

УДК 548:549:553.2:553.3/4

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУР РАСПАДА ТВЕРДОГО РАСТВОРА Cu-Ag СУЛЬФИДОВ НА МЕСТОРОЖДЕНИИ ТЕПЛОЕ (Северо-Восток России)

Брызгалов И. А.¹, Савва Н. Е.², Кононов О. В.¹, Волков А. В.³

¹*Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, г. Москва*

E-mail: bryz@geol.msu.ru

²*ФГБУН Северо-Восточный комплексный научно-исследовательский институт*

им. Н. А. Шило ДВО РАН, г. Магадан

E-mail: savva@neisri.ru

³*ФГБУН Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН,
г. Москва*

Рассмотрены особенности тройной структуры распада твердого раствора Ag-Cu-S, возникшей в результате перераспределения вещества в рудах эпитеpмального Au-Ag месторождения Теплое, обусловленного пространственным совмещением вулканогенного Au-Ag оруденения с относительно более поздним – медно-порфировым. Находка маккинстриита – медно-серебряного сульфида, позволяет считать вхождение меди в акантит структурным примесным элементом, а термин «медистый акантит» **недостаточно обоснованным. Высказано предположение, что маккинстриит – ялпаитовая (+ акантит) структура образовалась не путем распада твердого раствора или кристаллизации нормального гидротермального раствора, а при затвердевании малоподвижной, вязкой субстанции, подобной коллоиду, в метастабильной обстановке, в низкотемпературных условиях и сопровождалась структурной перестройкой слагающих ее минералов.**

Ключевые слова: Северо-Восток России, эпитеpмальное месторождение Теплое, структура распада твердого раствора, медистый акантит, бинадаль, спинодаль, нуклеация, объемная диффузия, коллоид.

DOI: 10.34078/1814-0998-2021-2-31-40

ВВЕДЕНИЕ

Северо-Восток – ведущий регион России по количеству эпитеpмальных Au-Ag месторождений и рудопоявлений, которые локализованы преимущественно в Охотско-Чукотском вулканогенном поясе (ОЧВП). Пояс представляет собой протяженную металлогеническую провинцию – крупный фрагмент Тихоокеанского вулканического кольца. Для ОЧВП характерна перемежаемость вулканических инъекций с плутоническими. При этом ранние эпитеpмальные Au-Ag руды подвергаются термометаморфизму за счет интрузий, и, нередко, настолько интенсивному, что происходит полное растворение и переотложение ряда минералов. Подобные процессы можно наблюдать в рудах месторождений Дукаут, Нявленга, Теплое (Савва и др., 2016).

Вместе с тем велика роль интрузий в привносе дополнительного вещества и формирования поздних минеральных парагенезисов. Яр-

ким примером этого может быть месторождение Теплое (Приморское), руды которого содержат в заметных количествах необычные трехфазные структуры распада твердого раствора в системе Ag – Cu – S, **содержащие, наряду с ялпаитом, медистый и безмедистый акантит**, что дало возможность детально рассмотреть подобное, достаточно редкое явление, в настоящей статье. Особый интерес вызывает недавняя находка минерала, отвечающего по составу медистому акантиту в ассоциации с ялпаитом и акантитом, не содержащим медь.

Геологическое строение и вещественный состав руд месторождения недавно были подробно рассмотрены в статье (Савва и др., 2019) и поэтому в настоящей публикации приводятся только краткие сведения.

ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Месторождение Теплое (Приморское) расположено на юге Омсукчанского района Магаданской области, в 22 км от побережья Охотского

моря и в 360 км к северо-востоку от г. Магадан. Месторождение Приморское находится в месте наложения Омсукчанского вулканопрогиба ОЧВП на структуры Удско-Мургалского островодужного пояса (УМП). По простиранию указанные геологические структуры совпадают с двумя крупными металлогеническими зонами – Омсукчанской, меридиональной, специализированной на Sn, Ag, Pb, Zn, и Удско-Мургалской, северо-восточной – на Cu и Mo (Савва и др., 2013, 2019).

Месторождение приурочено к Калагинской вулканотектонической депрессии и локализовано в пологозалегающей толще поздне меловых игнимбригов и риолитов мощностью более 700 м, которая прорвана многочисленными дайками среднего и основного состава. Массив лейкократовых гранитов, по данным бурения, находится под месторождением на глубине 400–500 м и выходит на поверхность в северо-восточной части рудного поля (рис. 1).

ные зоны 1 и 3, другой – рудную зону 16, третий – рудные зоны 5 и 6. Разломы характеризуются крутым падением на северо-восток. По данным Rb/Sr изотопного метода, возраст оруденения поздне меловой (72 ± 6 млн лет) (Стружков, Константинов, 2005).

На месторождении выделено более 30 жильных тел и зон прожилкования. Стержневые кварц-родонитовые жилы (мощностью около 1–2 м) сопровождаются сереброносными зонами прожилкования, за счет которых значительно увеличивается мощность рудных тел. Жилы имеют крутое ($50\text{--}80^\circ$) падение, небольшую мощность (от 1 до 3 м) при протяженности от 100–200 до 1000 м. Текстуры руд полосчатые, колломорфные, брекчиевые, массивные. Околорудные изменения представлены березитизацией, фельдшпатизацией.

Рудная минерализация включает медистый акантит, штрмейерит (AgCuS), маккинстриит ($\text{Ag}_{1,2}\text{Cu}_{0,8}\text{S}$), ялпайт (Ag_3CuS_2), самородное

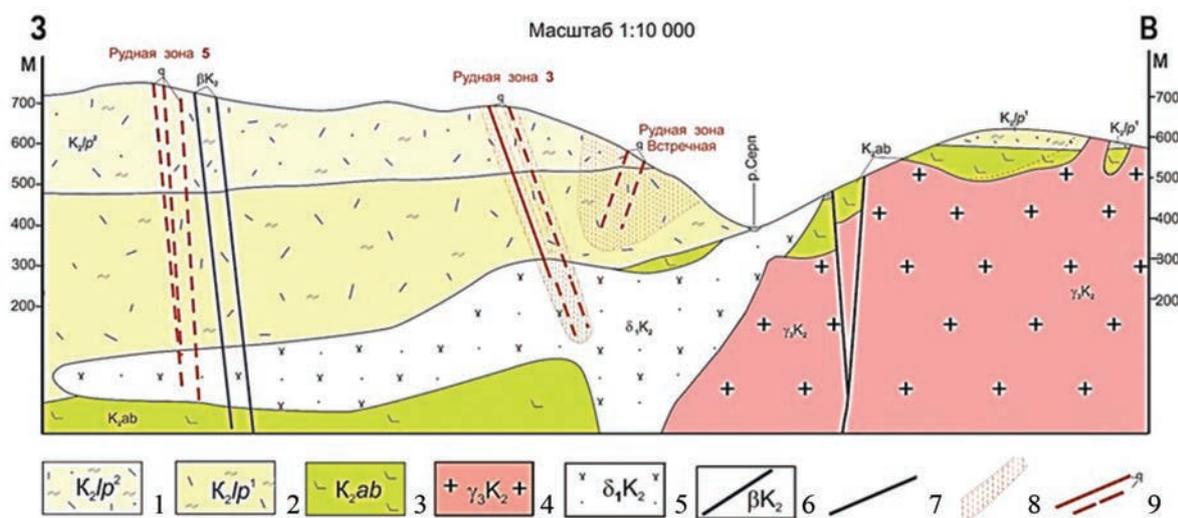


Рис. 1. Геологический разрез месторождения Теплое (3 – В). Масштаб 1:10 000 (по материалам ФГУП «Магадангеология»): 1 – верхняя пачка. Игнимбриги риолитов с прослоями и линзами туфов андезитов и туфопесчаников; 2 – нижняя пачка. Игнимбриги риолитов псаммитовые; 3 – андезибазальтовая толща. Андезибазальты, базальты, их кластолавы; 4 – граниты; 5 – диорит-порфириты; 6 – дайки базальтов; 7 – разрывные нарушения; 8 – гидрослюдисто-кварцевые метасоматиты; 9 – Ag-Au кварц-родонитовые жилы

Fig. 1. Geological section of the Teploye field (3 – В). Scale 1:10 000 (according to the Magadangeologiya materials): 1 – top pack. Rhyolites ignimbrites with interlayers and lenses of andesite tuffs and sandstone tuffs; 2 – lower pack. Psammite ignimbrites of rhyolites; 3 – andesite-basalt mass. Andesite-basalts, basalts, and their clastic lavas; 4 – granites; 5 – diorite porphyrites; 6 – basalt dikes; 7 – faults; 8 – hydromicaceous-quartz metasomatites; 9 – Ag-Au quartz-rhodonite lodes

Структуру месторождения определяют две взаимно перпендикулярные системы нарушений северо-восточного и северо-западного направлений. Рудоконтролирующие разрывы северо-западного простирания представлены разломами регионального масштаба протяженностью около 3.0–3.5 км. Расстояние между ними 500–600 м (рис. 1). Один из них вмещает руд-

серебро, электрум, галенит, сфалерит, магнетит, матильдит (AgBiS_2), халькопирит (CuFeS_2), борнит (Cu_3FeS_4), медистый ютенбогаардит (AuAg_3S_2), аргентопирит (AgFe_2S_3), ленаит (AgFeS_2) (Савва и др., 2019). Медистый акантит, содержащий, по данным электронно-зондового анализа (табл. 1), от 1.45 до 7.78 мас. % Cu, образует совместно с акантитом, не содержащим

Таблица 1. Результаты рентгеноспектрального микроанализа минералов и рассчитанные формулы

Table 1. Results of X-ray spectral microanalysis of minerals and calculated formulas

№ п/п	Концентрация элементов, мас. %			Сумма	Формульные коэффициенты		
	Ag	S	Cu		Ag	S	Cu
Ялпаит Ag_3CuS_2							
1	70.40	15.14	14.48	100.02	2.89	2.09	1.01
2	72.04	14.14	11.83	98.01	3.09	2.04	0.86
3	74.06	15.39	10.81	100.27	3.08	2.15	0.76
4	72.17	15.08	10.04	98.29	3.09	2.18	0.73
5	71.50	14.74	13.1	100.69	2.99	2.08	0.93
6	70.53	13.23	15.23	98.99	2.89	2.09	1.01
Маккинстриит $(AgCu)_2S$							
1	66.72	15.84	17.66	100.23	1.33	1.07	0.60
2	57.90	15.98	25.94	99.82	1.12	1.04	0.85
3	62.68	16.37	22.36	101.42	1.21	1.06	0.73
4	62.79	14.43	22.03	99.26	1.27	0.98	0.75
5	60.24	15.02	24.02	99.29	1.19	1.00	0.81
Штрмейерит $AgCuS$							
1	51.28	20.66	28.12	100.05	0.91	1.24	0.85
2	52.5	15.12	31.74	99.36	1.00	0.97	1.03
3	54.89	14.95	29.36	99.20	1.06	0.97	0.96
4	56.20	15.14	29.18	100.52	1.08	0.98	0.95
5	55.03	15.15	28.36	98.54	1.07	0.99	0.94
Медистый акантит Ag_2S							
1	77.41	17.43	2.69	97.53	1.65	1.25	0.10
2	78.09	14.89	4.66	97.64	1.72	1.10	0.17
3	81.84	14.25	1.45	97.54	1.86	1.09	0.06
4	78.40	15.48	4.24	98.12	1.71	1.13	0.16
5	79.29	14.31	6.46	100.06	1.72	1.04	0.24
6	78.84	14.90	5.35	99.09	1.71	1.09	0.20
7	78.07	14.04	6.32	98.57	1.72	1.04	0.24
8	76.67	15.79	5.68	98.13	1.65	1.14	0.21
9	77.76	15.34	5.51	98.61	1.68	1.12	0.20
10	78.49	14.87	7.78	101.17	1.66	1.06	0.28
11	78.12	15.11	6.65	99.87	1.68	1.08	0.24

Примечание. Анализы выполнены на рентгеновском микроанализаторе Camebax, аналитики: Е. М. Горячева, Т. В. Субботникова (СВКНИИ ДВО РАН), И. А. Брызгалов (МГУ). Аналитические линии, эталоны: $TeLa$, Bi_2Teu , Bi_2S_3 ($Bi - 52.2; 81.3$); $CuKa$, $CuFeS_2$ ($34.5 - Cu$; $30.5 - Fe$; $34.5 - S$); $FeKa$, FeS_2 ($46.55 - Fe$); $SeKa$, $PbSe$ ($27.6 - Se$); $AgLa$, сплавы различного состава.

меди, и ялпаитом структуры распада твердого раствора (рис. 2, а).

СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ И НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ

В рассматриваемом сечении системы $Ag - Cu - S$ к настоящему моменту известно 5 фаз. Четыре из них были вначале обнаружены в природе в период с 1832 по 1858 г. и позже получены в эксперименте, тогда как одна была вначале неоднократно синтезирована (Skinner, 1966) и лишь позднее открыта в рудах месторождения Фостер (Foster Main, Ontario, Canada), получив название маккинстриита (Skinner et al., 1966).

Наличие сложных структур распада твердого раствора в исследованном образце из руд месторождения Теплое (см. рис. 2, а) значительно повышает вероятность обнаружения таковых также в зернах, кажущихся гомогенными вследствие ступенчатого уменьшения структур распада до нижнего предела разрешения электронных изображений. Косвенно это подтверждается в появлении отклоняющихся от стехиометрии коэффициентов атомов при пересчете анализов минералов на кристаллохимические формулы.

Подобные структуры распада твердого раствора акантита с ялпаитом (см. рис. 2, б), встречены также на месторождении Палланката (Pallancata, Ayacucho, Peru), но тракуются авторами публи-

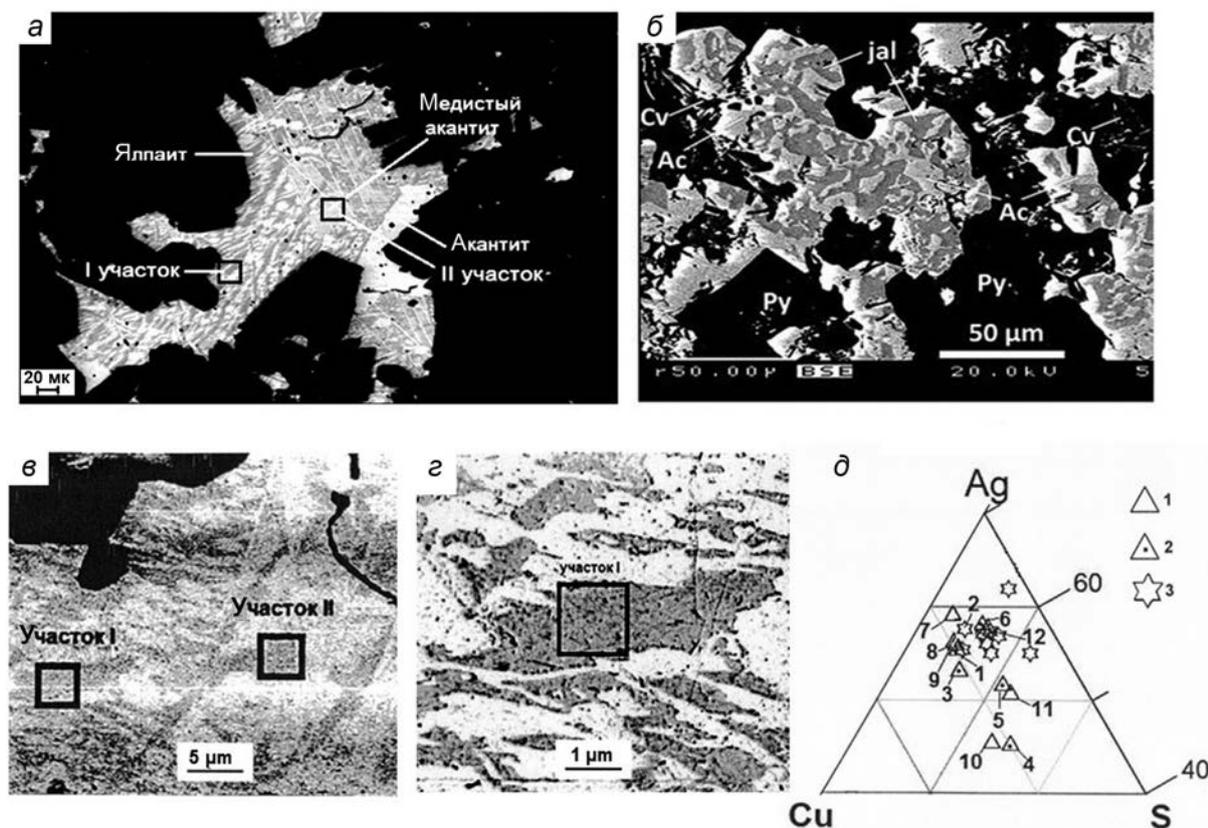


Рис. 2. Структуры распада твердого раствора в ряду Ag – Cu – S: *a* – в рудах месторождения Теплое; *б* – в рудах месторождения Pallancata, Ayacucho, Peru (Jorge et al., 2013); *в, г* – неоднородное строение исследуемых участков I и II – выделения медистого акантита (темно-серое) в акантите (светло-серое); размер площадок анализа $40 \times 40 \mu\text{m}$ (снимки в обратнорассеянных электронах); *д* – распределение анализов медистого акантита на диаграмме Ag – Cu – S (ат. %) в пределах участков (I – треугольник (1), II – треугольник с точкой (2)) и Теплового (звездочка (3))

Fig. 2. Structures of the solid solution decomposition in the Ag – Cu – S series: *a* – in the Teploye deposit ores; in *б* – in the Pallancata (Ayacucho, Peru) deposit ores (Jorge et al., 2013); *в, г* – heterogeneous structure of survey sites I and II – isolation of copper acanthite (dark grey) in acanthite (light gray); analysis spots $40 \times 40 \mu\text{m}$ (images in back-scattered electrons); *д* – distribution of copper acanthite analyses of in the Ag – Cu – S diagram (at. %) within spots (I – triangle (1), II – triangle with a dot (2), and Teploye deposit – asterisk (3))

кации как мирмекитовые сростания (Jorge et al., 2013). По данным микронзондовых анализов медь в акантите в данном случае не обнаружена, хотя дефицит серебра относительно теоретического значения составляет примерно 2 мас. % при избытке серы 1 мас. % (Jorge et al., 2013).

МАТЕРИАЛ, МЕТОДЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследованный нами образец представлял собой фрагмент рудного прожилка, стенки которого инкрустированы идиоморфными кристаллами кварца, а межзерновые промежутки сцементированы ксеноморфными выделениями акантита (без Cu), яллаита, наряду с зернами, в которых сохранились реликты разноориентированных структур распада твердого раствора этих минералов и, наконец, гомогенными (?) зернами медистого акантита (см. рис. 2, *a*).

Для дальнейших исследований выбраны два относительно крупных ($\approx 50 \times 100 \mu\text{m}$) и однородных выделения медистого акантита, обозначенные как участки I и II (см. рис. 2, *a, в, г*), размеры которых позволяют работать расфокусированным зондом. Предварительно на примере некоторых эталонных минералов экспериментально было показано, что на однородных образцах увеличение площади сканирования зонда от 2×2 до $40 \times 40 \mu\text{m}$ практически не сказывается на точности анализа. Поэтому можно предположить, что, если в выбранных зернах медистого акантита отсутствуют структуры распада твердого раствора или какие-либо иные неоднородности состава, в анализах не будет обнаруживаться явная взаимозависимость от размеров анализируемой площадки в оговоренных выше пределах.

Намеченные участки проанализированы на электронно-зондовом анализаторе CAMEBAX-

SX50 в лаборатории кафедры минералогии МГУ им. М. В. Ломоносова. Содержания элементов определены по аналитическим линиям $K\alpha(Cu, S)$ и $La(Ag)$ с использованием эталонов ковеллина (Cu, S) и гессита (Ag) при ускоряющемся напряжении 20 кВ и токе зонда 30 нА.

На I и II участках последовательно выполнено по 6 анализов, во время которых образец и зонд оставались неподвижными, уменьшалась лишь площадка сканирования зондом образца: $40 \times 40 \mu m$; 30×30 ; 20×20 ; 10×10 ; 5×5 ; $\approx 2 \times 2 \mu m$. Чтобы минимизировать время воздействия зонда на образец, одновременно определяли только главные компоненты – $Ag - Cu - S$ на трех разных спектрометрах. Результаты дополнены анализами (см. табл. 1), полученными Н. Е. Саввой и др. (2016) при максимально сфокусированном зон-

де на произвольно выбранных зернах медистого акантита в пределах показанного на рис. 2, а зерна. Все данные пересчитаны по единой схеме и приведены на диаграмме (см. рис. 2, д), из которой следует, что все анализы образуют как бы единое скопление в промежутке между акантитом и ялпаитом, а в единичных образцах наблюдается некоторый избыток Cu и S относительно теоретических значений, природа которого неясна.

Следует также отметить, что анализы, выполненные на первом и втором участках при одинаковой площади сканирования образца, располагаются на диаграмме (см. рис. 2, в) близко друг к другу, образуя как бы «аналитические пары». Эффект проявляется более четко при уменьшении площади сканирования. Поэтому можно выска-

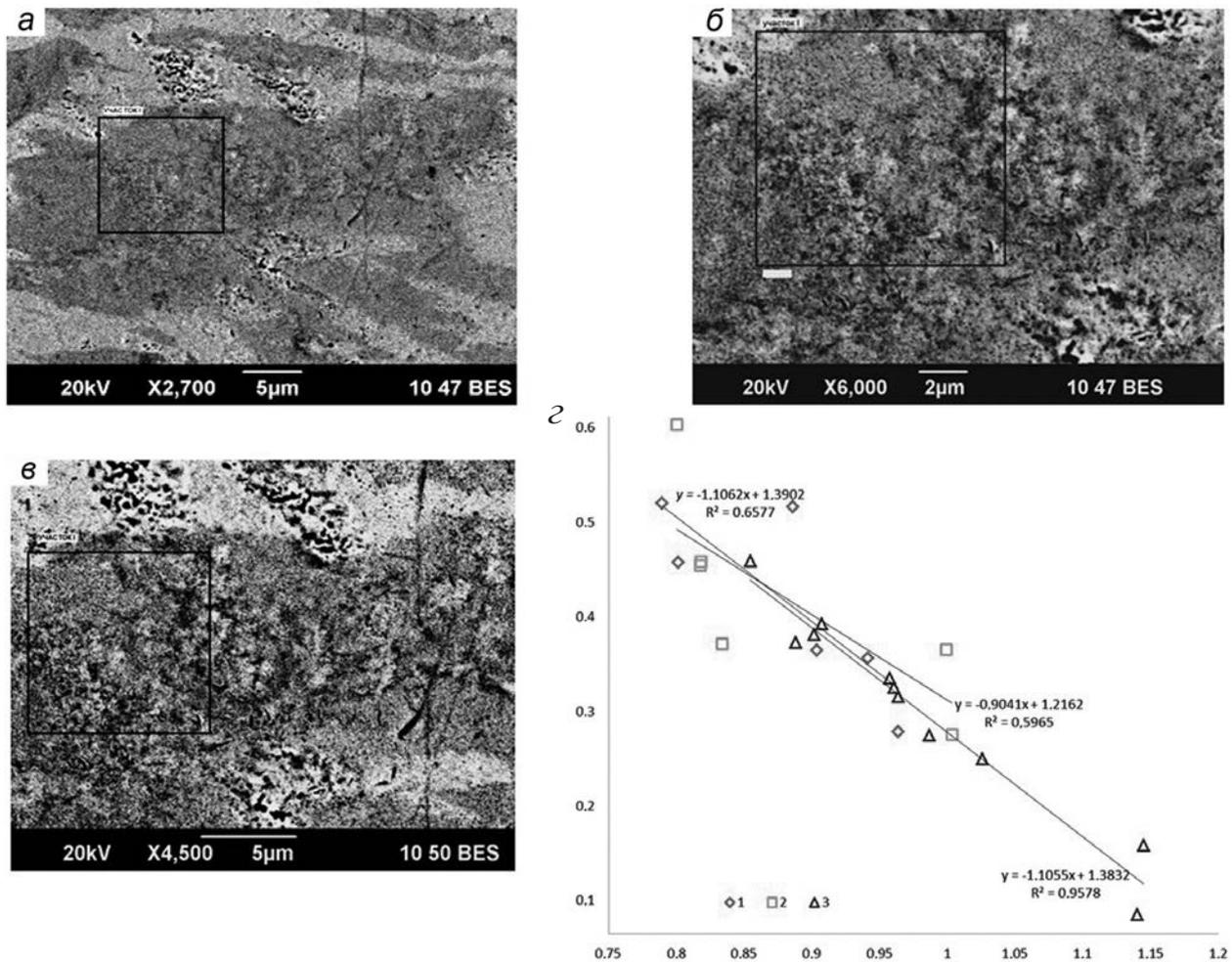


Рис. 3. Реликты регулярных структур распада твердого раствора, наблюдаемые в выделении медистого акантита с участком I в виде «теневого структур» при различном увеличении (а, б, в). График парной корреляции акантита и маккинстриита (z) – анализируются суммы атомных количеств Ag, Cu и S акантита и маккинстриита, рассчитанные для трех зерен медистого акантита в структурах распада твердого раствора, всего 23 определения (1 – участок I, 2 – участок II, 3 – месторождение Теплое)

Fig. 3. Relics of regular solid solution decomposition structures observed in the copper acanthite isolation with spot I in the shape of “shadow structures” at different magnifications (a, b, v). Graph of the pair correlation of acanthite and mckinstriyte (z) – sum of the atomic amounts of Ag, Cu and S of acanthite and mckinstriite calculated for three grains of copper acanthite in solid solution decomposition structures is analyzed, with a total of 23 definitions (1– spot I, 2 – spot II, 3 – Teploye deposit)

зять предположение о близости природы неоднородности внутреннего строения обоих выделений медистого акантита и продолжить дальнейшую работу на зерне участка I.

В то же время, судя по локализации на диаграмме, между анализами, полученными сфокусированным и расфокусированным зондом, также отсутствуют какие-либо отличия, что позволяет использовать их совместно при статистической обработке.

Таким образом, для дальнейшего изучения были отобраны 23 электронно-зондовых анализа. Участок I сфотографирован в обратнорассеянных электронах (BSE) (рис. 3, а-в) с максимально возможным разрешением в лаборатории кафедры физической химии химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова. На снимках исследуемого зерна отчетливо проявлена неоднородность внутреннего строения «медистого акантита», в которой практически полностью отсутствуют четкие фазовые границы и регулярные структуры распада твердого раствора. Лишь местами угадываются реликты выделений оторочки акантита, напоминающие так называемые теневые структуры, происхождение которых будет рассмотрено при обсуждении результатов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В монографии А. Г. Булаха и др. (2014) показано, что фазовый состав минеральных смесей может быть определен лишь на основе выявления особенностей физико-химической (термодинамической) обстановки и связанных с ней кристаллохимических факторов в процессе минералообразования.

Возможность вхождения меди в кристаллическую решетку акантита активно дискутировалась в середине XX в. Результаты многочисленных экспериментальных работ по исследованию различных сечений системы Ag – Cu – S и, в частности, Ag₂S – Cu₂S в «сухих» и гидротермальных условиях свидетельствуют о весьма ограниченном вхождении меди в структуру Ag₂S, как и серебра в структуру «халькозина», – от 0 до ≈ 1 мас. % (Skinner, 1966). Пауль Рамдор, обоб-

щив результаты минераграфических исследований разнообразных природных ассоциаций акантита, пришел к выводу, что «химический состав минерала – Ag₂S, повышенные содержания меди не входят в кристаллическую структуру (см. «ялпаит», «штрмейерит»)» (Ramdor, 1960. S. 459).

С позиций кристаллохимии замещение серебра медью в структуре акантита (как и в халькозине – меди серебром) также маловероятно вследствие слишком большой разницы размеров ионов этих металлов – 0.76 Å (Cu) и 1.15 Å (Ag). Эмпирически В. М. Гольдшмидт (1933) установил, что изоморфные смеси образуются, если разница в размерах ионов не превышает 15 % (в данном случае она составляет 39.79 %). Для уточнения фазового состава «медистого акантита» при определении его миналов анализы были пересчитаны на три возможные пары минералов: акантит – ялпаит, акантит – маккинстриит и акантит – штрмейерит. При этом во всех вариантах предполагалось отсутствие меди в акантите.

При обработке полученных результатов весьма эффективными оказались методы математической статистики, на основе которых интерпретируются переменные соотношения меди и серебра в «медистом акантите» (табл. 2). Для подтверждения достоверности полученных результатов использованы методы корреляционно-регрессионного анализа, исходными величинами для которого послужили суммы атомных количеств (Ag + Cu + S) в акантите, ялпаите, маккинстриите и штрмейерите. На представленных графиках коэффициентов парной корреляции (R²) атомных количеств акантита и Ag-Cu сульфидов на участках I и II при использовании зонда переменной фокусировки во всех случаях наблюдается только обратная корреляция. Изменяются лишь количественные соотношения элементов (см. рис. 3, г). Из итогов регрессионного анализа следует отметить достаточно высокое значение коэффициента детерминации (R² = 0.84).

Таким образом, опираясь на достаточно высокие значения коэффициентов парной корреляции

Таблица 2. Сульфиды Ag – Cu в сечении системы Ag₂S – Cu₂S

Table 2. Ag – Cu sulfides in the cross section of the Ag₂S – Cu₂S system

Минерал	Теоретическая формула	Сингония при T °C ниже точки инверсии	Теоретический состав, мас. %		
			Ag	Cu	S
Акантит	Ag ₂ S	Моноклинная < 105°	87.06	0.00	12.94
Ялпаит	Ag ₃ CuS ₂	Тетрагональная < 112°	77.20	15.10	7.70
Маккинстриит	(Ag _{1.2} · Cu _{0.8}) ₂ S*	Ромбическая < 130°	60.00	25.10	15.00
Штрмейерит	AgCuS	Ромбическая < 78°	53.05	31.19	15.76
		Ромбическая < 103°	0.00	79.86	20.14
Халькозин	Cu ₂ S	Неупорядоченный, гексагональная 103–470°			

накоплен громадный объем экспериментальных данных, отличающихся разнообразием изученных объектов и методов исследований. Полученные результаты в той или иной мере использованы при построении теоретических обобщений, в частности, для спиnodального типа распада (Cahn, 1968). Тем не менее предложенная автором теория не является строгой с позиций кристаллохимии, поскольку не учитывает дополнительных напряжений в кристаллической решетке, возникающих при падении температуры. В особенности это относится к минералам, представленным α - и β -модификациями, когда изменяются линейные и угловые параметры их структур при понижении симметрии вследствие фазовых переходов (Christie, 1968; Хисина, Урусов, 1972). К явлениям того же порядка, вероятно, следует относить процесс обращения кристаллической структуры титаномагнетитов, происходивший при нагревании образцов в палеомагнитном анализе (Мельников, Хисина, 1976; Smith, 1980). Суммарный эффект от перечисленного выше может сопровождаться нарушением одного из основных условий протекания спиnodального распада – когерентности выделяющихся фаз. Наконец, теория рассматривает распад в бинарных системах с изовалентным изоморфизмом и, вероятно, только качественно применима к системам, в которых осуществляется гетеровалентный изоморфизм (Хисина, Урусов, 1972).

По мнению В. П. Скрипова и А. В. Скрипова (1979), спиnodальный распад проявляется при фазовых переходах критического типа. При приближении к критической точке двухфазного равновесия сближаются границы бинодального и спиnodального распада, возникают благоприятные предпосылки для достижения лабильных состояний с использованием околкритического перехода через бинодаль и спиnodаль (Скрипов, Скрипов, 1979). Вещество, оказавшись в лабильном состоянии, приобретает особую зернисто-ячеистую структуру без фазовых границ. Не исключено, что именно в этой зоне регулярные структуры твердого раствора сменяются упомянутыми хаотичными образованиями (см. рис. 3, а-в), фиксируя переход системы в зону термодинамической нестабильности. Тем не менее, несмотря на большое сходство физико-химических условий и морфологических особенностей образовавшихся акантит-маккинстриит-ялпаитовых агрегатов со спиnodальным распадом, невозможно однозначно утверждать, что в том и другом случае был использован один и тот же механизм объемной восходящей диффузии. Завершая на этом этапе наше исследование, мы присоединяемся к мнению В. П. и А. В. Скриповых, что «...развитое разными авторами теоретическое описание спиnodального распада только качественно передает характер явления, нужны новые экспериментальные факты, относящиеся к релаксационным фазовым перехо-

дам с участием термодинамически неустойчивых состояний» (Скрипов, Скрипов, 1979. С. 229).

Упомянутые выше замечания кристаллохимиков, несомненно, должны учитываться при разработке теоретических основ спиnodального распада (Урусов, 1977).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Следует признать, что при обсуждении полученных результатов доказать существование в образце маккинстриит-ялпаитовой смеси и, следовательно, отсутствие медистого акантита оказалось легче, чем определить условия и механизм ее формирования.

В настоящее время общепризнанным является то, что природные минералого-петрологические системы отличаются от экспериментальных наличием ряда факторов, затрудняющих теоретическое описание такого сложного явления, как спиnodальный распад. По нашему мнению, в данном случае следует учитывать влияние на процесс минералообразования температурной инверсии, связанной с наложением Cu-порфинового этапа на Au-Ag оруденение раннего этапа, сопровождавшегося дестабилизацией физико-химической обстановки, частичным переотложением руд раннего этапа и формированием нового – серебро-акантитового типа руд в ассоциации с Cu-Ag-сульфидами. Появление в ассоциации с акантитом маккинстриита, возможно, свидетельствует о реакционном генезисе последнего.

В частности, образовавшиеся ранее ялпаит-маккинстриитовые структуры распада твердого раствора частично подверглись мобилизации остаточными растворами и переотложены в виде аморфноподобных образований, лишенных фазовых границ. По своим морфоструктурным особенностям они ничем не напоминают структуры распада твердого раствора. Возможно, что переход системы в метастабильное состояние связан с понижением температуры ниже точки инверсии и последующей структурной перестройкой ее составляющих. Выше было отмечено наличие в зернах акантита реликтов регулярных структур распада твердого раствора, которые продолжают в маккинстриит-акантитовом агрегате в виде фрагментов «теневых» структур.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность научному сотруднику И. М. Куликовой (ИМГРЭ), Н. Р. Хисиной (ГЕОХИ) а также сотрудникам ряда факультетов МГУ, оказавшим реальную помощь в осуществлении настоящей работы, – В. Н. Соколову (геологический факультет), С. В. Савилову (химический факультет), М. А. Тимофееву (НИИ-ЯФ МГУ). Не менее ценными были для авторов замечания, высказанные В. В. Бакакиным (Новосибирск) при обсуждении статьи, полезные советы

коллег при обсуждении статьи на кафедре минералогии геологического факультета МГУ и неоплаченная помощь Н. Н. Кривицкой и Д. А. Ханина (геологический факультет) при оформлении работы.

ЛИТЕРАТУРА

Булах А. Г., Золотарев А. А., Кривовичев В. Г. Структура, изоморфизм, формулы, классификация минералов. Санкт-Петербург : Изд-во СПбГУ, 2014. 132 с.

Годовиков А. А., Ненашева С. Н. Структурно-химическая классификация минералов. Москва : Экост, 2007. 296 с.

Гольдшмидт В. М. Основные идеи геохимии. Вып. 1. Работы по геохимии и кристаллохимии В. М. Гольдшмидта 1911–1930 гг. / под ред. акад. А. Е. Фермана. Ленинград : Госхимтехиздат, Ленингр. отд-ние, 1933. 276 с.

Киркинский В. А. Соотношение геометрического и энергетического факторов при изоморфизме // Материалы по генетической и экспериментальной минералогии. Новосибирск : Наука, 1972. Т. 7. С. 150.

Мельников Б. Н., Хусина Н. Р. Спинодальный распад и связанное с ним частичное самообращение намагниченности в титаномагнетите из рифтовых зон Африки // Физика Земли. 1976. № 10. С. 84–92.

Савва Н. Е., Волков А. В., Прокофьев В. Ю., Колова Е. Е., Мурашов К. Ю. Эпитермальное Au-Ag месторождение Приморское (Северо-Восток России): геологическое строение, минералогическо-геохимические особенности и условия рудообразования // Геология рудных месторождений. 2019. Т. 61, № 1. С. 52–74.

Савва Н. Е., Пляшкевич А. А., Петров С. Ф. Пояснительная записка к топоминералогической карте серебра Северо-Востока России масштаба 1:5 000 000. Магадан : СВКНИИ ДВО РАН, 1998. 132 с.

Савва Н. Е., Рожков П. Ю., Бирюков А. А., Колова Е. Е. Отражение региональной металлогении в минералогическо-геохимической специализации Au-Ag руд месторождения Теплое (Магаданская область) // Материалы докладов Всерос. конф. «Рудообразующие процессы: от генетических концепций к прогнозу и открытию новых рудных провинций и месторождений», посвящ. 100-летию академика Н. А. Шило. Москва : ИГЕМ РАН, 2013. С. 103.

Савва Н. Е., Сидоров А. А., Волков А. В. Cu-Ag-сульфиды – индикаторы допорфировых эпитермальных

Au-Ag месторождений Северо-Востока России // Доклады РАН. 2016. Т. 469, № 5. С. 452–456.

Скрипов В. П., Скрипов А. В. Спинодальный распад (Фазовый переход с участием неустойчивых состояний) // Успехи физических наук. 1979. Т. 128, № 6. С. 193–231.

Соболев В. С., Соболева А. С. Физико-химическая трактовка изоморфизма // Науч. зап. Львовского ун-та. Сер. хим. 1948. № 9. Вып. 1. С. 5–7.

Стружков С. Ф., Константинов М. М. Металлогения золота и серебра Охотско-Чукотского вулканогенного пояса. Москва : Науч. мир, 2005. 320 с.

Урусов В. С. Энергетическая кристаллохимия. Москва : Наука, 1975. 208 с.

Урусов В. С. Теория изоморфной смесимости. Москва : Наука, 1977. 251 с.

Ферман А. Е. Геохимия : в 3-х т. Ленинград : ОНТИ–Химтеорет, 1937. Т. 3. 503 с.

Хусина Н. Р., Урусов В. С. О спинодальном механизме распада изоморфных смесей минералов // Геохимия. 1972. № 7. С. 775–784.

Ярошевский А. А. Термодинамическая интерпретация основных понятий изоморфизма // Проблема изоморфных замещений атомов в кристаллах. Москва : Наука, 1971. С. 48–61.

Cahn J. W. Spinodal decomposition // Transactions of the Metallurgical Society of AIME. 1968. Vol. 242. P. 166–180.

Christie H. J. Spinodal precipitation in silicates. Introductory application to exsolution in feldspar // Lithos. 1968. Vol. 1, No. 2. P. 187–192.

Gibbs J. W. The Collected Works v.1. Elementary Principles in Statistical Mechanics // Yale Univ. Press (New Haven Connecticut). 1948. P. 1038–1043.

Jorge E., Ricardo C., Heinz-Jürgen B. Preliminary mineralogy and ore petrology of the intermediate-sulfidation Pallancata deposit, Ayacucho, Peru // The Canadian Mineralogist. 2013. Vol. 51. P. 67–91. DOI : 10.3749/canmin.51.1.6

Ramdor P. Die Erzminerale und ihre Verwachsungen. Berlin : Akademie-Verlag, 1960. 1123 s.

Skinner B. J. The system Cu-Ag-S // Economic Geology. 1966. Vol. 61. P. 1–26.

Skinner B. J., Jambor J. L., Ross M. Mckinstryite, a new copper-silver sulfide // Economic Geology. 1966. Vol. 61. P. 1383–1389.

Smith P. P. K. Spinodal decomposition in a titanomagnetite // American Mineralogist. 1980. Vol. 65. P. 1038–1043.

Поступила в редакцию 30.01.2021 г.

Поступила после доработки 12.04.2021 г.

FEATURES OF DECOMPOSITION STRUCTURES OF SOLID SOLUTION FOR THE Cu-Ag SULFIDES AT THE TEPLOYE DEPOSIT (North-East Russia)

I. A. Bryzgalov¹, N. E. Savva², O. V. Kononov¹, A. V. Volkov³

¹Lomonosov Moscow State University, Moscow

²North-East Interdisciplinary Scientific Research Institute n. a. N. A. Shilo, FEB RAS, Magadan

³Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry RAS, Moscow

The authors consider features of the triple structure of Ag-Cu-S solid solution decomposition resulted from redistribution of matter in the ores of the epithermal Au-Ag Teploye deposit due to the spatial combination of volcanogenic Au-Ag mineralization, with relatively later copper porphyry.

The discovery of the mckinstryite, copper-silver sulfide, permits to consider the occurrence of copper in acanthite a non-structural impurity element, while the term “cupreous acanthite” appears insufficiently substantiated. It has been suggested that the mckinstryite-jalpaite (+ acanthite) structure was formed not by the decomposition of a solid solution or the crystallization of a normal hydrothermal solution, but but in the course of solidification of the sluggish, viscous, colloid-like substance in a metastable environment under low-temperature conditions, and was accompanied by structural rearrangement of its mineral constituents.

Keywords: North-East Russia, epithermal Teploye deposit, structure of solid solution decomposition, cupreous acanthite, binodal, spinodal, nucleation, volume diffusion, colloid.

REFERENCES

- Bulakh, A. G., Zolotaryov, A. A., Krivovichev, V. G., 2014. Structure, Isomorphism, Formulas, Classification of Minerals. St. Petersburg, SPSU [In Russian].
- Cahn, J. W., 1968. Spinodal Decomposition, *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*. 242, 166–180.
- Christie, H. J., 1968. Spinodal Precipitation in Silicates. Introductory Application to Exsolution in Feldspar, *Lithos*. 1 (2), 187–192.
- Fersman, A. E., 1937. Geochemistry. Vol. 3. Leningrad, ONTI, Himteoret [In Russian].
- Gibbs, J. W., 1948. Collected Works, Vol. 1. Elementary Principles in Statistical Mechanics. *Yale Univ. Press (New Haven Connecticut)*. 1038–1043.
- Godovikov, A. A., Nenasheva, S. N., 2007. Structural and Chemical Classification of Minerals. Moscow, Ecost [In Russian].
- Goldschmidt, V. M., 1933. Basic Ideas of Geochemistry. Iss. 1. Works on Geochemistry and Crystal Chemistry by V. M. Goldschmidt 1911–1930, Ed. Academician A. E. Fersman. Leningrad, Goskhimtekhnizdat [In Russian].
- Jorge, E., Ricardo, C., Heinz-Jürgen, B., 2013. Preliminary Mineralogy and Ore Petrology of the Intermediate-Sulfidation Pallancata Deposit, Ayacucho, Peru, *The Canadian Mineralogist*. 51, 67–91. DOI : 10.3749/canmin.51.1.6
- Khisina, N. R., Urusov, V. S., 1972. On the Spinodal Mechanism Isomorphic Mineral Mixture Decomposition, *Geochemistry International*. 7, 775–784 [In Russian].
- Kirkinsky, V. A., 1972. Ratio of Geometric and Energy Factors in Isomorphism, *Materials on Genetic and Experimental Mineralogy*. Novosibirsk, Nauka. 7, 150 [In Russian].
- Melnikov, B. N., Khisina, N. R., 1976. Spinodal Decomposition and Associated Partial Self-Rotation of Magnetization in Titanomagnetite from Africa’s Rift Zones, *Izvestiya. Physics of the Solid Earth*. 10, 84–92 [In Russian].
- Ramdor, P., 1960. Die Erzminerale und Ihre Verwachsungen. Berlin, Akademie-Verlag.
- Savva, N. E., Plyashkevich, A. A., Petrov, S. F., 1998. Explanatory Note to the Topomineralogical Map of Silver in the North-East of Russia, Scale of 1: 5 000 000. Magadan, NEISRI FEB RAS [In Russian].
- Savva, N. E., Rozhkov, P. Yu., Biryukov, A. A., Kolova, E. E., 2013. Reflection of Regional Metallogeny in the Mineralogical and Geochemical Specialization of Au-Ad Ores of the Tyoploye Deposit (Magadan Oblast), *Materials of All-Russia Conference “Ore-Forming Processes: from Genetic Concepts to the Prediction and Discovery of New Ore Provinces and Fields”, Dedicated to the 100th Anniversary of Academician N. A. Shilo*. Moscow, IGEM RAS. 103 [In Russian].
- Savva, N. E., Sidorov, A. A., Volkov, A. V., 2016. Cu-Ag-Sulphides as Indicators of Preporphyry Epithermal Au-Ag Deposits in the North-East of Russia, *Doklady Akademiyi Nauk*. 469, 5, 452–456 [In Russian].
- Savva, N. E., Volkov, A. V., Prokofyev, V. Yu., Kolova, E. E., Murashov, K. Yu., 2019. Epithermal Ag-Au Primorskoye Deposit (North-East of Russia): Geological Structure, Mineralogical and Geochemical Features, and Conditions of Ore Formation, *Geology of Ore Deposits*. 61 (1), 52–74 [In Russian].
- Skinner, B. J., 1966. The System Cu-Ag-S, *Economic Geology*. 61, 1–26.
- Skinner, B. J., Jambor, J. L., Ross, M., 1966. Mckinstryite, a New Copper-Silver Sulfide, *Economic Geology*. 61, 1383–1389.
- Skripov, V. P., Skripov, A. V., 1979. Spinodal Decomposition (Phase Transition Involving Unstable States), *Physics-Uspekhi (Advances in Physical Sciences)*. 128, 6, 193–231 [In Russian].
- Smith, P. P. K., 1980. Spinodal Decomposition in a Titanomagnetite, *American Mineralogist*. 65, 1038–1043.
- Sobolev, V. S., Soboleva, A. S., 1948. Physico-Chemical Interpretation of Isomorphism, *Nauchniye Zapiski Lvovskogo Universiteta. Seriya Khimicheskaya*. 9, 1, 5–7 [In Russian].
- Struzhkov, S. F., Konstantinov, M. M., 2005. Metallogeny of Gold and Silver of the Okhotsk-Chukotka Volcanic Belt. Moscow, Scientific World [In Russian].
- Urusov, V. S., 1975. Energetic Stereochemistry. Moscow, Nauka [In Russian].
- Urusov, V. S., 1977. Theory of Isomorphic Miscibility. Moscow, Nauka [In Russian].
- Yaroshevsky, A. A., 1971. Thermodynamic Interpretation of the Basic Concepts of Isomorphism, *Problem of Isomorphic Substitutions of Atoms in Crystals*. Moscow, Nauka. 48–61 [In Russian].