{2,00}\text{Si}_{3,00}\text{O}_{12}$
9	39,25	16,48	0,18	9,76	2,57	24,84	0,26	2,98	96,33	$(\text{Mn}_{2,36}\text{Ca}_{0,38}\text{Fe}_{0,14}\text{Mg}_{0,06})_{2,94}$ $(\text{Al}_{1,88}\text{Fe}_{0,10}\text{Ti}_{0,02})_{2,00}\text{Si}_{3,06}\text{O}_{12}$
10	39,58	16,57	0,22	9,85	3,14	25,16	0,44	2,73	97,68	$(\text{Mn}_{2,35}\text{Ca}_{0,35}\text{Fe}_{0,18}\text{Mg}_{0,09})_{2,97}$ $(\text{Al}_{1,87}\text{Fe}_{0,11}\text{Ti}_{0,02})_{2,00}\text{Si}_{3,03}\text{O}_{12}$
11	38,04	16,89	0,24	10,31	2,1	26,34	—	2,52	96,44	$(\text{Mn}_{2,45}\text{Ca}_{0,32}\text{Fe}_{0,17})_{2,94}$ $(\text{Al}_{1,95}\text{Fe}_{0,02}\text{Ti}_{0,03})_{2,00}\text{Si}_{3,06}\text{O}_{12}$

Примечание. Кроме того, в ан. 8 содержится 0,24 мас. % V. Образцы: М-89-74 (3, 6), М-88-15(1, 2, 4, 10), М-89-62 (5), М-88-40 (7, 8), М-88-55 (9), М-86-27 (11). Прочерк – не обнаружено.

Таблица 5
Состав сульфидов, сульфоарсенидов, сульфоантимонидов и сульфотеллуридов из марганцевосиликатных пород Мокрушинской площади, мас. %

№	Fe	Co	Ni	S	As	Sb	Te	Pb	Bi	Сумма	Формула
1	1,29	34,58	—	22,24	42,22	—	—	—	—	100,33	$(\text{Co}_{0,94}\text{Fe}_{0,04})_{0,98}$ $(\text{As}_{0,91}\text{S}_{1,11})_{1,02}$
2	—	32,46	4,25	20,96	43,90	—	—	—	—	101,57	$(\text{Co}_{0,89}\text{Ni}_{0,12})_{1,01}$ $(\text{As}_{0,94}\text{S}_{1,05})_{1,99}$
3	2,04	26,80	4,35	20,32	47,94	—	—	—	—	101,45	$(\text{Co}_{0,75}\text{Ni}_{0,12}\text{Fe}_{0,06})_{0,93}$ $(\text{As}_{1,04}\text{S}_{1,03})_{2,07}$
4	2,44	26,30	7,55	17,09	47,24	—	—	—	—	100,62	$(\text{Co}_{0,75}\text{Ni}_{0,22}\text{Fe}_{0,07})_{1,04}$ $(\text{As}_{1,06}\text{S}_{0,90})_{1,96}$
5	2,33	29,42	4,90	17,64	45,54	—	—	—	—	99,83	$(\text{Co}_{0,84}\text{Ni}_{0,14}\text{Fe}_{0,07})_{1,05}$ $(\text{As}_{1,02}\text{S}_{0,93})_{1,95}$
6	1,17	29,41	6,54	19,8	44,75	—	—	—	—	101,67	$(\text{Co}_{0,81}\text{Ni}_{0,18}\text{Fe}_{0,03})_{1,02}$ $(\text{As}_{0,98}\text{S}_{1,00})_{1,98}$
7	2,07	26,31	7,2	19,05	45,84	—	—	—	—	100,47	$(\text{Co}_{0,74}\text{Ni}_{0,20}\text{Fe}_{0,06})_{1,00}$ $(\text{As}_{1,01}\text{S}_{0,99})_{2,00}$
8	1,61	28	6,7	19,57	44,03	—	—	—	—	99,91	$(\text{Co}_{0,78}\text{Ni}_{0,19}\text{Fe}_{0,05})_{1,02}$ $(\text{As}_{0,97}\text{S}_{1,01})_{1,98}$
9	0,30	33,27	3,60	20,24	42,12	—	—	—	—	99,53	$(\text{Co}_{0,93}\text{Ni}_{0,10}\text{Fe}_{0,01})_{1,04}$ $(\text{As}_{0,92}\text{S}_{1,04})_{1,96}$
10	1,53	2,06	40,26	—	54,61	1,41	—	—	—	99,87	$(\text{Ni}_{0,91}\text{Co}_{0,05}\text{Fe}_{0,04})_{1,00}$ $(\text{As}_{0,98}\text{Sb}_{0,02})_{1,00}$
11	5,87	30,58	22,38	42,70	—	—	—	—	—	101,53	$(\text{Co}_{1,55}\text{Ni}_{1,14}\text{Fe}_{0,31})_{3,00}$ $\text{S}_{4,00}$

Таблица 5. Окончание

№	Fe	Co	Ni	S	As	Sb	Te	Pb	Bi	Сумма	Формула
12	10,59	35,89	20,63	32,85	—	—	—	—	—	99,96	$(\text{Co}_{4,75}\text{Ni}_{2,75}\text{Fe}_{1,49})_{8,99}$ $\text{S}_{8,01}$
13	11,08	28,06	30,75	32,22	0,89	—	—	—	—	103,00	$(\text{Ni}_{4,02}\text{Co}_{3,65}\text{Fe}_{1,52})_{9,20}$ $(\text{S}_{7,71}\text{As}_{0,09})_{7,80}$
14	10,38	25,26	30,82	30,81	1,02	—	—	—	—	98,29	$(\text{Ni}_{4,22}\text{Co}_{3,45}\text{Fe}_{1,50})_{9,16}$ $(\text{S}_{7,73}\text{As}_{0,11})_{7,84}$
15	—	23,67	4,03	15,16	0,70	57,14	—	—	—	100,70	$(\text{Co}_{0,85}\text{Ni}_{0,15})_{1,00}$ $(\text{Sb}_{0,98}\text{As}_{0,02})_{1,00}\text{S}_{1,00}$
16	—	24,33	3,96	15,22	0,72	58,61	—	—	—	102,84	$(\text{Co}_{0,86}\text{Ni}_{0,14})_{1,00}$ $(\text{Sb}_{0,98}\text{As}_{0,02})_{1,00}\text{S}_{1,00}$
17	—	27,00	—	15,69	—	57,43	—	—	—	100,12	$\text{Co}_{0,97}\text{Sb}_{1,00}\text{S}_{1,03}$
18	—	—	25,87	8,76	—	2,56	1,99	—	59,56	98,74	$\text{Ni}_{2,98}(\text{Bi}_{1,93}\text{Sb}_{0,14})_{2,07}$ $(\text{S}_{1,85}\text{Te}_{0,10})_{1,95}$
19	—	—	—	7,81	0,83	—	22,13	9,86	59,38	100,01	$\text{Pb}_{1,00}\text{Bi}_{5,99}$ $(\text{Te}_{3,65}\text{As}_{0,23}\text{S}_{5,13})_{9,01}$

Примечание. Образцы: М-86-15 (1, 13), М-86-27 (2, 9, 15–17), М-86-79 (3, 10, 14), М-89-74 (4–6), М-86-89 (7, 8), М-86-62 (11, 12, 18, 19). Минералы: кобальтин (1–9), никелин (10), зигенит (11), кобальтпентландит (12), Co-содержащий пентландит (13, 14), костибит (15–17), паркерит (18), PbBi₆(Te,S)₉ (19). Прочерк – не обнаружено.

Таблица 6

Состав сульфидов из марганцевосиликатных пород Мокрушинской площади, мас. %

№	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	S	Ag	Sn	Сумма	Минерал	Формула
1	42,74	—	—	—	—	54,08	—	—	97,69	Пирит	$\text{Fe}_{0,94}(\text{S}_{2,05}\text{As}_{0,01})$
2	61,04	—	—	—	—	38,94	—	—	99,98	Пирротин	$\text{Fe}_{0,90}\text{S}_{1,00}$
3	55,58	3,46	2,77	—	—	38,83	—	—	100,64	Пирротин	$(\text{Fe}_{0,82}\text{Co}_{0,05}\text{Ni}_{0,04})_{1,00}$
4	58,03	—	—	—	—	38,02	—	—	96,05	Пирротин	$\text{Fe}_{0,88}\text{S}_{1,00}$
5	63,28	—	—	—	—	38,24	—	—	101,52	Пирротин	$\text{Fe}_{0,95}\text{S}_{1,00}$
6	62,51	—	0,65	—	—	37,95	—	—	101,11	Пирротин	$(\text{Fe}_{0,95}\text{Ni}_{0,01})\text{S}_{1,00}$
7	58,79	0,23	—	—	—	38,90	—	—	98,02	Пирротин	$\text{Fe}_{0,87}\text{S}_{1,00}$
8	1,12	—	—	—	65,84	32,94	—	—	99,90	Сфалерит	$(\text{Zn}_{0,98}\text{Fe}_{0,02})\text{S}_{1,00}$
9	5,75	—	—	—	63,16	34,29	—	—	103,20	Сфалерит	$(\text{Zn}_{0,90}\text{Fe}_{0,10})\text{S}_{1,00}$
10	9,23	—	—	—	53,6	33,62	—	—	100,26	Сфалерит	$(\text{Zn}_{0,78}\text{Fe}_{0,16}\text{Mn}_{0,06})_{1,00}$
11	—	—	—	—	—	13,27	88,09	—	101,36	Сульфид Ag	$\text{Ag}_{1,99}\text{S}_{1,01}$
12	12,47	—	—	27,72	2,51	29,63	—	26,94	99,27	Станнин	$(\text{Cu}_{1,89}\text{Zn}_{0,13})_{1,00}$ $(\text{Fe}_{0,97}\text{Zn}_{0,03})_{1,00}$ $\text{Sn}_{0,98}\text{S}_{4,00}$

Примечание. Образцы: М-86-27 (1–3, 7, 9–12), М-88-49 (4), М-88-74 (5, 6), М-88-15 (8). Кроме указанных элементов в ан. 1 – 0,87 мас. % As, в ан. 10 – 3,81 мас. % Mn. Прочерк – не обнаружено.

Обсуждение результатов исследований

В марганцевосиликатных породах присутствуют разновременные ассоциации, связанные с контактовым метаморфизмом при внедрении Владимирского массива и периодами циркуляции подвижной флюидной фазы в зонах повышенной проницаемости на фоне понижения температуры по мере его остывания. Наиболее ранними являются продукты метаморфизма кремнисто-родохрозитовых пород, содержащие пироксеноиды, амфибол, пирофанит и (редко) кварц в разных комбинациях, рассеянные кристаллы соединений Со и Ni, пирита, галенита, сфалерита и халькопирита. Более поздняя спессартин-амфиболовая ассоциация образует прожилки в марганцевосиликатных породах. На эти ассоциации наложены гидротермальные изменения, с которыми связано образование реакционных каемок на контактах амфибола и пироксеноидов. Они состоят из более мелких кристаллов и бесформенных выделений амфибола, а также кварца и (иногда) реликтового перекристаллизованного пироксеноида. С этим же процессом связано образование по пироксеноидам (вдоль спайности или границ их кристаллов) многочисленных мельчайших выделений амфибола и (или) кварца и мелких рассеянных кристаллов самородного серебра, соединения $PbBi_6(Te,S)_6$, Ag_2S , пирита, пирротина, сфалерита, халькопирита, галенита, станинина и торианиита. Наиболее поздней (из эндогенных) является спессартин-амфиболовая ассоциация, наложенная на предыдущую.

Пордообразующие минералы

Пироксеноиды

Родонит и пироксмангит состава $MnSiO_3$ являются полиморфными модификациями. Из них пироксмангит – фаза более высокого давления и низкой температуры. В этих минералах Mn обычно частично замещен Ca, Mg или Fe, поэтому вместо их моновариантной ассоциации в природе встречается дивариантная. Структура родонита более благоприятна для вхождения Ca, пироксмангита – Mg и Fe. Пироксмангит широко распространен на Мокрушинской площади и считается редким минералом. В Сихотэ-Алине он известен в рудах Южного Ag–Pb–Zn-месторождения, а также в марганцевосиликатных породах Садовой, Широкопаддинской и Горной площадей. Родонит Мокрушинской площади (см. табл. 3) относится к бедной кальцием или умеренно кальциевой разновидности (8–14 мол. % $CaSiO_3$). Он отличается умеренной или высокой железистостью (11–21 мол. % $FeSiO_3$) и низкой магнезиальностью (2–4 мол. % $MgSiO_3$). Количество $MnSiO_3$ изменяется в пределах 62–78 мол. %. Пироксмангит (см. табл. 3) тоже характеризуется низкими или умеренными для этого минерала содержаниями кальциевого минала (1–9 мол. %), умеренными и высокими – железистого (8–21 мол. %). Количество $MnSiO_3$ изменяется от 65 до 85 мол. %. Содержание $MgSiO_3$ составляет всего лишь 3–6 мол. %. На диаграмме (рис. 3, а) точки родонита и пироксмангита располагаются на нижней и верхней границах полей составов этих минералов соответственно, что свидетельствует в пользу их равновесных взаимоотношений.

Спессартин

В марганцевосиликатных породах Сихотэ-Алиня гранат представлен спессартином с переменным количеством гроссулярового, альмандинового и пиропового миналов с незначительной примесью Fe^{+3} , Ti или V. Спессартин Мокрушинской площади (см. табл. 4) относится к высокомарганцовистой (80–91 мол. % спессартинового минала), бедной Ca (7–13 гроссулярового минала) и Fe (2,5–6,5 альмандинового минала) разновидностям, иногда содержащим немного Mg, Ti или V. Его состав зависит от химического состава ассоциаций. Например, точки этого минерала из бедных Ca, но богатых Mg пород, сложенных пироксмангит-родонитовой ассоциацией, располагаются между полями пироксмангита и родонита или (при более железистой ассоциации) в поле родонита вблизи его нижней границы (см. рис. 3, а, б). В более богатых Ca породах, сложенных только родонитом, точки граната обычно располагаются во всем поле этого минерала.

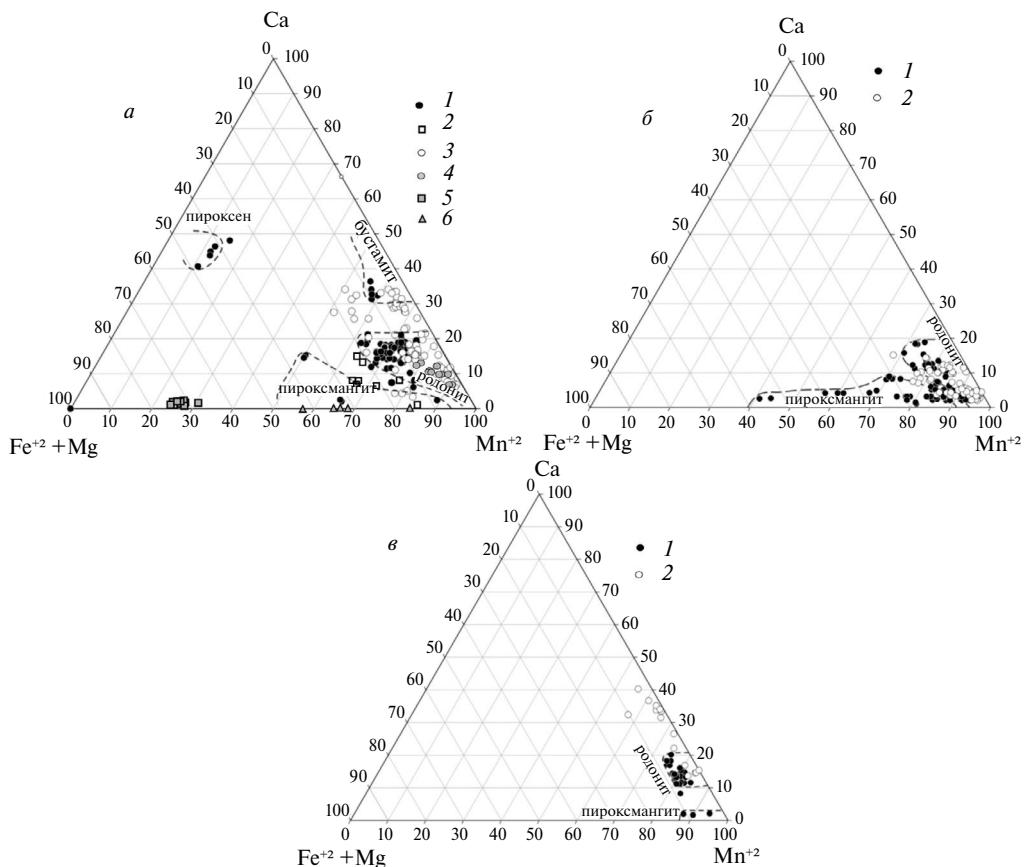


Рис. 3. Особенности состава породообразующих минералов марганцевосиликатных пород Сихотэ-Алиня.
а: пироксины и пироксеноиды Широкопаддинской (1) и Мокрушинской (2) площадей; гранат Широкопаддинской (3) и Мокрушинской (4) площадей; амфибол (5) и пирофанит (6) Мокрушинской площади. *б*, *в*: 1, 2 – пироксеноиды и гранат Горной (6) и Садовой (8) площадей

При появлении в ассоциации более кальциевого, чем родонит, минерала, например бустамита или аксинита, точки локализуются за пределами поля родонита в более кальциевой области. Однако появление богатого Са граната может быть обусловлено не химическим составом ассоциации, а влиянием температуры на распределение этого элемента между гранатом и родонитом. Таким образом, распределение Са можно использовать для оценки температуры образования гранат-родонитовых пар. На диаграмме (рис. 4, *a*) показаны точки существующих граната и родонита. Их положение согласуется с геологической позицией гранат-родонитовых ассоциаций и оценками температуры образования авторами использованных работ.

Диаграмма позволяет объяснить ассоциацию богатого Са спессартина в марганцевосиликатных породах Садовой площади с бедными Са пироксеноидами (см. рис. 3, *в*) низкой температурой кристаллизации (~250–300 °C). Этот вывод подтверждается отсутствием (в отличие от других площадей) выходов более или менее крупных магматических тел в пределах Садовой площади. Расположение точек спессартин-родонитовых пар Широкопаддинской площади в виде шлейфа, ограниченного изотермами ~540 и 250 °C, объясняется значительной протяженностью (~4,3 км) изученной части горизонта марганцевосиликатных пород начиная от контакта Широкопаддинского массива. Высокая и почти одинаковая температура кристаллизации (~500 °C) гранат-родонитовых пар Мокрушинской площади

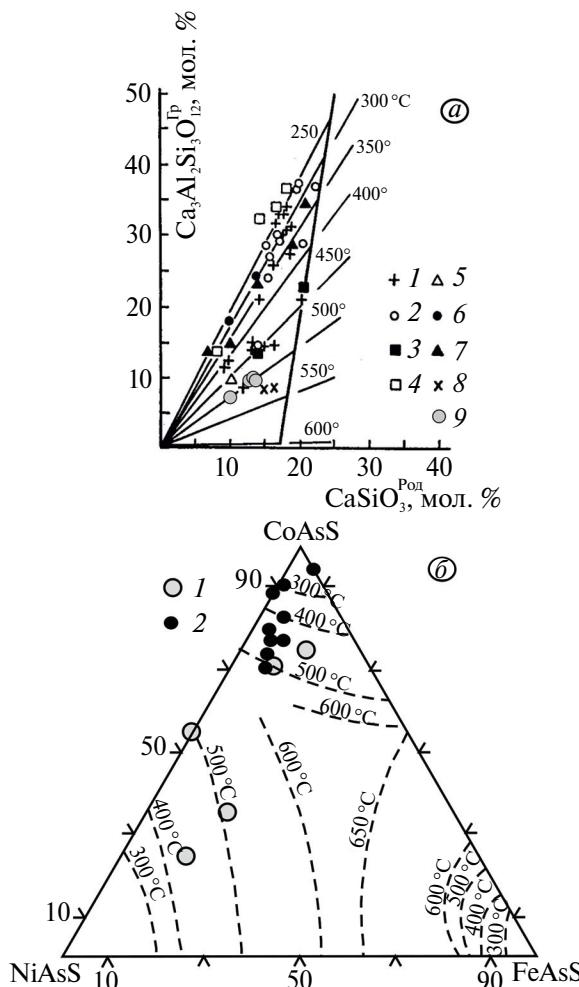


Рис. 4. Изотермы ($^{\circ}\text{C}$) распределения Са между спессартином и родонитом (при $P \sim 1$ кбар) и распределение Са в природных спессартин-родонитовых парах [2] (а); положение точек кобальтина и герсдорфита Белогорского месторождения [4] и Мокрушинской площади на диаграмме FeAsS–CoAsS–NiAsS (мол. %) (б). а: 1 – Широкопаддинская площадь; 2 – Au–Ag–месторождение Дукат (Россия); 3 – Pb–Zn–месторождение Брокен Хилл (Австралия); 4 – Еркинская зона (Садовая площадь); 5 – Арсеньевское оловорудное месторождение (Россия); 6 – метаморфизованные пластовые марганцевые руды Пиз-Кэм (Швейцария); 7 – марганцевосиликатно–сульфидные жилы вблизи гранитного массива Аар (Швейцария); 8 – метаморфизованные Mn руды месторождения Буритирама (Бразилия); 9 – Мокрушинская площадь; линия I–I отвечает составам родонита и спессартина в равновесии с бустами том. б: Белогорское месторождение (1) и Мокрушинская (2) площадь. Изотермы по Д.Д. Клемму [4]

(см. рис. 4, а) согласуется с расположением изученных выходов в непосредственной близости от контактов Владимирского массива.

Амфиболы

На Мокрушинской площади встречаются высокомарганцовистые разновидности куммингтонит–грюнеритового ряда (см. табл. 3, рис. 3, а). Они представлены богатым Mg манганогрюнеритом, впервые обнаруженным в Сихотэ-Алине, и богатым Fe^{+2} манганокуммингтонитом. Обе разновидности, совсем не содержащие щелочей Al и Ti и по составу непрерывно переходящие одна в другую, бедны Ca-миналом (0,6–2,3 мол. %). По содержаниям Fe- и Mg-миналов они близки, но в некоторых случаях первый значительно преобладает над

вторым. Содержание Mn-минала почти постоянно (24,7–28,1, одно значение 31,6 мол. %). Mn почти полностью занимает кристаллохимическую позицию В (см. табл. 3), поэтому состав амфиболов практически соответствует идеальной формуле $Mn_2(Fe,Mg)_5Si_8O_{22}(OH)_2$. Появление амфиболов куммингтонит-грюнеритового ряда совместно с родонитом и пироксмангитом является следствием низкой кальциевости ассоциаций и высоких суммарных содержаний Fe и Mg в породах.

Пирофанит

Пирофанит распространен в ассоциациях марганцевосиликатных пород Мокрушинской, Широкопаддинской, Садовой и Горной площадей. Содержание в нем ильменитового минала на Широкопаддинской площади колеблется от 6 до 44 мол. %, достигая наиболее высоких значений в спессартин-пирофанит-клинопироксеновой и спессартин-пирофанит-куммингтонит-родохрозит-пиросмалит-родонитовой ассоциациях. На Садовой и Горной площадях он отличается низкой железистостью (0–13 и 4–9 мол. % ильменитового минала соответственно) из-за низкой железистости ассоциаций и, следовательно, протолитов марганцевосиликатных пород. Пирофанит Мокрушинской площади (см. табл. 3) по содержанию ильменитового минала (16,2–41,8 мол. %) близок к этому минералу Широкопаддинской площади, но в основном богат Fe, что указывает на участие в равновесиях с амфиболом (см. рис. 3, а). Иногда встречается V-содержащая разновидность, обычно вместе с V-содержащим спессартином.

Аксессорные минералы

Соединения никеля и кобальта

Костибит относится к редким минералам. Известен в гидротермальных Pb–Zn–Cu–Ag и Au–Ag [5], а также в колчеданных месторождениях кипрского и бесси типов и их докембрийских аналогах [6]. Обычно содержит немного Ni (первые проценты), Fe (доли процента – первые проценты) и As (десятые доли процента). На Мокрушинской площади встречается редко в виде включений в пироксеноидах и амфиболе ранних ассоциаций. Особенностью состава является относительно высокое для него содержание Ni (около 14 мол. % ульманитового минала) и примесь As (см. табл. 5).

Кобальтин. Крайние и промежуточные члены кобальтин-герсдорфитового ряда, иногда с примесью Sb, Cu и Te распространены в марганцевосиликатных породах Сихотэ-Алиня. На Мокрушинской площади встречается только кобальтин в виде включений в пироксеноидах и амфиболе. Содержит немного Ni (9,6–21,2 мол. % герсдорфитового минала) и Fe (1,0–6,7 мол. % арсенопиритового минала) (см. табл. 5). Температура его кристаллизации ≥ 500 °C (см. рис. 4, б) согласуется с температурой контактового метаморфизма, определенной выше по составам гранат-родонитовых пар. Она соответствует также температуре метаморфизма (~500–550 °C) протолитов руд и пород (обогащенных Mn металлоносных осадков) других геологических объектов, расположенных у контактов Владимирского гранитоидного массива. К ним относятся Белогорское магнетитовое месторождение с температурой ~550 °C по составам минералов кобальтин-герсдорфитового ряда (см. рис. 4, б) и клинопироксен-бустамитовой ассоциации, железорудное месторождение Мраморный Мыс и марганцевосиликатные породы Широкопаддинской площади с температурой ~500 °C по составам минералов родонит-бустамитовой ассоциации [2].

Кобальтпентландит и *богатый Со пентландит*. В системе $Co_8S_9-Ni_8S_9-Fe_8S_9$ есть область смесимости, границы которой зависят от температуры. Она разделена на части, соответствующие пентландиту и считающемуся редким минералом кобальтпентландиту (рис. 5, а).

Кобальтпентландит и пентландит – типоморфные минералы современных гидротермальных сульфидных построек, связанных с серпентинизированными ультрабазитами Срединно-Атлантического хребта [8]. Кобальтпентландит распространен в колчеданных месторождениях кипрского типа и типа бесси, ассоциирующих с недифференцированны-

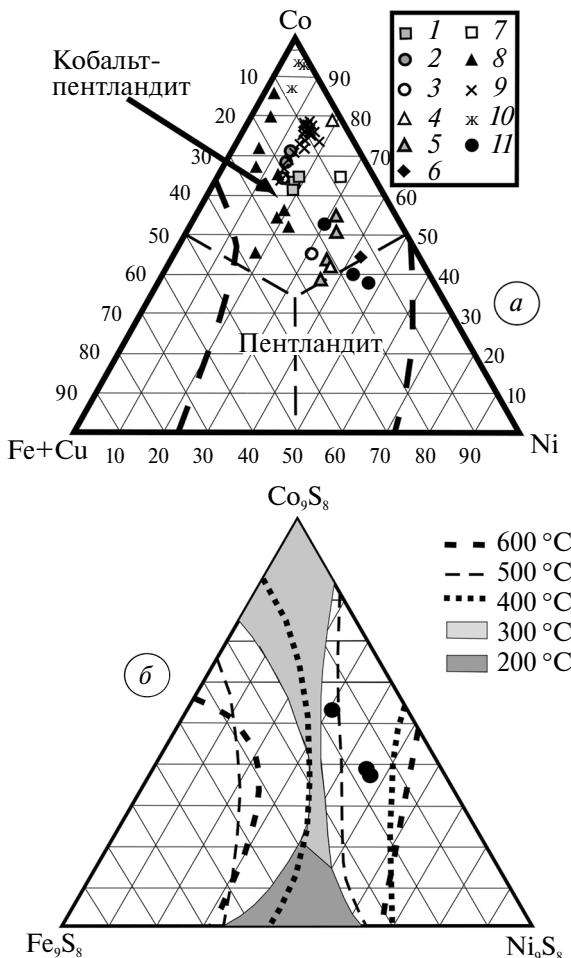


Рис. 5. Положение точек кобальтпентландита и Со-содержащего пентландита Мокрушинской площади в сравнении с составами кобальтпентландита из проявлений, связанных с основными и ультраосновными породами и скарнами на диаграмме Co-(Fe,Cu)-Ni (ат. %): Vysoká-Zlatno (1), Varislahti (2), Outokumpu (3), Univek (4), Dumont (5), Cassiar (6), Brassey (7), Bushveld (8), Mid-Atlantic Ridge (9), Ocna de Fier (10), Мокрушинская площадь (11). Основа диаграммы с точками кобальтпентландита из других мест заимствована из работы [7]

ми (офиолитовыми) базальтоидными формациями [6]. Он известен в медно-магнетитовых проявлениях в серпентинитах Южного Урала [9], скарнах [7], рудах Au-Ag и других жильных месторождений [5]. На Мокрушинской площади встречаются кобальтпентландит и пентландит. Они, как и другие соединения Со и Ni, образуют рассеянные включения в пироксеноидах и амфиболе ранних ассоциаций. Характер контактов включений с минералами-хозяевами свидетельствует об их одновременном образовании. Кобальтпентландит Мокрушинской площади относительно богат Ni и беден Со и Fe (см. табл. 5). На диаграмме (см. рис. 5, а) точка состава этого минерала располагается вблизи нижней границы его поля. Пентландит богат Со и содержит As. На диаграмме (см. рис. 5, а) его точки располагаются у границы с полем кобальтпентландита. Положение точек пентландита и кобальтпентландита на диаграмме (см. рис. 5, б) в пределах трех частично перекрывающихся температурных полей (400, 500 и 600 °C) не противоречит приведенным выше данным об образовании ранних ассоциаций пород Мокрушинской площади при температуре ~500–550 °C.

Паркерит $Ni_3Bi_2S_2$ относится к редким минералам. На Мокрушинской площади встречается редко в виде включений в родоните и мanganогрюнерите. Содержит примесь Sb

и Te (см. табл. 5). Паркерит обычно встречается вместе с минералами Pt, Ni и Co. На Горной площади наряду с ним распространены соединения Ni и Co, самородная платина, твердые растворы и соединения Pt, Pd, Ag, Bi и Sn. В Грикваленде и Пондоленде (Южная Африка) паркерит обнаружен вместе с магнетитом, ильменитом, сперрилитом, пиритом, бравоитом, валлеритом, никелином и миллеритом. В Cu–Ni-месторождении Садбери он ассоциирует с галенитом, самородным висмутом, висмутином, тетрадимитом, гесситом, маухеритом, никелином, сперрилитом и самородным Au. Паркерит встречается в Норильском рудном поле вместе с висмутогаухекорнитом и другими минералами Ni [10], в жилах пятиэлементной формации рудного поля Кобальт-Говганга в Канаде [11], Шахтаминского молибденового месторождения Восточного Забайкалья [12], в месторождении Тэутэджак на Чукотке [13] и в других местах. Паркерит устойчив в широком температурном интервале. По данным Ю. Хана [14], в кобальтовых и никелевых рудах месторождения Сиариаму (Китай) он образовывался из продуктов ликвации расплавов при температуре ~830–650 °C вместе с арсеногаухекорнитом, маухеритом и никелином. В рудах Норильского рудного поля этот минерал возникал в результате гидротермально-метаморфических процессов при 216–127 °C. На Мокрушинской площади он встречается в ассоциациях, формировавшихся при температуре ~500–550 °C.

Зигенит – типоморфный минерал колчеданных месторождений кипрского типа и типа бесси, связанных с недифференцированными базальтоидными формациями [6], также встречается в сульфидном Cu–Ni-месторождении Шануч на Камчатке [15]. Известен в рудах Майского золотокварцевого месторождения [5] и рудопроявления Карьер Койкары [16] в Карелии, на Шиловском медном месторождении скарновой формации и Сарановском месторождении хромитов [17], а также распространен в пикритовых долеритовых комплексах Урала [18]. На Мокрушинской площади зигенит обогащен Fe (см. табл. 5) и как акцессорный минерал встречается в ранних ассоциациях, что согласуется с его устойчивостью в гидротермальных условиях при температуре ~500 °C [19].

Никелин устойчив в широком температурном интервале. По данным работы [14], в Co–Ni-рудах месторождения Сиариаму (Китай) он образовался из продуктов ликвации расплавов при ~830–650 °C вместе с арсеногаухекорнитом, маухеритом и паркеритом. На Норильском рудном поле этот минерал, образующий полную серию твердых растворов с брейгаупитом, возник в результате гидротермально-метаморфических процессов при температуре 216–127 °C [20]. Никелин, содержащий Sb или Sb и S, ранее был обнаружен на Садовой ($T_{\text{крист.}} \sim 250$ –300 °C) и Горной площадях соответственно. На Мокрушинской площади (см. табл. 5) он встречается в ранних ассоциациях, формировавшихся при температуре ~500–550 °C.

Соединения прочих металлов

Эта группа включает пирит, пирротин, сфалерит, халькопирит, галенит, станинн, Ag_2S и $\text{PbBi}_6(\text{Te}, \text{S})$. Первые четыре минерала отмечались в ранних и поздних, а остальные – в поздних ассоциациях. На Мокрушинской площади пирит представлен As-содержащей разновидностью, в пирротине присутствует немного Ni или Co. Сфалерит не содержит Mn и беден Fe. Особенности его состава (см. табл. 6) обусловлены ассоциацией с пиритом. Максимальные содержания Fe (10–16 мол. % FeS) свойственны сфалериту из поздних ассоциаций с пиритом и пирротином и, очевидно, отвечают температуре ~200–250 °C (рис. 6, а). Близкой температуре (~250–300 °C) соответствует изменение состава пирротина в ассоциации с пиритом и сфалеритом поздних ассоциаций (см. рис. 6, б). Пирротин ранних ассоциаций с пиритом отличается меньшей мольной долей FeS, в целом согласующейся с температурой кристаллизации ~500–550 °C (см. рис. 6, б).

Станинн обогащен Zn (см. табл. 6). Температура образования с учетом распространения в поздних ассоциациях с пирротином, пиритом и сфалеритом и положения точки (см. темный кружок на рис. 6, в), вынесенной по составам станинина и ассоциирующего с ним сфалерита, составляет ~250–300 °C и согласуется с температурой образования этого минерала в ассоциациях с пиритом и (или) пирротином в Sn-содержащих жильных и скарновых месторождениях небольшой глубинности [22]. $\log f\text{S}_2$ (~−9,5), определенный по

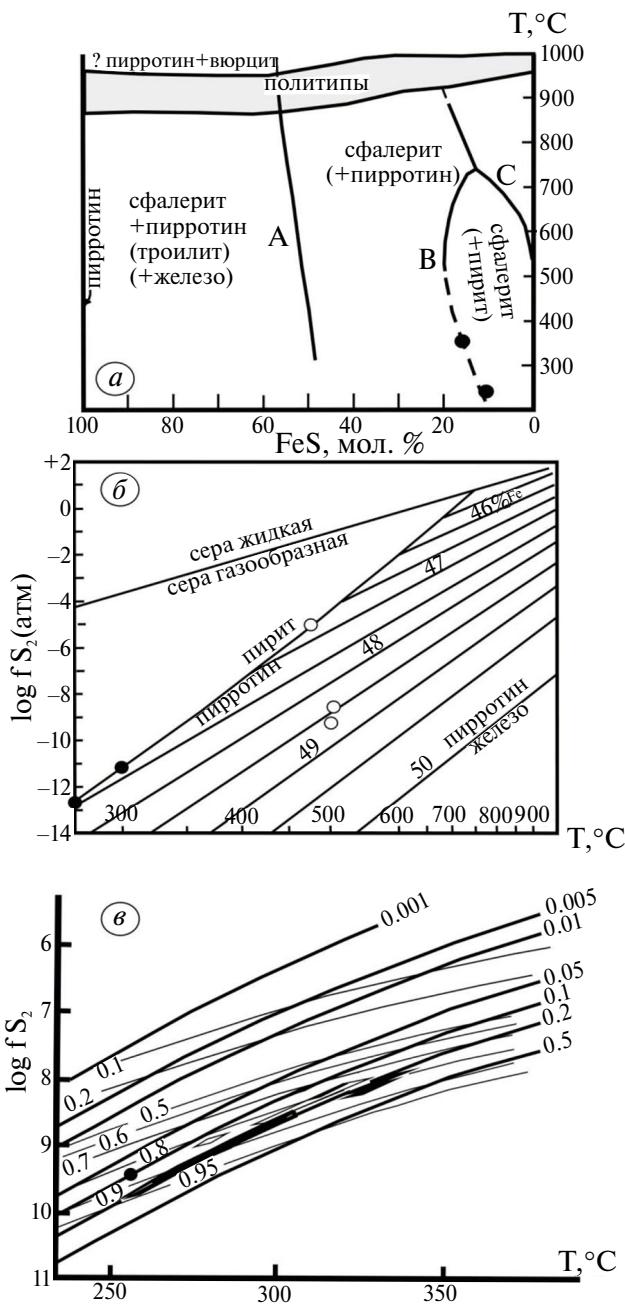


Рис. 6. Политермическое сечение ZnS–FeS (а); фазовые отношения в системе Fe–S в зависимости от температуры и фугитивности серы при общем давлении 1 бар по П. Тулмину и П.Б. Бартону (б); диаграмма $T, ^\circ\text{C} – \log fS_2$ для станинина и сфалерита по М. Шумузи (в). Диаграммы с некоторыми дополнениями заимствованы из работы В.О. Осадчего [21]. а: кривая А отвечает равновесию сфалерит–троилит–железо; кривая В – сфалерит–пирит–пирротин; кривые С – сфалерит–(пирит)–жидкая сера; кривые А и В ограничивают поле сфалерит–пирротин, кривые В и С – поле сфалерит–пирит; темные кружки – точки сфалерита, ассоциирующего с пиритом и пирротином; б – пирротин из ранних (светлые кружки) и поздних (темные кружки) ассоциаций; в – скарновые (темные жирные вытянутые области) и жильные (светлые ромбические вытянутые области) месторождения; толстыми линиями показаны изолинии мольных долей Fe в пирротине, тонкими – в станинне; положение точки (темный кружок) определено по составам станинина и ассоциирующего с ним сфалерита (на пересечении соответствующих изолиний, пояснения см. в тексте)

положению этой точки на рис. 6, в, согласуется с ее фугитивностью для пирротин-пиритовой ассоциации при температуре ~ 320 °С (см. рис. 6, б).

Самородные элементы и интерметаллические соединения

Эта группа представлена самородной сурьмой (с примесью Pb) и самородным серебром (иногда с примесью Cu), а также самородным золотом без примесей или его Pd- и Ag-содержащей разновидностью с небольшим количеством Cu или Pb (табл. 7). Самородные сурьма и серебро наблюдались совместно с кварцем и сульфидами в поздних ассоциациях, а «порпецит» совместно с гидроксидами Mn – в продуктах экзогенного изменения марганцевосиликатных пород.

Заключение

Получены новые данные о химическом составе, ассоциациях и условиях образования спессартина, пирофанита, кобальтина и костибита из марганцевосиликатных пород. Выявлены и изучены группа минералов и минеральных разновидностей, относящихся к числу редких в природе (пироксмангит, мanganокуммингтонит, никелин, зигенит, паркерит), а также ранее неизвестных в Сихотэ-Алине: мanganогрюнерит, кобальтпентландит, кобальтсодержащий (богатый Co) пентландит и соединение $PbBi_6(Te,S)_9$.

Таблица 7

**Состав самородных элементов и неупорядоченных твердых растворов
благородных металлов, свинца и сурьмы из марганцевосиликатных пород
Мокрушинской площади, мас. %**

№	O	Si	Al	Fe	Mn	Mg	Ca	Cu	Pb	Sb	Ag	Au	Pd	Сумма	Минерал	Формула
1	29,36	18,89	0,36	6,45	21,43	0,72	3,40	1,04	–	–	17,72	–	–	99,37	Серебро	$Ag_{0,90}Cu_{0,10}$
2	20,94	10,52	0,94	1,73	4,33	0,42	0,49	–	–	–	61,0	–	–	100,99	Серебро	$Ag_{1,00}$
3	3,98	–	–	–	8,67	–	–	–	–	–	85,60	–	–	98,75	Золото	$Au_{1,00}$
4	7,75	3,32	1,53	1,60	14,03	–	2,13	–	–	–	2,52	65,16	1,91	99,95	Золото	$Au_{0,89}Ag_{0,06}$ $Pd_{0,05}$ Wbahs - yb;yt bylrcs
5	18,62	2,69	1,21	1,98	10,67	0,30	1,53	–	–	–	2,83	56,34	2,80	99,99	Золото	$Au_{0,82}Pd_{0,10}$ $Ag_{0,08}$ Wbahs - yb;yt bylrcs
6	15,38	1,24	0,58	1,13	8,64	–	2,28	0,64	–	–	5,88	60,69	2,78	100,03	Золото	$Au_{0,77}Ag_{0,13}$ $Pd_{0,07}Cu_{0,03}$
7	8,25	–	0,48	1,24	8,21	–	1,10	–	–	–	2,60	75,32	2,78	99,98	Золото	$Au_{0,88}Ag_{0,06}$ $Pd_{0,06}$
8	4,51	–	–	0,65	5,27	–	–	–	2,55	–	1,96	87,31	1,80	104,05	Золото	$Au_{0,90}Ag_{0,04}$ $Pd_{0,03}Pb_{0,03}$
9	2,44	–	–	–	4,03	–	–	–	2,4	–	3,79	86,48	2,55	101,69	Золото	$Au_{0,86}Ag_{0,07}$ $Pd_{0,05}Pb_{0,02}$
10	9,97	7,59	–	0,71	11,89	–	–	–	3,38	67,06	–	–	–	100,60	Pb-Sb	$Sb_{0,97}Pb_{0,03}$

Примечание. Помимо указанных содержатся: в ан. 3 – 0,50 К; 5 – 1,02 Ср. Образцы: М-88-40 (1, 2), М-86-27 (прочие). Прочерк – не обнаружено. «Прихваченные» из-за малых размеров анализировавшихся зерен содержания несвойственных самородным минералам и интерметалликам элементов не учитывались при расчете формул.

Парагенезисы марганцевосиликатных пород Сихотэ-Алиня и слагающие их породообразующие минералы различаются по составу в зависимости от площади их распространения. На Широкопаддинской площади они относительно богаты Ca и Fe и бедны Mg, на Горной – богаты Mg и бедны Ca и Fe, на Садовой – богаты Ca и бедны Mg и Fe. На Мокрушинской площади ассоциации и минералы богаты Fe и бедны Ca и Mg. Эти особенности отражают различия в химическом составе протолитов марганцевосиликатных пород. Они свидетельствуют о значительных вариациях фациальных условий накопления богатых Mn металлоносных осадков.

Марганцевосиликатные породы сложены разновременными ассоциациями. Наиболее ранние из них образовались при температуре ~500–550 °C в результате kontaktового метаморфизма, обусловленного внедрением и становлением Владимира гранитоидного массива, и сложены пироксенOIDами (родонитом и пироксмангитом), спессартином, амфиболами (манганокуммингтонитом и мanganогрюнеритом), пирофанитом и (редко) кварцем. В качестве акцессорных минералов породы содержат соединения Ni и Co, пирит, пирротин, халькопирит, сфалерит и галенит. Более поздние ассоциации формировались при эпизодической циркуляции подвижной флюидной фазы в зонах повышенной проницаемости и трещиноватости на фоне остыивания Владимира массива. Они сложены кварцем, манганокуммингтонитом, мanganогрюнеритом и спессартином, образовались при температуре ~250–350 °C и относятся к двум эпизодам гидротермальной деятельности. В качестве акцессорных минералов они содержат самородное серебро, сульфид Ag, пирит, пирротин, сфалерит, галенит, станин и соединение $PbBi_6(Te,S)_9$. Минералы зоны окисления марганцевосиликатных пород Мокрушинской площади представлены гидроксидами Mn, самородным золотом без примесей или его Pd- и Ag-содержащей разновидностью (с примесью Cu и Pb). Марганцевосиликатные породы Мокрушинской площади и продукты их экзогенного изменения содержат минералы благородных металлов в количествах, которые могут представлять практический интерес.

Полученные новые данные позволяют расширить представления о минералогии Сихотэ-Алиня и дают возможность использования результатов для решения других проблем геологии и металлогении Сихотэ-Алиня.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Волохин Ю.Г., Михайлик Е.В., Бурый Г.И. Триасовая кремневая формация Сихотэ-Алиня. Владивосток: Дальнаука, 2003. 252 с.
2. Казаченко В.Т. Петрология и минералогия гидротермальных марганцевых пород Востока России. Владивосток: Дальнаука, 2002. 250 с.
3. Перевозникова Е.В., Казаченко В.Т. Минералогия спессартин-кварцевых пород Сихотэ-Алиня // Литосфера. 2021. Т. 21, № 1. С. 70–89.
4. Казаченко В.Т., Перевозникова Е.В. Новые данные о минералогии, геохимии и генетических особенностях Белогорского магнетитового месторождения (Сихотэ-Алинь) // Тихоокеанская геология. 2024. Т. 43, № 3. С. 88–108.
5. Калинин А.А., Карпов С.М., Калачева А.Б., Савченко Е.Э. Новые данные по минералогии золотокварцевого месторождения Майского (Северная Карелия) // Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН. 2018. Вып. 15. С. 172–175.
6. Еремин Н.И., Сергеева Н.Е., Дергачев А.Л. Типоморфизм редких минералов колчеданных руд и их геохимический тренд // Вестник Московского университета. Серия 4. Геология. 2007. № 2. С. 40–48.
7. Ozdín D., Uher P., Koděra P. First occurrence of cobaltpentlandite in the Slovak Republic (Ca-Mg skarn, Vysoká-Zlatno) // Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nář. Muz. (Praha). 2013. Vol. 21, No. 2. P. 234–239.
8. Бородаев Ю.С., Брызгалов И.А., Мозгова Н.Н., Успенская Т.Ю. Пентландит и кобальтпентландит-типоморфные минералы современных гидротермальных сульфидных построек, связанных с серпентинизированными ультрабазитами (Срединно-Атлантический хребет) // Вестник Московского университета. Серия 4. Геология. 2007. № 2. С. 30–39.

9. Савельев Д.Е. Минералого-geoхимические особенности магнетитовых рудопроявлений в серпентинитах Калканской площади (Зона Главного Уральского разлома, Южный Урал) // Минералогия. 2021. Т. 7, № 3. С. 48–67.
10. Пономаренко А.И., Коваленкер В.А., Тронева Н.В. Паркерит // Труды Минералогического музея АН СССР. 1987. Вып. 34. С. 108–114.
11. Petruk W., Harris D., Stewart J.M. Langisite, a new mineral and the rare minerals cobaltpentlandite, siegenite, parkerite and bravoite from the Langis Mine, Cobalt-Gowganda area, Ontario // Can. Miner. 1969. Vol. 9. P. 597–616.
12. Юргенсон Г.А., Киселева Г.Д., Доломанова-Тополь А.А., Коваленкер В.А., Петров В.А., Абрамова В.Д., Языкова Ю.И., Левицкая Л.А., Трубкин Н.В., Таскаев В.И., Каримова О.В. Строение, минералого-geoхимические особенности и условия образования рудных жил Мо-порфирового месторождения Шахтаминское (Восточное Забайкалье) // Геология рудных месторождений. 2023. Т. 65, № 7. С. 662–699.
13. Горячев Н.А., Гамянин Г.Н., Заякина Н.В. и др. Первая находка сурьмянистого паркерита на Северо-Востоке России // ДАН. 2004. Т. 339, № 6. С. 524–527.
14. Han Y., Yunhua Liu Y., Li W. Mineralogy of Nickel and Cobalt Minerals in Xiarhamu Nickel-Cobalt Deposit, East Kunlun Orogen, China // Frontiers in Earth Science. 2020. Vol. 8. 597469.
15. Степанов В.А., Кунгurova B.E. Сульфидные медно-никелевые месторождения в срединных массивах Пиренейского полуострова и Камчатки // Вестник Северо-Восточного научного центра ДВО РАН. 2021. № 2. С. 17–30.
16. Иващенко В.И., Голубев А.И., Ибрагимов М.М., Ромашкин А.Е. Золотосодержащее оруденение архея Койкарской структуры: генетическая типизация, минеральные ассоциации, условия образования, перспективы // Труды Карельского научного центра РАН. 2014. № 1. С. 39–55
17. Иванов О.К. Зигенит – $(\text{Co}, \text{Ni})_3\text{S}_4$, куб. с. (Siegenite) // Минералогия Урала: Элементы. Карбиды. Сульфиды. Свердловск: УрО АН СССР, 1990. С. 253–254.
18. Ковалев С.Г., Пучков В.Н., Ковалев С.С. Первые находки зигенита $(\text{CoNi}_2\text{S}_4)$ в пикритовых и пикродолеритовых комплексах Южного Урала // ДАН. 2014. Т. 457, № 3. С. 308–314.
19. Боган Д., Крейг Дж. Химия сульфидных минералов / пер. с англ. Н.С. Бортникова, Р.М. Мишелевой; под ред. И.Я. Некрасова. М.: Мир, 1981. 575 с.
20. Гриценко Ю.Д., Спиридовон Э.М. Минералы ряда никелин–брейтгауптит метаморфогенно-гидротермальных жил Норильского рудного поля // Новые данные о минералах. 2005. № 40. С. 51–64.
21. Осадчий В.О. Термодинамические и физические свойства твердого раствора сфалерита / дис. ... канд. геол.-минерал. наук. М., 2018. 114 с.
22. Shimizu Mas., Shimizu Mar., Tsunoda K. Physicochemical Environment of Formation of Tin Sulfide-Bearing Deposits in Japan // Far Eastern Studies. Center for Far Eastern Studies, University of Toyama. 2008. Vol. 7. P. 23–40.

REFERENCES

1. Volokhin Yu.G., Mikhailik E.V., Buriy G.I. Triassic siliceous formation of Sikhote-Alin. Vladivostok: Dal'nauka; 2003. 252 p. (In Russ.).
2. Kazachenko V.T. Petrology and mineralogy of hydrothermal manganese rocks of the East of Russia. Vladivostok: Dal'nauka; 2002. 250 p. (In Russ.).
3. Perevoznikova E.V., Kazachenko V.T. Mineralogy of spessartine-quartz rocks of the Sikhote-Alin. *Lithosphere*. 2021;21(1):70–89. (In Russ.).
4. Kazachenko V.T., Perevoznikova E.V. Geochemistry, mineralogy and genetic features of the Belogorskoe magnetite deposit (Sikhote-Alin). *Russ. J. Pacific Geology*. 2024;43(3):88–108. (In Russ.).
5. Kalinin A.A., Karpov S.M., Kalacheva A.B., Savchenko E.E. New data on mineralogy of the gold quartz deposit of Maisky (North Karelia). *Proceedings of the Fersman Scientific session of the GI KSC RAS*. 2018;15:172–175. (In Russ.).
6. Eremin N.I., Sergeeva N.E., Dergachev A.L. Typomorphism of rare minerals of pyrrhic ores and their geochemical trend. *Moscow University Bulletin. Series 4. Geology*. 2007;(2):40–48. (In Russ.).
7. Ozdín D., Uher P., Koděra P. First occurrence of cobaltpentlandite in the Slovak Republic (Ca-Mg skarn, Vysoká-Zlatno). *Bull. Mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)*. 2013;21(2):234–239.

8. Borodaev Yu.S., Bryzgalov I.A., Mozgova N.N., Uspenskaya T.Yu. Pentlandite and kobaltpentlandite are typomorphic minerals of modern hydrothermal sulfide structures associated with serpentized ultrabasites (Mid-Atlantic Ridge). *Moscow University Bulletin. Series 4. Geology*. 2007;92:30–39. (In Russ.).
9. Savelyev D.E. Mineralogical-geochemical features of magnetite occurrences in serpentinites of the Kalkan area (Main Uralian fault zone, South Urals). *Mineralogy*. 2021;7(3):48–67. (In Russ.).
10. Ponomarenko A.I., Kovalenker V.A., Troneva N.V. Parkerite. *Proceedings of the Mineralogical Museum of the USSR Academy of Sciences*. 1987;34:108–114. (In Russ.).
11. Petruk W., Harris D., Stewart J.M. Langisite, a new mineral and the rare minerals cobaltpentlandite, siegenite, parkerite and bravoite from the Langis Mine, Cobalt-Gowganda area, Ontario. *Can. Miner.* 1969;9:597–616.
12. Yurgenson G.A., Kiseleva G.D., Dolomanova-Topol A.A., Kovalenker V.A., Petrov V.A., Abramova V.D., Yazykova Yu.I., Levitskaya L.A., Trubkin N.V., Taskaev V.I., Karimova O.V. Structure, mineralogical and geochemical features and conditions of ore vein formation of the Shakhtaminskoye porphyry deposit (Eastern Transbaikalia). *Geology of Ore Deposits*. 2023;65(7):662–699. (In Russ.).
13. Goryachev N.A. Gamyanin G.N., Zayakina N.V. The first discovery of antimony parkerite in the North-East of Russia. *Proceedings of the Academy of Sciences*. 2004;339(6):524–527. (In Russ.).
14. Han Y., Yunhua Liu Y., Li W. Mineralogy of Nickel and Cobalt Minerals in Xirihamu Nickel–Cobalt Deposit, East Kunlun Orogen, China. *Frontiers in Earth Science*. 2020;8. 597469.
15. Stepanov V.A., Kungurova V.E. Sulfide copper-nickel deposits in middle massifs of the Pyrenean Peninsula and Kamchatka Peninsula. *Bulletin of the North-East Scientific Center of the Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences*. 2021;(2):17–30. (In Russ.).
16. Ivashchenko V.I., Golubev A.I., Ibragimov M.M., Romashkin A.E. Archean auriferous mineralization of the Koikary structure: genetic typification, mineral assemblages, formation conditions, and perspectives. *Proceedings of the Karelian Scientific Center of the Russian Academy of Sciences*. 2014;(1):39–55. (In Russ.).
17. Ivanov O.K. Ziegenite – $(\text{Co}, \text{Ni})_3\text{S}_4$, cubic With. (Siegenite). In: *Mineralogy of the Urals: Elements. Carbides. Sulfides*. Sverdlovsk: Ural Branch of the USSR Academy of Sciences; 1990. P. 253–254. (In Russ.).
18. Kovalev C.G., Puchkov V.N., Kovalev S.S. The first finds of zygenium (CoNi_2S_4) in picrite and picrodolerite complexes of the Southern Urals. *Proceedings of the Academy of Sciences*. 2014;457(3):308–314. (In Russ.).
19. Vaughan D., Craig J. Mineral chemistry of metal sulfides. Moscow: Mir; 1981. 575 p. (In Russ.).
20. Gritsenko Yu.D., Spiridonov E.M. Minerals of a number of nickel-breithauptite metamorphogenic-hydrothermal veins of the Norilsk ore field. *New Data on Minerals*. 2005;40:51–64. (In Russ.).
21. Osadchy V.O. Thermodynamic and physical properties of a solid solution of sphalerite. Dissertation for the degree of Candidate of Geological and Mineralogical Sciences. Moscow; 2018. 114 p. (In Russ.).
22. Shimizu Mas., Shimizu Mar., Tsunoda K. Physicochemical Environment of Formation of Tin Sulfide-Bearing Deposits in Japan. *Far Eastern Studies*. Center for Far Eastern Studies, University of Toyama. 2008;7:23–40.