В.В. Мурзин¹, Д.А. Варламов², Е.С. Карасева¹, А.Ю. Кисин¹ ¹ – Институт геологии и геохимии им. акад. А.Н. Заварицкого УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия murzin@igg.uran.ru ² – Институт экспериментальной минералогии РАН, г. Черноголовка, Россия

Минералогия рудных «желваков» Полдневского месторождения демантоида на Среднем Урале

V.V. Murzin¹, D.A. Varlamov², E.S. Karaseva¹, A.Y. Kissin¹ ¹ – Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry UB RAS, Yekaterinburg, Russia ² – Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka, Russia

Mineralogy of ore nodules of the Poldnevskoe demantoid deposit in Central Urals

Abstract. Polymineral round aggregates ("nodules") composed of native and sulfide minerals of Cu, Ni, Fe, Ag and other elements from vein magnetite-calcite-chrysotile rocks with jewelry demantoid in the Korkodin ultramafic massif are described. The nodules are composed of native copper, heazlewoodite, pentlandite, cuprite, and other native sulfide minerals. Spheroidal morphology is their common feature. Specific symplectites of mercuric silver and nickel copper in heazlewoodite, as well as awaruite in Co-pentlandite, are found in heazlewoodite-pentlandite nodules. Similar assemblage of ore minerals in host serpentinite veins (native copper, mercuric silver, heazlewoodite, pentlandite, awaruite) and nodules from veins indicates their genetic link and relation of demantoid mineralization to serpentinization. The heazlewoodite-pentlandite nodules formed at temperatures below 380 °C under reducing conditions at very low sulfur and oxygen fugacity. In other nodule types, the reducing conditions of early parageneses were replaced by oxidative conditions in late parageneses, which is recorded by the replacement of native copper with cuprite. The features of morphology and structure of the nodules and the presence of symplectites of ore minerals are associated with specific conditions of decompression of a crustal-mantle mixture rising to the surface in the fault zone. The metals were sourced from deep high-temperature fluid interacting with mafic and ultramafic rocks under reducing conditions at a low water-rock ratio.

Объектом исследования стали полиминеральные агрегаты («желваки», «нодули»), сложенные самородными и сульфидными минералами Си, Ni, Fe и других элементов, нередко встречаемые при добыче ювелирного демантоида на Полдневском месторождении. Ранее подобные образования в месторождениях демантоида не описывались.

Полдневское месторождение демантоида приурочено к Коркодинскому офиолитовому гипербазитовому массиву, имеющему протяженность около 12 км при ширине до 2 км и вытянутому в ССЗ направлении согласно простиранию зоны Главного Уральского разлома. На месторождении вскрыто несколько крутопадающих линейных зон повышенной трещиноватости того же простирания, в которых локализованы жилы выполнения с околожильной серпентинизацией вмещающих дунитов и клинопироксенитов. Жилы сложены минералами серпентина (антигорит, клинохризотил, лизардит), кальцитом, магнетитом, гнездообразными скоплениями демантоида и другими минералами, в том числе изученными нами рудными желваками [Карасева и др., 2021].

Исследование морфологии, строения и минерального состава желваков, а также слагающих их минералов (СЭМ, РСМА) позволили получить новые данные о генезисе и физико-химических условиях образования как самих желваков, так и ассоциирующего с ними демантоида.

По особенностям строения и минерального состава желваков выделены шесть типов (табл.). Первые два типа имеют микроскопические размеры (до 1–2 мм), округлую или овальную форму и строение, характерное для жеод, т. е. с полостью в центральной части и радиальными микротрещинами, отходящими от полости к поверхности зерен. Остальные типы желваков более крупные (от 2–3 мм до первых сантиметров) и характеризуются разнообразием форм: от округлой до линзовидной (рис. 1).

Таблица

Типы желваков	Основные минералы	Акцессорные минералы	Ассоциации и парагенезисы минералов в желваке
I. Микрожеоды магнетита	Магнетит, карбонаты, самородная медь	Халькозин	Магнетит → халькозин + самородная медь → кальцит + Fe-Mg-карбонат
II. Микрожеоды брусита	Брусит, кальцит, самородная медь, куприт	Халькозин, Си- хизлевудит	Брусит \rightarrow кальцит + самородная медь + халькозин + медистый хизлевудит (Cu,Ni) ₃ S ₂ \rightarrow куприт
III. Желваки гематита с самородной медью и купритом	Кальцит, гематит, самородная медь	Халькозин, Си- Со-пентландит, (Cu-Fe-S) _{ss} , Hg- серебро	Гематит + кальцит + халькозин → самородная медь + Си-Со-пентландит + борнитовый твердый раствор (Си- Fe-S) + Нg-серебро → куприт → малахит (карбонаты меди)
IV. Желваки куприта с самородной медью	Куприт, самородная медь	Халькозин, медистое серебро	Самородная медь → куприт + халькозин (?) + медистое серебро→ гематит + тенорит → малахит, азурит, хризоколла
V. Желваки хизлевудита с Со- пентландитом и самородной медью	Хизлевудит, Со-пентландит, самородная медь	Ртутистое серебро, никелистая и золотистая медь	Хизлевудит I + кобальтпентландит I + самородная медь \rightarrow медистый хизлевудит II (Ni,Cu) ₃ S ₂ + пентландит II + куприт + ртутистое серебро + никелистая медь + золотистая медь \rightarrow малахит (карбонаты меди)
VI. Желваки хизлевудита и Со-пентландита с симплектитами	Хизлевудит, Со-пентландит, аваруит	Ртутистое серебро, никелистая медь, Си-хизлевудит	Хизлевудит +никелистая медь (симплектитовые врастания) + ртутистое серебро (симплектиты в хизлевудите) → кобальтпентландит + аваруит (симплектитовые вростки и каймы) + медистый аваруит (по никелистой меди) + серебро → кальцит и Cu-Ni карбонаты.

Типы «желваков» и их минералогия



Рис. 1. Морфология и строение желваков демантоида (а) и самородно-сульфидных (б) в серпентин-кальцитовой породе, и извлеченных из породы желваков III (в), IV (г), V (д) и VI (е) типов.

В хизлевудит-пентландитовых желваках VI типа обнаружены специфические симплектиты ртутистого серебра и никелистой меди в хизлевудите, а также аваруита в Со-пентландите (рис. 2).

Вмещающие минерализованные демантоидом жилы породы подверглись сначала петельчатой, затем антигоритовой серпентинизации и карбонатизации. С серпентинизацией связано появление в породе Со-содержащего пентландита, хизлевудита, а также самородных меди, серебра и аваруита, а в свободном микротрещинном пространстве – кальцита, укрупненного магнетита, сульфидов Сu и Ni и самородной меди. Совпадающий набор рудных минералов в серпентините и изученных сульфидно-самородных желваках из жильного материала свидетельствует об их генетической связи и сопряженности демантоидной минерализации с эволюционирующими процессами серпентинизации.

Согласно экспериментальным исследованиям в системе Co_9S_8 – Ni_9S_8 – Fe_9S_8 [Keneda et al., 1986], установлено, что кобальтпентландит отлагался при T < 380 °C. Оценены также граничные значения фугитивности кислорода (fO_2) при оксидизации меди: от 10^{-30} бар при 200 °C до 10^{-21} бар при 350 °C [Schwarzenbach et al., 2014] и фугитивности серы на основе реакций сульфидизации самородных и сульфидных минералов в желваках [Бартон, Скиннер, 1970].



Puc. 2. Симплектиты в желваках VI типа: а – зона тонкой симплектитовой графики двух составов: хизлевудит (Hzl)-никелистая медь (Cu – серое) и хизлевудит-ртутистое серебро (Ag – светлое); б – полиминеральный сросток серебра (Ag) с включениями в нем кристаллов никелистой меди (Cu), медистого аваруита (Awr) и карбоната (Cb), заключенный в Со-пентландит-аваруитовой симплектитовой массе (Pn-Awr).

Значения fS_2 фугитивности серы для температур образования желваков ниже 350 °C варьировали от 10^{-17} до 10^{-27} бар в поле между буферными реакциями сульфидизации меди и никеля.

В желваках VI типа восстановительные условия сохранялись в течение всего времени их формирования, в то время как при образовании желваков I–V типов восстановительные условия ранних парагенезисов сменялись более окислительными поздних ассоциаций, для которых характерно замещение самородной меди купритом.

Образование самородно-сульфидных агрегатов мы рассматриваем в рамках модели формирования Коркодинского массива и демантоидной минерализации в нем в процессе подъема корово-мантийной смеси во время позднепалеозойской Уральской коллизии [Кисин и др., 2020]. Формирование демантоидной минерализации при коллизионных процессах подтверждают и результаты прямого U-Pb (ЛА-ИСП-МС) датирования, определившие возраст демантоида 343 ± 4 млн лет в Коркодинском месторождении и 292 ± 1 млн лет в Полдневском [Sorokina et al., 2023].

Особенности морфологии и строения самородно-сульфидных желваков, а также присутствие в них симплектитовых срастаний связано со специфическими условиями, создающимися при декомпрессии. Источником Cu, Ni, Ag и Hg был глубинный высокотемпературный гидротермальный раствор, взаимодействующий с основными и ультраосновными породами в восстановительных условиях при низком значении отношения вода/порода.

Работа выполнена в рамках государственных заданий Института геологии и геохимии им. акад. А.Н. Заварицкого УрО РАН (№ 123011800011-2) и темы НИР Института экспериментальной минералогии РАН (FMUF-2022-0003).

Литература

Бартон П.Б., Скиннер Б.Дж. Устойчивость сульфидных минералов // Геохимия гидротермальных рудных месторождений. М.: Мир, 1970. С. 211–285.

Карасева Е.С., Кисин А.Ю., Мурзин В.В. Полдневское месторождение демантоида (Средний Урал): Геология и минералогия // Литосфера. 2021. № 5. С. 681–696.

Кисин А.Ю., Мурзин В.В., Карасева Е.С. и др. Проблемы структурного контроля демантоидной минерализации на Полдневском месторождении // Известия УГГУ. 2020. Вып. 2(58). С. 64–73.

Keneda H., Takenouchi S., Shol T. Stability of pentlandite in the Fe-Ni-Co-S system // Mineralium Deposita. 1986. Vol. 21. P. 169-180.

Schwarzenbach E.M., Gazel E., Caddick M.J. Hydrothermal processes in partially serpentinized peridotites from Costa Rica: evidence from native copper and complex sulfide assemblages // Contributions to Mineralogy and Petrology. 2014. Vol. 168. P. 1079.

Sorokina E.S., Albert R., Botcharnikov R.E. et al. Origin of Uralian andradite (var. demantoid): Constraints from in situ U-Pb LA-ICP-MS dating and trace element analysis // Lithos. 2023. Vol. 444–445. 1070.

Е.В. Кислов, В.Ф. Посохов Геологический институт им. Н.Л. Добрецова СО РАН, г. Улан-Удэ, Россия evg-kislov@ya.ru

Изотопный состав кислорода нефрита Витимской провинции

E.V. Kislov, V.F. Posokhov Dobretsov Geological Institute SB RAS, Ulan-Ude, Russia

Oxygen isotopic composition of nephrite of the Vitim province

Abstract. Nephrite of the dolomite type of the Vitim province has an extremely light O isotopic composition (δ^{18} O from -15.80 to -21.50 ‰), which can be explained by CO₂ release during decarbonization of dolomite.

Ранее была опубликована информация об аномально низких изотопных отношениях кислорода аподоломитового нефрита Витимской провинции по музейным образцам без точных привязок [Бурцева и др., 2015]. Эти данные резко отличаются от преимущественно положительных изотопных составов кислорода аподоломитового нефрита всех зарубежных месторождений [Gao et al., 2020; Zhang et al., 2023]. Нами изучен изотопный состав кислорода нефрита, контактовых и вмещающих пород Кавоктинского, Воймаканского и Нижне-Олломинского месторождений.

Кавоктинское – наиболее крупное месторождение аподоломитового нефрита России: на 01.01.2022 запасы по С₂ 346.81 т. В 2021 г. добыто 70.36 т или 28.58 % добычи нефрита России. На территории месторождения распространены граниты витимканского комплекса с ксеноблоками амфиболитов, метапесчаников, кристаллосланцев, доломитовых мраморов талалинской свиты верхнего протерозоя. Продуктивные кальцит-тремолитовые скарны с обособлениями нефрита развиты на контакте доломита и эпидот-тремолитового скарна по амфиболиту. Кавоктинское месторождение находится в центральной части Витимской провинции, Воймаканское – на западном фланге, а Нижне-Олломинское – на северном.

Изотопный состав кислорода нефрита измерен на газовом масс-спектрометре Finnigan MAT 253 в ЦКП «Геоспектр» (Геологический институт им. Н.Л. Добрецова СО РАН, г. Улан-Удэ, аналитик В.Ф. Посохов) с использованием двойной системы напуска в классическом варианте (стандарт – образец). Образцы для исследований подготовлены с использованием метода лазерного фторирования на опции «лазерная абляция с экстракцией кислорода из силикатов» в присутствии реагента BF₅ по методу [Sharp, 1990]. Расчеты проводились относительно рабочего стандарта О₂, калиброванного в шкале V-SMOW посредством регулярных