МИНЕРАЛОГИЯ ЖЕЛЕЗНЫХ И МАРГАНЦЕВЫХ РУД МЕСТОРОЖДЕНИЯ УШКАТЫН-III, ЦЕНТРАЛЬНЫЙ КАЗАХСТАН

© 2021 г. д. чл. А. И. Брусницын^{1, *}, Е. Н. Перова¹, д. чл. О. С. Верещагин¹, д. чл. С. Н. Бритвин^{2, **}, д. чл. Н. В. Платонова^{3, ***}, В. В. Шиловских^{4, ****}

¹Санкт-Петербургский государственный университет, кафедра минералогии, Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

²Санкт-Петербургский государственный университет, кафедра кристаллографии, пер. Декабристов, 16, Санкт-Петербург, 199155 Россия

³Санкт-Петербургский государственный университет, ресурсный центр "Рентгенодифракционные методы исследования", пер. Декабристов, 16, Санкт-Петербург, 199155 Россия

⁴Санкт-Петербургский государственный университет, ресурсный центр "Геомодель", ул. Ульяновская, 1, Санкт-Петербург, 198504 Россия

> *e-mail: a.brusnitsin@spbu.ru **e-mail: sergei.britvin@spbu.ru ***e-mail: natalia.platonova@spbu.ru ***e-mail: spbu.geomodel@gmail.com

Поступила в редакцию 19.11.2020 г. После доработки 02.12.2020 г. Принята к публикации 10.12.2020 г.

Месторождение Ушкатын-III в Центральном Казахстане относится к слабометаморфизованным гидротермально-осадочным рудным объектам атасуйского типа, для которых типична ассоциация стратиформных тел железо-марганцевых и полиметаллических руд (свинцово-цинковых и барит-свинцовых). На месторождении Ушкатын-III установлены железные, марганцевые и барит-свинцовые руды, залегающие в известняках позднедевонского возраста. Объектами исследования являлись руды железа и марганца. Железные руды сложены гематитом, кальцитом и кварцем. Среди марганцевых руд выделяются два минеральных типа: гаусманнитовые и браунитовые. Гаусманнитовые руды сложены гаусманнитом, родохрозитом, кальцитом, тефроитом, сонолитом, аллеганитом и фриделитом, браунитовые – браунитом, кальцитом, кварцем, альбитом, родонитом, фриделитом и родохрозитом. Минеральный состав руд сформировался в ходе преобразования при $T \approx 250 \,^{\circ}$ С и $P \approx 2$ кбар металлоносных отложений, исходно накапливавших железо и марганец в форме оксидов и гидроксидов Fe³⁺ и Mn³⁺/Mn⁴⁺. Характер протекания постседиментационных процессов контролировался содержанием в породах органического вещества. Браунитовые руды формировались в окислительных условиях, а гаусманнитовые — в восстановительных. Индикаторами низких температур метаморфизма являются гидратированные силикаты – кариопилит, фриделит, пеннантит, клинохлор, шамозит и парсеттенсит. В железных и марганцевых рудах установлено большое число акцессорных минералов. Среди них широко представлены минералы, содержащие B, F, S, V, Cu, Zn, As, Sr, Ag, Sb, Te, Ba, Hg, Pb, и редкоземельные элементы, в том числе и Mn–Zn, и Mn–Pb фазы – цинксодержащие гаусманнит и якобсит, гетеролит, кентролит и пиробелонит. Пространственно-возрастные взаимоотношения между минералами свидетельствуют о синхронном накоплении Fe, Mn, Zn, As, Ba, Pb и ряда других элементов в исходных металлоносных осадках и их последующем локальном перераспределении в процессе метаморфизма, приведшем к кристаллизации собственных фаз. Наличие минералов цветных металлов и бария роднит марганцевые руды с залегающими в непосредственной близости с ними барит-свинцовыми рудами. Вероятнее всего, оба этих типа руд формировались одновременно как продукты эволюции единой гидротермальной системы.

Ключевые слова: минералы железных и марганцевых руд, металлоносные отложения, метаморфизм, гидротермально-осадочные месторождения **DOI**: 10.31857/S0869605521010032

ВВЕДЕНИЕ

Месторождение Ушкатын-III находится в Центральном Казахстане в 300 км югозападнее г. Караганда, в 15 км к северо-востоку от пос. Жайрем. Оно относится к специфической группе объектов так называемого атасуйского типа, отличительной чертой которых является сочетание в пределах единой геологической структуры в осадочных породах близкого возраста и состава стратиформных залежей железных, марганцевых и полиметаллических (барит-свинцовых и/или свинцово-цинковых) руд (Щерба, 1964, 1967; Рожнов, 1967). На месторождении Ушкатын-III преобладают марганцевые и барит-свинцовые руды, железные руды встречаются в существенно меньшем количестве.

Месторождения, на которых сосуществуют минералы марганца и цветных металлов, встречаются редко. Самыми известными из них являются Брокен-Хилл (Австралия), Франклин, Стерлинг-Хилл (США) и Лонгбан (Швеция) – уникальные геологические памятники природы, в совокупности давшие миру более 170 новых минералов (Frondel, Baum 1974; Roy, 1981; Langban..., 1999; Пеков, 2001). Месторождение Ушкатын-III не столь знаменито, однако и оно заслуживает самого пристального внимания. Полноценная геологическая изученность, хорошая обнаженность рудных тел в карьере, разнообразный, специфический минеральный состав руд и слабый метаморфизм отложений делают его уникальным полигоном для исследования процессов рудогенеза в осадочных толщах. Кроме того, изучение руд позволяет оценить условия образования некоторых редких минералов марганца, свинца, цинка и других элементов.

Месторождение было открыто в 1962 г. Начиная с 1982 г. оно разрабатывалось сначала на марганцевые, а позднее, с 2015 г., – и на барит-свинцовые руды. Изучение месторождения активно проводилось в 1960–1980-х гг., и тогда же были сформулированы основные гипотезы о его генезисе (Щерба, 1964, 1967; Рожнов, 1967, 1982; Каюпова, 1974; Бузмаков и др., 1975; Митряева, 1979; Калинин, 1982, 1985; Калинин и др., 1984; Скрипченко, 1989; Варенцов и др., 1993). Пласты железных и марганцевых руд всеми исследователями отнесены к слабо метаморфизованным металлоносным отложениям гидротермально-осадочного генезиса. В то же время происхождение барит-свинцовых руд вызывает дискуссию. Гидротермальное, наложенное на осадочные породы, происхождение этих руд не вызывает сомнений, но спорными остаются возраст и геологическая обстановка развития гидротермальных процессов. Одни исследователи полагают, что барит-свинцовые руды формируются на стадии тектонических деформаций осадочных толщ, вмещающих залежи железных и марганцевых отложений (Каюпова, 1974; Митряева, 1979; Рожнов, 1982; Калинин, 1985), то есть барит-свинцовое оруденение является более поздним по отношению к железному и марганцевому. Другие авторы рассматривают все типы руд как сингенетичные, но образующиеся в разных частях морского бассейна: барит-свинцовые — внутри прибрежных рифогенных построек, а железные и марганцевые — на поверхности дна на некотором удалении от берега (Скрипченко, 1989).

Решение генетических вопросов требует в том числе и минералогических исследований. Такие работы были выполнены еще в первые годы освоения месторождения Ушкатын-III (Каюпова, 1974; Калинин, 1982, 1985; Калинин и др., 1984). Полученные тогда сведения во многом не утратили своего значения до сих пор. Однако сейчас очевидно, что они нуждаются в обновлении. В связи с этим в период 2016—2020 гг. нами проведено дополнительное изучение месторождения Ушкатын-III, в ходе которого была собрана и изучена современными аналитическими методами представительная коллекция всех типов руд и вмещающих пород. Это позволило уточнить минеральный состав руд, химический состав подавляющего большинства слагающих их минералов, а также оценить условия формирования различных минеральных ассоциаций и определить черты минералогического и, возможно, генетического родства между железомарганцевыми и барит-свинцовыми рудами. Настоящая работа посвящена железным и марганцевым рудам, для которых получено особенно много новых данных. Цель статьи — дать обзор существующей информации без детального описания отдельных редких минералов, которым будут посвящены специальные публикации.

ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ЗАЛЕГАНИЯ РУД

Месторождение Ушкатын-III входит в состав Атасуйского рудного района, объединяющего почти три десятка железных, марганцевых, барит-свинцовых и свинцовоцинковых месторождений и рудопроявлений. Все рудные объекты локализованы в пределах крупной рифтогенной структуры — Жаильминской мульды, образовавшейся в позднем девоне при деструкции эпикаледонского Центрально-Казахстанского континентального блока (Щерба, 1967; Веймарн, Милановский, 1990; Варенцов и др., 1993; Коробкин, Буслов, 2011). Месторождение Ушкатын-III расположено в северозападном борту палеорифта, и приурочено к Караой-Ушкатынской грабен-синклинали второго порядка (Каюпова, 1974; Бузмаков и др., 1975; Митряева, 1979; Рожнов, 1982). Эта синклиналь имеет субмеридиональную ориентировку, ее протяженность превышает 2 км при ширине от 100 до 500 м и глубине от 800 до 1000 м, углы падения пород на крыльях складки достигают 70° — 90° . Рудоносными являются карбонатные отложения верхнего девона (D₃fm), которые на восточном и западном крыльях синклинали представлены разными породами, вмещающими разное оруденение (рис. 1).

Восточное крыло складки образовано рифовыми органогенно-водорослевыми известняками, оконтуренными продуктами их разрушения — известковыми алевролитами, песчаниками и седиментогенными брекчиями. В рифовых известняках локализовано барит-свинцовое оруденение. Рудные тела имеют линзовидную форму, со сложной морфологией внешних границ. Протяженность рудных залежей составляет более 500 м, мощность варьирует от 3 до 40 м, по падению они прослежены до глубины 600 м. Внутри рудных тел барит-свинцовая минерализация имеет неравномерное гнездовидное, прожилково-вкрапленное распределение, явно вторичное по отношению к вмещающим известнякам. В западном направлении, а также вверх по разрезу рифогенные известняки и сопровождающие их алевролиты, песчаники и брекчии вытесняются слоистыми органогенно-детритовыми известняками серого и красного цветов, содержащими пласты железных и марганцевых руд. К оси синклинали рифогенные известняки и, соответственно, барит-свинцовые руды исчезают полностью, а далее замок складки и ее западное крыло нацело сложены железо- и марганценосными карбонатными породами.

Железо- и марганценосная пачка западного крыла складки имеют хорошо выраженную цикличную (флишоидную) структуру с ритмичным чередованием серых безрудных известняков и пород красного цвета, несущих оруденение (Каюпова, 1974; Бузмаков и др. 1975; Рожнов, 1982: Брусницын и др., 2020). Пласты серых известняков имеют простое однотипное строение. В то же время рудные залежи характеризуются неравномерным, изменяющимся как по простиранию, так и по разрезу распределением пластов и линз красных известняков, гематит-кальцитовых пород, железных и марганцевых руд. Пласты железных и марганцевых руд четко индивидуализированы: даже участвуя в строении единых залежей, они практически всегда разделены слоями





1 – рыхлые отложения, пески, глины, суглинки (KZ), 2 – известняки серые волнисто-, узловато-слоистые (C₁t), 3 – известняки серые и красные органогенно-детритовые тонкослоистые (D₃fm₂), 4 – седиментогенные известняковые брекчии с алевро-пеллитовым цементом вишнево-серые и серо-зеленые (D₃fm₂), 5 – рифовые органогенно-водорослевые известняки буро-красные с прожилково-вкрапленным барит-свинцовым обруденением, 6 – железные руды, 7 – марганцевые руды, 8 – известняки с тонкими прослоями марганцевых руд, 9 – алевролиты и песчаники вишневые (D₃fr), 10 – разрывные нарушения, 11 – нижняя граница зоны окисления, 12 – профиль карьера (2010 г.), 13 – проекции буровых скважин.

Fig. 1. Geological cross-section of the Ushkatyn-III deposit (according to JSC "Zhairem GOK", 2011, with simplifications).

I – loose sediments: sands, clays, clayey soil (KZ), 2 – grey layered limestones (C₁t), 3 – grey and red thin-layered limestones (D₃fm₂), 4 – cherry-colored and grayish-green sedimentary limestone breccias with aleuro-pelitic cement (D₃fm₂), 5 – brown-red reef-type limestones with veinlet-disseminated barite-leed mineralization, 6 – iron ores, 7 – manganese ores, 8 – limestones with thin interbedding of manganese ores, 9 – cherry-colored alleurolites and sandstones (D₃fr), 10 – faults, 11 – lower boundary of the oxidation zone, 12 – profile of the open-pit mine (in 2010), 13 – projections of drill-holes.

гематит-кальцитовых пород и красных известняков. Промежуточные по составу (железо-марганцевые) руды на месторождении встречаются очень редко. В разных сечениях продуктивной пачки в ее составе насчитывается от 5 до 14 рудоносных залежей. Мощность пластов серых известняков составляет от 1 до 30 м (в среднем 5 м), рудных залежей — от 0.5 до 14 м (в среднем 4 м). При этом толщина пластов собственно марганцевых руд изменяется от 0.3 до 8 м (в среднем 2 м), железных — не превышает 1 м. Общая мощность рудоносной пачки варьирует от 50 до 200 м; пачка прослеживается на расстоянии более 2.5 км, а по падению — до глубины 800–1200 м.

В центральной части разреза марганценосной пачки установлены два согласных тела щелочных базальтов, преобразованных в ходе низкоградного метаморфизма в мусковит-кварц-кальцит-хлорит-альбитовые породы. Размеры наиболее крупного из них составляют 5—10 м по мощности, более чем 1.2 км по простиранию и 400 м по падению. Поверхность базальтов с размывом перекрывается красноцветными гематиткальцитовыми породами, а местами и непосредственно марганцевыми рудами. В последнем случае на контакте базальтов и руд образуются специфические фриделиткальцит-шамозитовые породы, сложенные минералами совместно метабазальтов и марганцевых руд.

На месторождении развита мезо-кайнозойская кора выветривания линейно-площадного типа. Ее средняя мощность составляет от 30 до 40 м, а в зонах тектонических нарушений достигает 100—120 м. Образующиеся в зоне окисления барит-свинцовых залежей церусситовые руды представляют экономический интерес и разрабатываются.

МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ РУД

В строении рудных залежей принимают участие три группы минеральных ассоциаций, различающихся по составу, характеру локализации и условиям образования: 1) ассоциации основного объема пород, образовавшиеся в ходе захоронения и регионального метаморфизма металлоносных отложений; 2) ассоциации секущих секреционных и метасоматических прожилков; 3) ассоциации приповерхностных гипергенных минералов.

Состав пород основного объема рудных залежей. Руды и вмещающие их породы характеризуются микрозернистым строением (средний размер зерен минералов 10–30 мкм в поперечнике) и типичными для слабометаморфизованных отложений текстурами – слоистыми, волнисто-слоистыми, линзовидно-полосчатыми, реже однородными массивными; и структурами – пелитовыми, мозаичными, мозаично-чешуйчатыми, спутанно-чешуйчатыми, комковато-колломорфными, сферолитовыми, реликтовоорганогенными и т.п. В составе рудоносных отложений установлены 77 минералов (табл. 1), 45 из которых впервые диагностированы на месторождении в ходе наших исследований, в том числе один – гаспарит-(La) – представляет собой новый минеральный вид (Vereshchagin et al., 2019). Только 12 минералов являются главными: каждый из них слагает не менее 5 об. % хотя бы в одной из разновидностей пород, остальные относятся к второстепенным и акцессорным фазам. В распределении минералов установлены следующие закономерности (табл. 2).

Железные руды имеют очень простой состав. Они практически нацело сложены кальцитом и гематитом, причем последний либо преобладает, либо оба минерала присутствуют в сопоставимых количествах. Второстепенным минералом руд является кварц, акцессорными — альбит, мусковит, барит, апатит, свабит, пирит и галенит. С увеличением содержания кальцита и уменьшения — гематита железные руды быстро (в интервале нескольких сантиметров) переходят в гематит-кальцитовые породы, а те, в свою очередь, — в красные известняки.

В отличие от железных руд, гематит-кальцитовые породы обладают более вариативным химическим составом и соответственно большим разнообразием второстепенных и акцессорных минералов (рис. 2). Среди них наиболее характерны кварц, кариопилит, мусковит, парсеттенсит, калиевый полевой шпат, альбит и родохрозит. В приконтактовых с марганцевыми рудами зонах к ним добавляются андрадит, эгирин, родонит, натронамбулит и браунит. В качестве типичных акцессорных фаз отметим пирофанит, циркон, кентролит, тальк, сапонит, апатит и барит.

					Ι	Iopc	ды	
№	Минерал	Формула	Методы	Гм	Гм— Кл	Гу	Бр	Фр— Кл—Шм
1	Акантит*	Ag ₂ S	2				х	
2	Галенит	PbS	1, 2	х		х	х	х
3	Клаусталит*	PbSe	2			х		
4	Алтаит*	РЬТе	2			x		
5	Сфалерит	ZnS	1, 2					х
6	Киноварь*	HgS	2			х	х	
7	Стибнит*	Sb_2S_3	2			x		
8	Халькопирит*	CuFeS ₂	1, 2					х
9	Пирит	FeS ₂	1, 2					х
10	Кварц	SiO ₂	1, 2, 3	•	•		-	
11	Рутил*	TiO ₂	2		х		х	
12	Бадделеит*	ZrO ₂	2			х		
13	Церианит-(Се)*	CeO ₂	2			х	х	х
14	Торианит*	ThO ₂	2			х		
15	Гематит	Fe ₂ O ₃	1, 2, 3	-	-	•	•	•
16	Биксбиит**	Mn_2O_3	1, 3			х	х	
17	Пирофанит*	MnTiO ₃	2		х	х		х
18	Гаусманнит	MnMn ₂ O ₄	1, 2, 3		х	-	х	
19	Магнетит	FeFe ₂ O ₄	1, 2					х
20	Якобсит	MnFe ₂ O ₄	1, 2, 3			•		
21	Гетеролит*	$ZnMn_2O_4$	2				х	
22	Оксикальциоро- меит*	Ca ₂ Sb ₂ O ₆ O	2			х		
23	Браунит	MnMn ₆ (SiO ₄)O ₈	1, 2, 3		х	х	-	
24	Циркон*	Zr(SiO ₄)	2		х	х	х	
25	Тефроит	$Mn_2(SiO_4)$	1, 2, 3		х			
26	Сонолит*	$Mn_9(SiO_4)_4(OH)_2$	1, 2, 3					
27	Аллеганит*	$Mn_5(SiO_4)_2(OH)_2$	2, 3			•		
28	Спессартин**	$Mn_3Al_2(SiO_4)_3$	1				х	
29	Андрадит*	$(Ca, Mn)_3 Fe_2(SiO_4)_3$	1, 2		•			
30	Пьемонтит	Ca ₂ MnAl ₂ (SiO ₄)(Si ₂ O ₇)O(OH)	2			х		
31	Кентролит	$Pb_2Mn_2(Si_2O_7)O_2$	2		х		х	
32	Аксинит-(Mn)	$Ca_4Mn_2Al_4(B_2Si_8O_{30})(OH)_2$	1, 2, 3			x	•	
33	Тинценит	Ca ₂ Mn ₄ Al ₄ (B ₂ Si ₈ O ₃₀)(OH) ₂	1, 2, 3			х	•	
34	Эгирин*	$(Na,Mn)(Fe,Mn)(Si_2O_6)$	2		•			
34	Родонит	$CaMn_4(Si_5O_{15})$	1, 2, 3		•		•	•
35	Натронамбулит*	$NaMn_4[Si_5O_{14}(OH)]$	2, 3		•		•	
36	Марстурит*	NaCaMn ₃ [Si ₅ O ₁₄ (OH)]	2		х			
37	Пироксмангит*	$Mn_7(Si_7O_{21})$	2				Х	
38	Кариопилит*	$Mn_5(Si_4O_{10})(OH)_6$	1, 2, 3		•	•	٠	
39	Фриделит	Mn ₈ (Si ₆ O ₁₅)(OH,Cl) ₁₀	1, 2, 3			•	•	•
40	Бементит**	$Mn_7(Si_6O_{15})(OH)_8$	1, 3			Х		
41	Пирофиллит*	$Al_2(Si_4O_{10})(OH)_2$	2				Х	
42	Тальк*	$Mg_3(Si_4O_{10})(OH)_2$	1, 2, 3		Х	Х	Х	•
43	Клинохлор	$(Mg,Mn)_{5}Al(AlSi_{3}O_{10})(OH)_{8}$	1, 2, 3			•		

Таблица 1. Минералы железо- и марганецсодержащих пород месторождения Ушкатын-III **Table 1.** List of minerals of iron- and manganese-bearing rocks of the Ushkatyn-III deposit

					Γ	Iopo	оды	
№	Минерал	Формула	Методы	Гм	Гм— Кл	Гу	Бр	Фр– Кл–Шм
44	Шамозит*	Fe ₅ Al(AlSi ₃ O ₁₀)(OH) ₈	1, 2, 3					
45	Пеннантит	$Mn_5Al(AlSi_3O_{10})(OH)_8$	1, 2, 3			•	х	
46	Мусковит	$K(Al,Mn)_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$	2, 3	х	•		х	Х
47	Флогопит*	$K(Mg,Al,Mn)_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$	2				х	Х
48	Биотит*	K(Fe,Mg,Al) ₃ (AlSi ₃ O ₁₀)(OH) ₂	2		х			
49	Парсеттенсит	$(K,Na)Mn_7(AlSi_9O_{24})(OH)_6 \cdot nH_2O$	1, 2, 3		•		•	
50	Баннистерит*	$(K,Na)Mn_{10}(AlSi_{15}O_{38})(OH)_8 \cdot nH_2O$	1, 2, 3		х		•	
51	Сапонит*	$Ca_{0.25}Mg_3(Al_{0.5}Si_{3.5}O_{10})(OH)_2 \cdot 4H_2O$	2		х		х	
52	Неотокит	$Mn(SiO_3) \cdot nH_2O$	1, 2, 3			•		
53	Калиевый полевой шпат	K(AlSi ₃ O ₈)	1, 2, 3		•		•	х
54	Альбит	Na(AlSi ₃ O ₈)	1, 2, 3	х	•		•	
55	Цельзиан*	$Ba(Al_2Si_2O_8)$	2			х		
56	Кальцит	Ca(CO ₃)	1, 2, 3	-	-	•	-	•
57	Родохрозит	Mn(CO ₃)	1, 2, 3		•	•	•	•
58	Доломит*	$CaMg(CO_3)_2$	1, 2, 3				х	
59	Кутногорит*	$CaMn(CO_3)_2$	1, 2, 3			х	•	
60	Монацит-(Се)*	$Ce(PO_4)$	2			х		
61	Апатит*	$Ca_5(PO_4)_3(F,OH)$	1, 2	х	х	х	х	Х
62	Свабит*	$Ca_5(AsO_4)_3F$	2	х		х		
63	Саркинит	$Mn_2(AsO_4)(OH)$	1, 2, 3, 4			х		
64	Тилазит*	CaMg(AsO ₄)F	1, 2, 3, 4			х		
65	Брандтит**	$Ca_2Mn(AsO_4)_2 \cdot 2H_2O$	1, 3			х		
66	Ретциан-(La)*	$LaMn_2(AsO_4)(OH)_4$	1, 2, 4, 5			х		
67	Ретциан-(Се)*	$CeMn_2(AsO_4)(OH)_4$	2			х		
68	Ретциан-(Nd)*	$NdMn_2(AsO_4)(OH)_4$	2			х		
69	Гаспарит-(La)*	$La(AsO_4)$	1, 2, 4, 5			х		
70	Гаспарит-(Се)*	Ce(AsO ₄)	2			х		
71	Уэкфилдит-(La)*	La(VO ₄)	2, 5			х		
72	Уэкфилдит-(Се)*	Ce(VO ₄)	2			х		
73	Уэкфилдит- (Nd)*	Nd(VO ₄)	2			х		
74	Пиробелонит*	PbMn(VO ₄)(OH)	2			х	х	
75	Барит	Ba(SO ₄)	1, 2, 3	х	х	х	х	х
76	Целестин*	Sr(SO ₄)	2			х		
77	Флюорит	CaF ₂	1, 2			х		

Таблица 1. Окончание

Примечание. В таблице не приведены гипергенные минералы. * – минералы, впервые диагностированные на месторождении в ходе данного исследования. ** – минералы, отмечаемые М.М. Каюповой (1974), но не установленные в изученных нами образцах. Методы диагностики: 1 – оптическая микроскопия, 2 – электронная микроскопия и электронно-зондовый анализ, 3 – рентгенофазовый анализ, 4 – рамановская спектроскопия, 5 – микералифракция электронов. Породы и руды: Гм – гематитовые руды, Гм – Кл – гематит-кальцитовые породы, Гу – гаусманнитовые руды, Бр – браунитовые руды, Фр–Кл–Шм – фриделит-кальцит-шамозитовые породы. Минералы: ■ – главные (>5 об. %), • – второстепенные (1–5 об. %), х – акцессорные (<1 об. %). Статус минерала приведен для данного типа пород в целом, без учета специфики отдельных разновидностей. Помимо перечисленных в таблице минералов в гематит-кальцитовых породах и браунитовых рудах установлены мелкие (3–5 мкм в поперечнике) зерна недиагностированых минералов следующих элементов (преобладающие элементы соединены знаком "+", второстепенные добавлены через знак "±"): Pb, Pb ± Sb, Pb ± As, Pb ± Ag, Pb + Ag + S, Sb ± Pb, Cu, Cu + Sn ± S, Cu + Ag + Pb + S.

Таблица 2. Главные минеральные ассоциации железо- и марганценосных пород месторождения Ушкатын-Ш

Table 2. Main minerals assemblages of iron and manganese-bearing rocks of the Ushkatyn-III deposit

Гематитовые руды

Кальцит + гематит ± кварц

Гематит-кальцитовые породы

Кальцит + гематит \pm родохрозит \pm мусковит \pm альбит \pm калиевый полевой шпат \pm кварц Кальцит + гематит \pm мусковит \pm парсеттенсит \pm кариопилит \pm тефроит \pm альбит Кальцит + гематит \pm парсеттенсит \pm родонит \pm натронамбулит \pm андрадит \pm эгирин \pm кварц \pm \pm альбит \pm калиевый полевой шпат \pm браунит

Гаусманнитовые руды

Гаусманнит + тефроит (и/или сонолит, аллеганит) + фриделит (и/или кариопилит) + кальцит + + родохрозит \pm хлорит \pm якобсит Гаусманнит + фриделит (и/или кариопилит) + кальцит \pm гематит \pm хлорит Гаусманнит + кальцит + сонолит (и/или аллеганит, тефроит) + якобсит \pm хлорит \pm гематит Гаусманнит + неотокит + кариопилит \pm тефроит \pm родохрозит \pm кальцит \pm хлорит \pm якобсит \pm сапонит

Браунитовые руды

Браунит + кальцит ± кутнагорит ± КПШ ± мусковит Браунит + кальцит + альбит ± гематит ± кварц ± мусковит ± доломит Браунит + кальцит + родонит ± парсеттенсит ± эгирин ± гематит Браунит + кальцит + фриделит ± гаусманнит Браунит + кальцит + кварц ± роднит ± натронамбулит ± парсеттенсит ± альбит ± калиевый полевой шпат ± кариопилит Браунит + кальцит + фриделит + родохрозит + родонит ± кварц ± парсеттенсит ± тальк ± пеннантит ± гематит

Фриделит-кальцит-шамозитовые породы

Шамозит + кальцит ± кварц ± родохрозит ± гематит Кварц + фриделит + родохрозит + родонит ± тальк

Примечание. Приведены главные ассоциации главных пород, слагающих основной объем рудных тел, без детализации на состав отдельных слоев. Знаком "+" соединены главные минералы, "±" – второстепенные, акцессорные минералы в таблице не отмечены. Минералы перечислены в порядке уменьшения их количества в породах.

Марганцевые руды по минеральному составу делятся на два типа: гаусманнитовые и браунитовые (названия даны по главным рудным минералам, представляющим интерес как источник марганца). В пределах месторождения оба типа руд развиты в сопоставимых количествах. Каждый из них обычно нацело слагает отдельные рудные пласты, но иногда браунитовые и гаусманнитовые руды участвуют в строении одного и того же пласта. В таком случае руды разного состава формирует самостоятельные крупные фрагменты пласта, которые быстро сменяют друг друга по латерали и/или в разрезе. Границы между браунитовыми и гаусманнитовыми рудами достаточно резкие; мощность переходной зоны составляет не более первых сантиметров. Смена минерального состава руд происходит в результате замещения браунита гаусманнитом и ассоциирующими с ним силикатами марганца и родохрозитом.

Главными минералами гаусманнитовых руд являются гаусманнит, родохрозит, кальцит, тефроит, марганцевые гумиты (сонолит и аллеганит), фриделит и, в редких случаях, неотокит; второстепенными — гематит, якобсит, кариопилит, клинохлор и пеннантит (рис. 3). Количественные соотношения между этими минералами непостоянны. Тонкослоистые разновидности руд обычно имеют относительно однородные строение и состав, а в грубо-полосчатых рудах наблюдаются различные комбинации более или менее хорошо обособленных слоев и линз (5–50 мм мощностью), сложенных преимущественно либо гаусманнитом, либо карбонатами, либо карбонатами и



Рис. 2. Минералы гематит-кальцитовых пород месторождения Ушкатын-III.

Фотографии аншлифов в отраженных электронах.

a — сростки браунита с родонитом в кальците; δ — пойкилитовые зерна натронамбулита в массе парсеттенсита, альбита, кварца и кальцита; ϵ и ϵ — комковатые сростки андрадита и родонита (ϵ), и эгирина (темный), и родонита (светлый) (ϵ) в массе парсеттенсита, гематита и кальцита; белые микроскопические включения на рис. ϵ — фазы на основе Pb, Pb ± As и Pb ± Sb. *Минералы:* Кв — кварц, Гм — гематит, Бр — браунит, Ан андрадит, Рд — родонит, Нб — натронамбулит, Эн — эгирин, Прс — парсеттенсит, Ал — альбит, Кл — кальцит, Ба — барит.

Fig. 2. Minerals of hematite-calcite rocks of the Ushkatyn-III deposit: $K_B - quartz$, $\Gamma_M - hematite$, $B_P - braunite$, $A_H - and radite$, $P_{\pi} - rhodonite$, $H_{\sigma} - natronambulite$, $\Im_H - aegirine$, $\Pi pc - parsettensite$, $A_{\pi} - albite$, $K_{\pi} - calcite$, $B_a - baryte$.

силикатами. При этом для существенно карбонатных и карбонатно-силикатных слоев характерно неоднородное строение с широкими вариациями содержаний как главных, так и второстепенных минералов. В результате этого в гаусманнитовых рудах можно выделить как минимум четыре главные разновидности, между которыми существуют взаимные переходы (см. табл. 2). Местами фиксируется замещение гаусманнита родохрозитом. В рудах установлен большой набор акцессорных минералов. Чаще всего встречаются пирофанит, циркон, аксинит-(Mn), тальк, кутногорит, монацит-(Се), апатит, свабит, саркинит, барит и флюорит.

Браунитовые руды состоят главным образом из браунита и кальцита, которые вместе слагают около 90—95 об. % основной массы. В некоторых разновидностях руд в качестве главных минералов присутствуют также кварц, альбит, родонит, фриделит, иногда родохрозит (рис. 4). За счет этого состав руд варьирует от слоя к слою, но во всех случаях браунит и кальцит являются доминирующими минералами. Второсте-



Рис. 3. Минералы гаусманнитовых руд месторождения Ушкатын-III.

Фотографии аншлифов в отраженных электронах.

a – изометричные зерна гаусманнита в основной массе породы, сложенной кальцитом, родохрозитом, кариопилитом и тефроитом; *б* – ромбовидный сросток кальцита (темный) с родохрозитом (светлый) в массе микрозернистого гаусманнита; *в* – пятнистые срастания гаусманнита с тефроитом (псевдоморфозы по брауниту?) и фриделитом в кальцитовой массе; *г* – срастания тефроита и кариопилита в родохрозит-кальцитовом агрегате с фриделитом и марганцевым клинохлором. *Минералы:* Гу – гаусманнит, Тф – тефроит, Кр – кариопилит, Фр – фриделит, Клх – клинохлор, Кл – кальцит, Рх – родохрозит.

Fig. 3. Minerals of hausmannite ores of the Ushkatyn-III deposit: Γy – hausmannite, $T\varphi$ – tephroite, Kp – caryopilite, Φp – friedelite, $K\pi x$ – clinochlore, $K\pi$ – calcite, Px – rhodochrosite.

пенные минералы представлены гематитом, аксинитом-(Mn), натронамбулитом, кариопилитом, парсеттенситом, баннистеритом и калиевым полевым шпатом. Типичными акцессорными фазами являются галенит, церианит-(Ce), гетеролит, циркон, кентролит, пирофиллит, тальк, пеннантит, мусковит, доломит, апатит, пиробелонит и барит.

Помимо рассмотренных выше главных типов металлоносных отложений, на месторождении установлена еще одна редкая, но интересная в минералогическом отношении разновидность пород, образующаяся на контакте марганцевых руд с подстилающими их щелочными метабазальтами. Примыкающие к вулканитам участки этой породы сложены преимущественно шамозитом и кальцитом, местами обогащены кварцем и гематитом. Они обладают тонкослоистой, иногда сланцеватой, плойчатой текстурой. По направлению к марганцевым рудам в составе этих пород появляются и быстро наращивают количества фриделит, родохрозит и родонит, но снижается содержание шамозита. В итоге кварц, родонит, фриделит и родохрозит становятся до-



Рис. 4. Минералы браунитовых руд месторождения Ушкатын-III.

Фотографии аншлифов в отраженных электронах.

a - футляровидные кристаллы браунита в кальците; б и <math>e - cрастания браунита с фриделитом (б) и с родонитом (e) в кальцитовой массе (на рис. 4, e в кальците хорошо видны изометричные участки, содержащие микроскопические зерна кентролита и фаз на основе Pb, Pb \pm Sb, Pb \pm As, Pb \pm Ag, Pb + Ag + S и др.); e срастания браунита с фриделитом, родонитом, родхрозитом, кальцитом и кварцем. *Минералы:* Кв – кварц, Бр – браунит, Ке – кентролит, Рд – родонит, Кр – кариопилит, Фр – фриделит, Кл – кальцит, Рх – родохрозит.

Fig. 4. The minerals of braunite ores of Ushkatyn-III deposit: K_B – quartz, δp – braunite, Ke – kentrolite, P_{π} – rhodonite, Kp – caryopilite, Φp – friedelite, $K\pi$ – calcite, Px – rhodochrosite.

минирующими фазами, а порода приобретает пятнистую текстуру с неравномерным распределением всех главных минералов. В некоторых слойках родонит и кварц тесно срастаются с тальком, количество которого достигает 5 об. %. Толщина контактовой зоны составляет 5—10 см, в ее пределах соотношения мощностей кальцит-шамозитовой и кварц-родонит-родохрозит-фриделитовой подзон сопоставимы, а границы между ними постепенные. В приконтактовых породах установлен специфический для изученных руд набор акцессорных минералов. Это прежде всего сфалерит, халькопирит, магнетит и флогопит. Характерны также галенит, пирит, пирофанит, тальк, мусковит, калиевый полевой шпат, апатит и барит.

Ассоциации поздних прожилков. Жильная минерализация на месторождении имеет ограниченное распространение. Она связана с зонами тектонических деформаций, где в рудных залежах и вмещающих их известняках развиваются секущие или согласные с общей слоистостью пород прожилки. Размеры прожилков обычно варьируют от

3 до 50 мм по мощности и от 1 до 20 см по удлинению. Встречаются как одиночные жилы, так и их скопления, изредка переходящие в штокверковые и брекчиевые участки. Чаще всего прожилки выполнены кальцитом, родохрозитом, гематитом, якобситом, сонолитом, родонитом, аксинитом-(Mn), фриделитом, парсеттенситом, баннистеритом, неотокитом и калиевым полевым шпатом.

В подавляющем большинстве случаев прожилки имеют секреционную природу: они образуются путем переотложения в открытые трещины компонентов вмещающих пород. Минеральный состав таких жил практически полностью повторяет состав вмещающих их агрегатов. Реже наблюдаются метасоматические жилы, формирующиеся при поступлении в породу дополнительного вещества из смежных участков рудных залежей, что вызывает кристаллизацию в трещине-"проводнике" и в окружающем ее пространстве минералов, отсутствующих в "материнской" породе. Например, подобным способом образуются родонитовые жилы в браунитовых рудах.

Во всех случаях появление поздних жил вызвано локальным перераспределением вещества внутри рудоносной пачки. Перенос элементов, вероятнее всего, осуществлялся местными поровыми растворами, мобилизованными тектоническими процессами. Миграция вещества происходила внутри рудных тел или на небольшие расстояния за их пределами. Поступление каких-либо элементов из удаленных (глубинных и прочих) источников не зафиксировано. Однотипность минерального состава поздних прожилков и пород основного объема залежей указывает на близкие *P*–*T* условия образования всех ассоциаций.

В качестве **гипергенных минералов** на месторождении диагностированы пиролюзит, вернадит, манганит, коронадит, литиофорит, гётит, криптомелан (Каюпова, 1974; наши данные),

ХАРАКТЕРИСТИКА МИНЕРАЛОВ

Рассмотрим ключевые характеристики главных и наиболее типичных второстепенных минералов железных и марганцевых руд.

Гаусманнит — один из главных рудных минералов месторождения. Изометричные зерна или комковатые обособления этого минерала слагают плотные анхимономинеральные слои, либо образуют сростки с кальцитом, родохрозитом, тефроитом (и/или марганцевыми гумитами), фриделитом (и/или кариопилитом), хлоритами и другими минералами (см. рис. 3). Особенно типичны срастания гаусманнита с тефроитом. В некоторых образцах наблюдается замещение гаусманнитом браунита. В химическом составе гаусманнита часто фиксируются небольшие примеси Si, Al, Fe и Ca, как правило, не более 0.05 атома (коэффициента) в кристаллохимической формуле (к.ф.) для каждого элемента. Для некоторых проб характерна также примесь Zn (до 0.10 к.ф.), что отмечалось и предыдущими исследователями месторождения (Каюпова, 1974).

Якобсит относится к числу характерных второстепенных минералов гасманнитовых руд. Кроме того, М. Каюпова (1974) упоминает о рудах, в которых якобсит является главным минералом. Однако при этом она подчеркивает, что, так же как и еще один тип железо-марганцевых руд — гематит-браунитовый, якобситовые руды являются редкими для месторождения.

В изученных нами образцах гаусманнит и якобсит установлены в смежных участках породы в практически одинаковых минеральных ассоциациях. Срастаний этих оксидов друг с другом не обнаружено. Морфология выделений якобсита такая же, как у гаусманнита. Содержание Fe в якобсите варьирует от 1.17 до 1.95 к.ф. (в среднем 1.56 к.ф.), Mn – от 0.93 до 1.55 к.ф. (в среднем 1.33), для минерала характерны примеси Si, Al и Ca (≤0.05 к.ф. каждого элемента), иногда Zn (до 0.28 к.ф.). Цинковая разновидность якобсита ранее уже отмечалась на месторождении (Каюпова, 1974). Браунит. Основная масса этого минерала сосредоточена в браунитовых рудах, но, кроме того, он встречается в составе гематит-кальцитовых пород, а единичные зерна установлены в некоторых гаусманнитовых рудах. Морфология выделений браунита варьирует от колломорфно-комковатых агрегатов, сложенных микроскопическими плохо сформированными индивидами, до относительно крупных изометричных зерен и идиоморфных кристаллов с ромбовидными сечениями (см. рис. 4). Как правило, зерна браунита содержат включения кальцита, фриделита, родонита, гетеролита и других минералов. Кристаллы браунита часто имеют футляровидное строение с кальцитовыми зонами во внутренних частях. Ядра кристаллов нередко образованы пойкилитовой кальцит-браунитовой массой, а каймы — более или менее однородным браунитом. Кроме того, зерна браунита местами содержат включения оксида(ов) марганца, скорее всего представляющие собой реликты исходно осадочных фаз.

В смежных слоях одного и того же образца браунит может образовывать сростки с разными минералами. Чаще всего встречаются ассоциации браунита с кальцитом и родонитом (и/или натронамбулитом) и браунита с кальцитом и фриделитом (и/или кариопилитом). В последнем случае зерна браунита часто целиком находятся внутри обособлений фриделита или развиваются на контакте фриделита и кальцита. Найдены также срастания браунита с кварцем, родохрозитом, альбитом, баритом, апатитом и другими минералами.

Химический состав ушкатынского браунита банален для этого минерала. Из элементов-примесей характерен Ca – от 0.01 до 0.40 к.ф. (в среднем 0.10 к.ф.), средние концентрации других элементов заметно ниже (Fe \leq 0.01 к.ф., Al \leq 0.05 к.ф.) (табл. 3, анализ 1). Интересно, что в отличие от гаусманнита и якобсита, концентрации Zn в брауните всегда ниже порога определения этого элемента микрозондовым методом, даже в тех случаях, когда браунит содержит включения Zn–Mn оксида – гетеролита.

Тефроит и близкие к нему по химическому составу *сонолит* и *аллеганит* широко распространены в гаусманнитовых рудах. Данные рентгенофазового анализа и электронной микроскопии показывают, что все три минерала встречаются почти одинаково часто, причем нередко сосуществуют друг с другом. В основной массе руд тефроит и марганцевые гумиты образуют комковатые выделения, зерна неправильной или изометричной формы. В поздних прожилках встречаются хорошо ограненные таблитчатые кристаллы сонолита.

Тефроит и марганцевые гумиты могут сосуществовать с разными минералами, но особенно часто наблюдаются их ассоциация с гаусманнитом, фриделитом и/или кариопилитом. Выделяются два главных морфологических типа таких агрегатов. Первый развивается преимущественно на фронте замещения браунитовых руд гаусманнитовыми, а иногда и среди собственно гаусманнитовых руд. Он представляет собой пятнистые сростки тефроита с гаусманнитом (возможно, псевдоморфозы по брауниту), скрепленные фриделитом и окруженные кальцитом (рис. 3, e). Второй характерный тип агрегатов — это скопления зерен тефроита и/или марганцевых гумитов, целиком локализованные внутри спутано-чешуйчатых обособлений кариопилита и/или фриделита. Такие агрегаты иногда контактируют с зернами гаусманнита, но нередко полностью находятся в карбонатной массе (рис. 3, a и e). Скорее всего, в этих случаях тефроит и марганцевые гумиты образуются путем реакции кариопилита и/или фриделита с родохрозитом и/или гаусманнитом.

Химический состав минералов характеризуется низкими концентрациями элементов-примесей (Al, Ti и Mg), количество каждого из которых в пересчете на оксиды редко достигает 1 мас. % (см. табл. 3, анализы 2–4).

Андрадит диагностирован в составе гематит-кальцитовых пород, где он образует комковатые сростки с родонитом в агрегате зерен парсеттенсита, гематита и кальцита (рис. 2, *в*). Специфической особенностью химического состава изученного минерала является высокое содержание Mn и низкое — Al (табл. 3, анализ 5). Обычно в андрадите из марганцевых пород большие концентрации Mn сопровождаются высокими содержаниями Al, то есть увеличением доли спессартинового минала (Брусницын, 2013). Андрадит месторождения Ушкатын-III является редким исключением из этого правила.

Марганцевые пироксеноиды являются типичными второстепенными или, реже, главными минералами браунитовых руд, а также гематит-кальцитовых и фриделит-кальцит-шамозитовых пород, но не встречаются в гаусманнитовых рудах. В основной массе пород пироксеноиды представлены колломорфно-комковатыми, иногда концентрически-зональными агрегатами, таблитчатыми кристаллами и неправильной формы зернами, содержащими включения кварца, кальцита, фриделита, парсеттенсита и других минералов. В секущих жилах пироксеноиды образуют более или менее хорошо сформированные таблитчатые кристаллы.

Химический состав пироксеноидов соответствует четырем минеральным видам родониту, натронамбулиту, марстуриту и пироксмангиту (табл. 3, анализы 7–11). Самым распространенным является родонит, реже встречается натронамбулит, а марстурит и пироксмангит диагностированы в виде единичных зерен. Родонит представлен двумя разновидностями, присутствующими на месторождении в сопоставимых количествах. Первая характеризуется высокими, близкими к максимально возможным для родонита, содержаниями Са (от 0.6 до 1.0 к.ф., в среднем 0.9 к.ф.) и низкими Na (<0.1 к.ф.). Вторая, наоборот, – относительно низкими концентрациями Ca (от 0.4 до 0.8 к.ф.), но высокими Na (от 0.1 до 0.5 к.ф.). Как правило, эти разновидности пространственно разобщены, но установлены также и образцы, где они слагают единые комковатые агрегаты. В этом случае обогащенные натрием участки тяготеют к центру глобулей, а кальцием – к периферии. Иногда состав внутренних зон глобулей отвечает уже натронамбулиту (Na > Ca). Кроме того, в смежных слойках породы наблюдаются более или менее хорошо сформированные таблитчатые зерна натронамбулита. Расчет кристаллохимических формул этого минерала на Si = 5 к.ф. обнаруживает дефицит катионов (Ca + Na + Mn \leq 5 к.ф.), что заставляет предполагать присутствие в его составе Li в количестве от 0.06 до 0.38 к.ф. (в среднем 0.20 к.ф.). Это хорошо согласуется с высокими валовыми концентрациями Li в агрегатах, сложенных преимущественно пироксеноидами: в среднем 1290 г/т, против 15 г/т для марганцевых руд в целом.

Кроме того, в изученных породах присутствует пироксеноид, высокие содержания Са, и Na в котором соответствуют марстуриту. Установлен и противоположный вариант – марганцевый минерал с низкими концентрациями и Сa и Na. Состав последнего отвечает двум полиморфным модификациям – пироксмангиту Mn₇(Si₇O₂₁) и недавно утвержденному MMA виттинкииту Mn₅(Si₅O₁₅) (Shchipalkina et al., 2019). Согласно экспериментальным данным (Maresh, Mottana, 1976), пироксмангит устойчив при низких температурах, а виттинкиит (в оригинале – не содержащий кальция родонит) – при высоких: для P = 1 кбар $T \ge 400$ °C, для P = 4 кбар $T \ge 450$ °C. Для месторождения Ушкатын-III температуры метаморфизма более 400 °C представляются завышенными. Поэтому присутствие в изученных рудах низкотемпературной фазы, то есть пироксмангита, более вероятно. По сравнению с родонитом состав пироксмагнита отличается более высокими концентрациями Fe и Mg, что довольно типично для этих минералов из других месторождений.

Эгирин установлен в гематит-кальцитовых породах в виде неправильной формы зерен, образующих тесные комковатые срастания с зернами родонита (рис. 2, г). По морфологии такие агрегаты полностью идентичны присутствующим в смежных участках той же породы андрадит-родонитовым глобулям. В химическом составе эгирина постоянно фиксируется Mn в количестве от 0.23 до 0.63 к.ф. (см. табл. 3, анализ 6).

Кариопилит и фриделит — слоистые силикаты марганца близкого химического состава и кристаллической структуры, близкой по топологии к структуре серпентина. Возможно, они представляют собой две модификации одного соединения с менее и более упорядоченными структурами соответственно (Peacor, Essen, 1980; Брусницын,

Table 3. Chei	mical compos	ition (wt %)	of minerals of	manganese (ores of the Us	hkatyn-III de	posit				
						Минералы					
Компонен- ты	Бр	Тф	Сон	Алл	Ан	нЄ	\mathbf{P}_{II}	Рд	H6	Mc	Пи
	1	2	3	4	5	9	7	8	6	10	II
SiO ₂	10.04	30.09	26.35	23.75	35.82	51.16	47.11	47.00	48.31	48.18	46.40
Al_2O_3	0.35	0.38	0.13	0.48	2.30	0.52	0.10	0.18			0.23
FeO _{oбш}	0.65				24.54	22.82				0.38	0.32
MnO _{o6m}	81.56	68.81	70.74	71.39	8.11	7.10	43.65	47.21	44.87	38.75	49.17
MgO		0.22	0.37	0.28		1.86	0.74				2.06
CaO	0.56				26.98	5.13	8.20	4.78	1.77	6.68	0.62
Na_2O						8.18		0.87	3.27	3.95	0.43
Li ₂ O _{BbI4}									0.54	0.08	
Сумма	93.16	99.50	97.59	95.90	97.75	96.77	99.81	100.03	98.76	98.03	99.23
Pacuet*	Σ kar = 8	O = 4	O = 17	0 = 0	Σ kar = 8	Σ kar = 4		Si	= 5		Si = 7
		_		_	Коэффи	циенты в фо	рмулах				
Si	1.00	1.01	3.96	1.96	3.02	2.04	5.00	5.00	5.00	5.00	7.00
AI	0.04	0.01	0.02	0.04	0.23	0.02	0.01	0.02			0.04
Fe	0.05				1.74	0.76				0.03	0.04
Mn	6.85	1.95	8.97	4.98	0.58	0.23	3.92	4.25	3.88	3.40	6.27
Mg		0.01	0.09	0.03		0.11	0.12				0.47
Ca	0.06				2.43	0.21	0.93	0.54	0.21	0.74	0.10
Na						0.63		0.18	0.69	0.79	0.12
Li									0.22	0.03	

Таблица 3. Химический состав (мас. %) минералов марганцевых рул месторожления Ушкатын-III

15

Окончание
ë
Таблица

					Мине	ралы				
Компонен- ты	Kp	Kp	Φp^{**}	Та	KxII	Π_{T}	Π_{T}	IIIM	Прс	Бн
	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
SiO ₂	36.30	35.92	33.53	61.40	26.90	28.29	25.42	26.63	44.17	45.34
Al ₂ O ₃	0.92	9.75	0.35	0.49	18.40	15.76	18.24	17.00	3.55	4.28
FeO _{o6m}							4.33	35.64		
MnO _{o6m}	53.85	37.86	51.06	7.34	30.21	31.72	30.64	1.36	35.62	35.49
ZnO									0.31	0.22
MgO	0.47	5.04	1.62	25.61	13.00	13.92	9.51	8.78	1.99	1.85
CaO				1.16						0.38
Na_2O									1.30	1.34
K_2O									0.77	1.31
Сумма	91.53	88.57	87.84**	96.30	88.50	89.69	88.14	89.41	87.71	90.19
Pacyer*	O = 13	0 = 13	O = 20	0 = 11	0 = 14	0 = 14	0 = 14	0 = 14	O = 27	O = 42
				H	Коэффициент	ъ вформула.	x			
Si	3.92	3.63	5.92	3.97	2.87	3.00	2.81	2.93	9.20	14.24
AI	0.12	1.16	0.07	0.04	2.31	1.96	2.37	2.20	0.87	1.58
Fe							0.40	3.27		
Mn	4.91	3.23	7.62	0.40	2.08	2.84	2.86	0.13	6.27	9.42
Zn									0.05	0.05
Mg	0.08	0.76	0.43	2.51	2.72	2.21	1.57	1.45	0.62	0.87
Ca				0.08						0.13
Na									0.52	0.81
К									0.20	0.53
Примечание. Ан за ОхбогdInstum (кроме Li, котор рода, Si – колич Мс – марстурит нистерит. Фр**	нализы минерал entX-Max 20 и к вый не определя нество атомов к – в составе фри	тов выполнены сомплексом прс ллся). Расчет* – ремния. Бр – бј ангит, Кр – ка идлита установ	на сканирующе лрамм "INCAEI - способ расчета раунит, Тф – те риопилит, Фр – лен хпор CI = 1.	м электронном петgy", аналити t коэффициенти фроит, Сон – с - фриделит, Та 66%, что соотве	і микроскопе Ні ік В.В. Шиловск ов в кристаллохі онолит, Алл – є – тальк, Клх – і гтствует 0.50 к.ф	tachi-3400N, сн сих. Пустая ячеі имических фор илистанит, Ан – клинохлор, Пт ., сумма оксидо	аабженном спек- йка означаст сод мулах: ∑кат – су - андрадит, Эн – – пеннантит, Ш эв приведена с уу	грометром для з ержание элемен Амма катионов, - эгирин, Рд – р Ім – шамозит, І четом поправки	нерго-дисперси тта ниже предел O - количество оодонит, $H6 - F\squareрс - парсеттер I O = Cl_{2} = -0.3$	юнного анали- а обнаружения атомов кисло- атронамбулит, сит, Бн – бан- 8.

16

БРУСНИЦЫН и др.

2015). На практике различить кариопилит и фриделит трудно, особенно если они образуют тесные срастания с другими минералами. Сделать это удается по разным соотношениям Mn и Si в минералах — 1.25 и 1.33 в кариопилите и фриделите соответственно, а главное — по наличию хлора, который почти всегда содержится в составе фриделита, но не характерен для кариопилита (Минералы, 1992).

На месторождении Ушкатын-III диагностированы оба минерала. Они присутствуют во всех породах рудоносной пачки за исключением железных руд. Более распространен фриделит, кариопилит встречается заметно реже. Минералы сосредоточены, главным образом, в составе гаусманнитовых руд, где фриделит является одним из породообразующих минералов, а кариопилит – второстепенной фазой. Но есть и другие варианты. Так, в разновидности гаусманитовых руд с высоким содержанием неотокита кариопилит относится к числу главных минералов, а фриделит не установлен вовсе. Высокие содержания фриделита изредка наблюдаются и в некоторых разновидностях браунитовых рудах, а также в кальцит-шамозитовых породах.

Для обоих минералов типичны спутанно-чешуйчатые агрегаты, образующие обособления неправильной, вытянутой или уплощенно-линзовидной формы, ориентированные согласно с общей слоистостью пород. Обычно такие агрегаты содержат многочисленные включения родохрозита, тефроита, браунита, родонита, хлоритов и других минералов. Кроме того, фриделит встречается в виде относительно хорошо сформированных пластинчатых кристаллов, как правило собранных в сноповидные, радиально-лучистые и близкие по морфологии срастания. В случаях, когда оба минерала встречаются вместе, индивиды у фриделита всегда крупнее и морфологически совершеннее, чем у кариопилита. Возможно, что, по крайней мере отчасти, фриделит образуется путем замещения кариопилита. Отметим также, что в одной из разновидностей гаусманнитовых руд установлены срастания кариопилита со стекловатой $Mn-Si-H_2O$ фазой – неотокитом. Иногда здесь наблюдается замещение неотокита кариопилитом, но в других случаях возрастные взаимоотношения между этими минералами однозначно интерпретировать трудно.

В химическом составе кариопилита и фриделита постоянно присутствуют примеси Al и Mg, концентрации которых в пересчете на оксиды обычно не превышают 1 мас. % для каждого элемента. В единичных образцах гематит-кальцитовых пород установлен также кариопилит, резко обогащенный Al и Mg (табл. 3, анализ 13). В составе фриделита всегда определяется Cl в количестве от 0.09 до 1.0 к.ф (в среднем 0.40 к.ф.).

Тальк установлен во всех изученных породах, за исключением железных руд. Как правило, он присутствует в качестве акцессорного минерала, но в существенно родонитовых слойках фриделит-кальцит-шамозитовых пород содержание талька достигает 5 об. %, что позволяет отнести его к второстепенным фазам. Тальк представлен скоплениями мельчайших (менее 3 мкм по удлинению) пластинчатых зерен, собранных в спутано-чешуйчастые агрегаты, размером до 50 мкм в поперечнике. Очень типичны тесные срастания талька с родонитом, фриделитом, парсетенситом, кварцем и родохрозитом. В химическом составе изученного талька (табл. 3, анализ 15) всегда присутствует Mn (около 0.4 к.ф.) и Al и Ca (около 0.05 к.ф. каждого элемента).

Минералы группы хлорита присутствуют во всех разновидностях марганцевых руд в виде отдельных пластинчатых зерен, их спутано-чешуйчатых, радиально-лучистых и сноповидных агрегатов. В гаусманнитовых рудах хлориты являются типичными второстепенными фазами, образующими срастания со многими минералами, но чаще всего с фриделитом, кариопилитом, тальком и неотокитом. Химический состав хлоритов из этих руд характеризуется почти полным отсутствием Fe (лишь в единичных анализах до 0.22 к.ф. Fe) и широкими вариациями содержаний Mn и Mg (см. табл. 3, анализы 16–19). Величина отношения Mg/(Mg + Mn) в них непрерывно и равномерно изменяется от 0.20 до 0.65. Соответственно, минералы с Mg/(Mg + Mn) < 0.50 относятся к *пеннантит*, а с Mg/(Mg + Mn) > 0.50 – *клинохлору* (Bailey, 1980). Пеннантит

встречается приблизительно в два раза чаще, чем клинохлор. Но при этом в половине анализов количества Mn и Mg сопоставимы: $Mg/(Mg + Mn) = 0.50 \pm 0.10$. В браунитовых рудах хлориты менее распространены и представлены исключительно пеннантитом, в котором содержание Mn приблизительно в 1.5-1.8 раза выше, чем Mg, и постоянно присутствует Fe – в среднем 0.40 к.ф. В редких для месторождения фриделит-кальцит-шамозитовых породах химический состав хлорита отличается очень низким содержанием Mn (около 0.10 к.ф.) и преобладанием Fe над Mg: Fe/(Fe+Mg) = 0.55-0.80 (в среднем 0.65), то есть соответствует *шамозиту*. Интересно, что в непосредственно подстилающих эти породы метабазальтах одним из главных минералов является клинохлор с относительно невысокими концентрациями железа: Fe/(Fe + Mg) = 0.20-0.35 (в среднем 0.30).

Таким образом, химический состав хлоритов из разных пород не одинаков, что свидетельствует об образовании этих минералов за счет разных протолитов. Прежде всего, обращает на себя внимание отсутствие в составе хлоритов из марганцевых руд железа — одного из важных элементов-примесей в клинохлоре метабазальтов. Следовательно, появление марганцевого клинохлора и пеннантита происходит не за счет присутствия в исходных металлоносных осадках вулканокластики, а, скорее всего, в результате трансформаций магнезиальных смектитов, например сапонита. В то же время при образовании тонких слоев шамозитовых пород на контакте рудоносных отложений и метабазальтов вполне возможно взаимодействие вещества вулканитов и залегающих прямо на них металлоносных осадков, обогащенных железом.

Парсеттенсит и баннистерит — слоистые силикаты марганца, близкие по своей кристаллической структуре к стильпномелану. Оба минерала характерны для марганцевых отложений, преобразованных в условиях низких температур. Причем, как правило, в породе диагностируется только какой-либо один из них. Месторождение Ушкатын-III интересно тем, что здесь установлены как парсеттенсит, так и баннистерит.

В небольшом количестве эти минералы постоянно встречаются в составе гематиткальцитовых пород и браунитовых руд. В основной массе породы парсеттенсит и баннистерит образуют пластинчатые кристаллы или неправильной формы зерна, тесно срастающиеся с кальцитом, родохрозитом, кварцем, родонитом, фриделитом, тальком и другими минералами. Из-за большого сходства химического состава и рентгенографических характеристик отличить парсеттенсит от баннистерита в таких агрегатах очень трудно. Однако наличие в химическом составе марганцевых силикатов К и Na, а также присутствие на рентгеновских дифрактограммах полиминеральных проб отражения с $d \approx 12$ Å отчетливо свидетельствуют о присутствии в образцах минерала(ов) со структурой типа стильпномелана. При описании пород для обозначения таких фаз мы используем термин "парсеттенсит".

В секущих браунитовые руды прожилках парсеттенсит и баннистерит образуют относительно крупные (до 5 мм по удлинению) тонкопластинчатые кристаллы, собранные в радиально-лучистые или параллельно-шестоватые срастания. Диагностика минералов в данных случаях подтверждается рентгенофазовым анализом: в одних образцах установлен парсеттенсит, в других — баннистерит. Для обоих минералов характерна ассоциация с кальцитом и родонитом. Интересной особенностью химического состава и парсеттенсита, и баннистерита из поздних прожилков является преобладание Na над K (см. табл. 3, анализы 20 и 21). Насколько нам известно, натриевые разновидности этих силикатов до сих пор нигде не были установлены. Вместе с тем, в основной массе пород приблизительно одинаково часто устанавливаются минералы с преобладанием либо Na, либо K.

Карбонаты являются главными минералами во всех породах месторождения. Они представлены комковатыми, сферолитовыми и зернистыми выделениями, образующими тесные сростки с другими минералами. Химический состав карбонатов чаще всего соответствует практически полному изоморфному ряду кальцит-родохрозит.

Концентрации Fe и Mg в таких карбонатах обычно не превышают 0.05 к.ф. каждого элемента. Намного реже встречаются карбонаты ряда *кутногорит—доломит*.

Содержание марганца в кальците из железных руд в среднем составляет всего 0.02 к.ф. В гематит-кальцитовых породах преобладает кальцит с содержанием Mn от 0.02 до 0.30 к.ф. (обычно менее 0.05 к.ф.), значительно реже (около 15% анализов карбонатов) встречается кальциевый родохрозит с Mn от 0.60 до 0.75 к.ф. В гаусманнитовых рудах в сопоставимых количествах присутствуют и марганцевый кальцит, и родохрозит. Концентрации Mn в кальците обычно варьируют от 0.05 до 0.45 к.ф., причем в этом диапазоне все значения устанавливаются одинаково часто. Содержание Mn в родохрозите изменяется от 0.60 до 0.90 к.ф., но чаще всего находится в интервале от 0.75 до 0.90 к.ф. В браунитовых рудах резко доминирует кальцит с относительно невысоким содержанием Mn (от 0.01 до 0.37 к.ф., обычно менее 0.5 к.ф.). Кроме того, в небольших количествах (около 15% анализов карбонатов) здесь присутствуют родохрозит с содержанием Mn от 0.55 до 0.90 к.ф., (чаще всего от 0.60 до 0.80 к.ф.) и карбонаты ряда доломит-кутногорит с соотношениями катионов от Ca_{1.0}Mn_{0.2}Mg_{0.8} до Ca_{1.0}Mn_{0.9}Mg_{0.1}.

Таким образом, при широких вариациях содержаний Са и Мп в железных рудах, гематит-кальцитовых породах и браунитовых рудах сосредоточен преимущественно кальцит, а в гаусманнитовых рудах — марганцевый кальцит и родохрозит.

ГЕНЕТИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ

Железные и марганцевые руды месторождения Ушкатын-III, так же как и руды других объектов Атасуйского рудного района, представляют собой гидротермально-осадочные образования (Каюпова, 1974; Митряева, 1979; Рожнов, 1982; Варенцов и др., 1993; Брусницын и др., 2020). Этот вывод подтверждается многочисленными геологическими и петрографическими данными и сейчас практически ни у кого не вызывает сомнений. Предполагается, что источником марганца, железа и некоторых других элементов служили гидротермальные растворы, просачивающиеся в морской бассейн по зонам глубинных разломов. Накопление железо- и марганценосных отложений происходило на некотором удалении от зон поступления гидротерм в пределах относительно изолированных участков дна – в геоморфологических ловушках. Здесь в результате флуктуаций физико-химических параметров водной массы, вызванных периодическими изменениями гидротермальной активности и колебаниями уровня моря, происходила дифференциация металлов с последовательным осаждением сначала железа, затем марганца. Этот процесс регулярно прерывался, в результате чего образовывалась циклично построенная рудоносная пачка с чередованием рудных залежей и разделяющих их известняков ("фоновых" отложений). Непосредственно же к зонам глубинных разломов примыкают известняковые рифовые постройки, вмещающие гидротермальные барит-свинцовые руды, образование которых происходило либо синхронно с железо- и марганценосными осадками (Скрипченко, 1989), либо значительно позднее их (Каюпова, 1974; Митряева, 1979; Рожнов, 1982; Калинин, 1985).

В дальнейшем рудоносные отложения были преобразованы в процессе захоронения и низкоградного метаморфизма. Предыдущие исследователи отмечали, что руды "залегают в осадочных породах, измененных до стадии позднего эпигенеза (катагенеза), в ряде участков испытавших динамометаморфизм" (Варенцов и др., 1993, с. 59). Максимальные температура и давление катагенеза оцениваются значениями 200–250 °C и 1– 2 кбар (Логвиненко, Орлова, 1987; Япаскурт, 1999). Полученные нами данные согласуются с этими выводами. Так, исходно глинистые прослои в известняках рудоносной пачки замещены мусковит-фенгитом, кварцем и альбитом, иногда с клинохлором и К–Мg смектитом (сапонитом?). Эти же минералы, но в других количественных соотношениях развиваются и в сингенетичных с рудоносными отложениями апобазальтовых пропилитах. Главные минералы здесь представлены альбитом, железистым клинохлором, кварцем, кальцитом и мусковит-фенгитом. Такие ассоциации типичны для метапелитов и метабазитов, метаморфизованных в условиях пренит-пумпеллитовой фации (200–320 °C, 1–4 кбар) или низкой ступени зеленосланцевой фации – мусковит-стильпномелан-хлоритовой субфации (320–450 °C, 1–7 кбар) (Liou et al., 1985; Бушмин, Глебовицкий, 2008; Bucher, Grapes, 2011). Однако температура порядка 450°С для месторождения Ушкатын-III представляется явно завышенной. По минеральному составу изученные марганцевые руды близки к металлоносным метаосадкам других регионов, для которых P-T параметры метаморфизма (метагенеза) определены несколькими независимыми способами и находятся в интервалах T = 200-300 °C, P == 1-3 кбар (Cabella et al., 1991; Luccheti, 1991; Flohr, Huebner, 1992; Marescotti, Frezzotti, 2000; Брусницын, 2013, 2015). Видимо, и для месторождения Ушкатын-III температура 250 \pm 50 °C и давление 2 \pm 1 кбар наиболее адекватно соответствуют условиям постседиментационных преобразований металлоносных отложений.

Минералогическое изучение слабометаморфизованных пород позволяет реконструировать ключевые особенности фазового состава исходных осадков и характер их постседиментационных изменений. Для железных и марганцевых руд месторождения Ушкатын-Ш главные результаты подобных исследований сводятся к следующим.

1. Преимущественное концентрирование железа и марганца в рудах в составе гематита, браунита и гаусманнита указывает на изначальное накопление металлов в форме оксидов Fe^{3+} и Mn^{3+}/Mn^{4+} , как это чаще всего имеет место в современном океане. Реликты исходно-осадочных оксидов марганца в изученных рудах иногда устанавливаются в виде включений в брауните. Последующие преобразования осадков протекали при *P*–*T* параметрах, одинаковых для всех пород месторождения. Поэтому наблюдаемое разнообразие минералогии руд здесь обусловлено неодинаковым составом металлоносных отложений. Многочисленные исследования показали, что при одних и тех же температурах и давлениях образование различных минеральных ассоциаций в железо- и марганценосных отложениях контролируется окислительно-восстановительной обстановкой литогенеза, которая в свою очередь во многом зависит от содержания в породах реакционноспособного органического вещества (OB) (Roy, 1981; Dasgupta, 1997; Abs-Wurmbach, Peters, 1999; Konhauser, 2007; Брусницын, 2007, 2013).

Деструкция ОВ при захоронении осадков создает восстановительную обстановку (с низкой f_{O_2} и высокой f_{CO_2}). В таких условиях исходные оксиды марганца замещаются родохрозитом, гаусманнитом и силикатами Mn²⁺, среди которых особенно важен тефроит как индикатор низкой фугитивности кислорода. Наоборот, отсутствие ОВ способствует поддержанию окислительных условий (с высокой f_{O_2} и низкой f_{CO_2}), при которых оксиды марганца трансформируются в браунит – минерал Mn³⁺, являющийся в марганценосных отложениях главным маркером высокой фугитивности кислорода (рис. 5). Браунит может сосуществовать с гаусманнитом, но для этого необходимы экстремально высокие содержания марганца в рудах. Браунит редко ассоциирует с марганцевыми карбонатами, особенно с родохрозитом. Для этого необходимы высокие концентрации в поровых растворах одновременно и углекислоты, и свободного кислорода, что лишь изредка реализуется в локальных участках породы. Еще более редко встречается ассоциация браунита с тефроитом. Ее стабильность ограничивается как фугитивностью кислорода, так и соотношениями марганца и кремния в породах. В целом же "восстановленные" и "окисленные" фации метаморфизованных марганценосных отложений, как правило, хорошо индивидуализированы по минеральному составу и обычно пространственно разобщены. Переходные между ними разновидности встречаются редко. Именно это и наблюдается на месторождении Ушкатын-III, где гаусманнитовые и браунитовые руды отчетливо различаются по минеральному составу, и каждый из них слагает самостоятельные пласты или их крупные фрагменты. Показательно, что родохрозит сконцентрирован преимущественно в "восстановленных" гаусманнитовых, а не в "окисленных" браунитовых рудах, где главным карбонатом, так же как и во вмещающих известняках, является кальцит. Участие же в образовании родохрозита углекислоты, вырабатываемой при микробном разложении OB, а в образовании кальцита — углекислоты, растворенной в морской воде, в данном случае подтверждено результатами изотопного анализа углерода карбонатов (Брусницын и др., 2020).

Таким образом, гаусманнитовые (с тефроитом и родохрозитом) и браунитовые руды являются литифицированными аналогами металлоносных отложений, исходно накапливавших марганец в оксидной форме, но различавшихся по содержанию органического вещества. Взаимоотношения между двумя типа руд определяются реакцией:

$$3Mn^{2+}Mn_6^{3+}(SiO_4)O_8 = 5Mn^{2+}Mn_2^{3+}O_4 + 3Mn_2^{2+}(SiO_4) + 2O_2$$

Расход кислорода на окисление OB смещает равновесие вправо и способствует замещению браунита на гаусманнит и тефроит. Признаки этого процесса зафиксированы в рудах месторождения Ушкатын-III. Обратный же переход в обстановках, изолированных от атмосферного кислорода, практически нереален.

Как видно на диаграмме $\lg f_{O_2} - T$ (рис. 5), линия гематит-магнетитового буфера расположена ниже линий большинства реакций с участием минералов марганца. Поэтому гематит может ассоциировать практически со всеми минералами марганца, а гематитовые руды и гематит-кальцитовые породы могут слагать единые залежи как с гаусманнитовыми, так и с браунитовыми рудами.

2. Характерной чертой слабометаморфизорванных отложений является широкое развитие в них водосодержащих силикатов. В марганцевых рудах месторождения из 32 силикатов 22 содержат воду, в том числе 10 минералов – более 10 мас. % H₂O. Среди них породообразующие и ведущие второстепенные минералы со структурами типа серпентина, хлорита и стильпномелана: кариопилит, фриделит, пеннантит, клинохлор, шамозит и парсеттенсит. Образование этих минералов происходит за счет изначально присутствовавшего в осадках гидратированного силикатного субстрата – смектитов, тонкодисперсного Mn-Si вещества (геля?) и т.п. Реликты такого протолита местами сохраняются в рудах в виде включений сапонита и скоплений стекловатой фазы – неотокита. Кроме того, петрографические наблюдения показывают, что в условиях низкоградного метаморфизма кристаллизация тефроита, марганцевых гумитов, родонита и гранатов происходит преимущественно в результате замещения ими силикатной матрицы (неотокита, кариопилита, фриделита и т.п.) и значительно реже — в ходе реакций кварца с родохрозитом или кварца с оксидами марганца. На это, в частности, указывает постоянная ассоциация перечисленных минералов с кариопилитом и фриделитом. Причем скопления тефроита и марганцевых гумитов, как правило, локализованы либо непосредственно внутри кариопилитовых и/или фриделитовых обособлений, либо на их границе с карбонатами или гаусманнитом. Аналогичным образом наблюдаемые в некоторых разновидностях руд тесные срастания браунита с фриделитом свидетельствуют об участии силикатного протолита в образовании, по крайней мере, части браунита.

3. Количество главных и второстепенных минералов как в гаусманнитовых, так и в браунитовых рудах относительно невелико. Тем не менее, минеральные ассоциации в каждом из типов руд варьируют от слоя к слою, а также в пределах одного слоя. Причин тому несколько. Прежде всего, это небольшие послойные изменения химическо-го состава пород. Однако даже при близких соотношениях содержаний Mn, Ca, Si, Fe, Mg, Al и некоторых других элементов руды могут быть сложены различными минеральными ассоциациями, причем сочетания одних и тех же минералов могут изменяться на очень ограниченном пространстве — в пределах миллиметров или первых





Пр – пиролюзит, Бк – биксбиит, Гу – гаусманнит, Мн – манганозит, Бр – браунит, Рд – родонит, Пи – пироксмангит, Тф – тефроит, Кв – кварц, Гм – гематит, Мт – магнетит. Жирной линией выделена линия моновариантного равновесия браунита с тефроитом и гаусманнитом (Бр = Тф + Гу), разграничивающая поля стабильности "окисленных" (содержащих браунит) и "восстановленных" (содержащих тефроит) ассоциаций марганцевых пород. Границы этих полей отмечены серыми стрелками (*a*) и (*b*) соответственно. Пунктиром показана линия гематит-магнетитового буфера.

Fig. 5. $T-lg/O_2$ diagrams for system Mn–Si (according to Brusnitsyn, 2007, with additions). Minerals: Πp – pyrolusite, $\delta \kappa$ – bixbyite, Γy – hausnannite, MH – manganisite, δp – braunite, P_{π} – rhodonite, $\Pi \mu$ – pyroxmangite, $T\varphi$ – tephroite, KB – quartz, $\Gamma \mu$ – hematite, MT – magnetite.

сантиметров. Наблюдаемый в таких рудах набор минеральных ассоциаций невозможно адекватно отразить на единой диаграмме состав—парагенезис. Это означает, что минеральные равновесия здесь контролируются также и интенсивными факторами, локально меняющимися от места к месту, в данном случае — неодинаковыми концентрациями в поровых растворах углекислоты и кислорода. Например, в гаусманнитовых рудах увеличение концентрации CO₂ способствует стабилизации ассоциаций родохрозита с кариопилитом, а снижение — появлению вместо нее ассоциаций тефроита с родохрозитом или тефроита с кариопилитом:

$$\operatorname{Mn}_{5}(\operatorname{Si}_{4}O_{10})(\operatorname{OH})_{6} + \operatorname{3Mn}(\operatorname{CO}_{3}) = \operatorname{4Mn}_{2}(\operatorname{Si}_{04}) + \operatorname{3H}_{2}O + \operatorname{3CO}_{2}.$$

В этих же рудах увеличение концентрации O₂ делает устойчивой ассоциацию кариопилита с гаусманнитом, а снижение — ассоциацию тефроита с гаусманнитом и тефроита с кариопилитом:

> $4Mn_5(Si_4O_{10})(OH)_6 + 4MnMn_2O_4 = 16Mn_2(SiO_4) + 12H_2O + 2O_2.$ кариопилит тефроит

Вместе с тем, все шесть перечисленных выше ассоциаций установлены в одних и тех же образцах изученных руд. Это свидетельствует о неоднородном распределении CO_2 и O_2 в поровом растворе из смежных участков породы и о мозаичном (по Д.С. Коржинскому, 1957) характере минеральных равновесий в объеме рудных пластов или их фрагментов.

Точно так же в браунитовых рудах при высокой концентрации O₂ стабильной является ассоциация браунита с родонитом, а при низкой — ассоциации браунита с фриделитом и родонита с фриделитом:

$$2MnMn_6(SiO_4)O_8 + 34Mn(SiO_3) + 30H_2O = 6Mn_8(Si_6O_{15})(OH)_{10} + 3O_2.$$

браунит фриделит

Однако все три ассоциации нередко присутствуют совместно, что отражает локальные флуктуации концентраций кислорода в поровом растворе.

В свою очередь разные концентрации CO_2 и O_2 в поровом растворе могут быть вызваны неравномерным содержанием в исходных отложениях оксидов железа и марганца, органического вещества, глинистых минералов или иных гидратированных фаз, различной пористостью пород, наличием в них плохо проницаемых экранов-протекторов и т.п.

Отметим также, что в условиях низких температур протекание химических процессов ограничивается и кинетическими факторами, из-за чего не все реакции реализуются до конца. Поэтому, возможно, часть наблюдаемых минеральных ассоциаций являются метастабильными. Кроме того, устойчивость некоторых минералов может дополнительно определяться присутствием в их составе элементов-примесей, например Al и Mg в кариопилите и фриделите. В результате всего этого минеральный состав марганцевых руд на микроуровне представляет собой мозаичный набор лишь локально уравновешенных ассоциаций, что в целом довольно типично для слабометаморфизованных отложений разного состава.

4. В изученных породах широко развиты аутигенные минералы натрия – альбит, эгирин, натронамбулит, натриевые парсеттенсит и баннистерит. Для их образования требуется повышенное содержание Na в твердом веществе осадка и/или высокая концентрация этого элемента в поровых растворах. Судя по геологическим и петрографическим данным, привнос Na в рудоносную толщу из каких-либо внешних источников практически невероятен. Этот элемент изначально присутствовал в осадках. Накопление Na в металлоносных отложениях могло осуществляться, например, в составе бернессита Na(Mn³⁺Mn⁴⁺O)₈ · 3H₂O, смектитов или захороненной морской воды, которая удерживалась в осадке благодаря водоупорным экранам-протекторам (слойкам глин и т.п.). Не исключено также, что иловые или даже придонные (?) воды обладали повышенной соленостью. В пользу этого косвенно свидетельствует наличие в породах минералов, содержащих Cl, Li, B, Sr и Ba, – фриделита, натронамбулита, марганцевых аксинитов, стронцианита и барита.

5. В железных и особенно в марганцевых рудах установлено большое число акцессорных минералов (табл. 1). Среди них широко представлены минералы, содержащие B, F, S, V, Cu, Zn, As, Sr, Ag, Sb, Te, Ba, Hg, Pb и редкоземельные элементы (P3Э). Особо отметим присутствие в рудах Mn–Zn и Mn–Pb минералов – цинксодержащих гаусманнита и якобсита, гетеролита, кентролита и пиробелонита.

Равномерное распределение акцессорных минералов в объеме рудных тел, тесные сингенетичные срастания их с главными минералами железа и марганца, наличие Mn-Zn и Mn-Pb фаз свидетельствуют о синхронном накоплении Fe, Mn, Zn, As, Ba, Pb и других элементов в металлоносных осадках. Обогащение руд редкими элементами может быть обусловлено как минимум двумя причинами. Во-первых, известно, что седиментогенные оксиды и гидроксиды Fe³⁺ и Mn^{3+}/Mn^{4+} являются прекрасными сорбентами многих микроэлементов, активно улавливающими их из морской воды (Nicholson, 1992; Tribovillard et al., 2006; Maynard, 2010). Во-вторых, в период формирования железо- и марганценосных отложений морская вода, скорее всего, была насыщена микроэлементами за счет активно протекающей гидротермальной деятельности. Таким образом, повышенные концентрации редких элементов в исходных осадках вполне закономерны.

Последующие захоронение и метаморфизм металлоносных отложений привели к мобилизации редких элементов с образованием ими самостоятельных фаз или вхождением в состав минералов марганца. Причем благодаря тому, что при постседиментационных процессах трех-, а тем более четырехвалентный марганец первичных оксидов является сильным окислителем, создаются благоприятные условия для кристаллизации минералов, содержащих окисленные формы S, As и V, — барита, арсенатов и ванадатов марганца. Кроме того, появляется возможность для образования оксидов и силикатов Zn и Pb. Сходные условия минералообразования отмечались и на других месторождениях, марганцевые руды которых содержат акцессорную минерализацию цветных металлов (Frondel, Baum 1974; Roy, 1981; Langban..., 1999; Brugger, Giere, 2000; Holtstam, Mansfeld, 2001). Присутствие же в изученных нами рудах очень редкой вкрапленности сульфидов и их аналогов, видимо, связано с наличием в осадках органического вещества, стимулирующего локальное развитие сульфат-редукции.

Интересно присутствие в марганцевых рудах церианита-(Се) и других минералов редкоземельных элементов. Образование церианита-(Се) в данном случае объясняется окислением церия до Се⁴⁺ марганцем исходных оксидов. Этот процесс реализуется согласно экспериментально воспроизведенной реакции (Ohta, Kawabe, 2001):

$$2Ce^{3+} + Mn^{4+}O_2 + 2H_2O = 2Ce^{4+}O_2 + Mn^{2+} + 4H^+.$$

Протеканию данной реакции слева направо способствует слабощелочная среда минералообразования, типичная для карбонатсодержащих отложений. В результате этого церианит-(Ce) может сосуществовать с минералами Mn^{2+} (родохрозитом, тефроитом, фриделитом и др.). Преимущественная концентрация Ce в составе самостоятельной твердой фазы и тем самым удаление его из минералообразующей среды приводит к увеличению в составе реакционноспособных РЗЭ доли других элементов, прежде всего La и Nd. Это способствует образованию собственных минералов La и Nd – гаспарита-(La) и -(Nd), ретциана-(La) и -(Nd) и уэкфилдита-(La) и -(Nd). Однако подобный сценарий возможен только при отсутствии в породе органического вещества. В противном случае будет происходить растворение церианита с восстановлением церия согласно реакции (Дубинин, 2006):

$$4CeO_2 + CH_2O + 5H_2O + 11CO_2 = 4Ce^{3+} + 12HCO_3^{-}$$

Таким образом, образование церианита и других минералов P3Э контролируется локальными соотношениями в породах лантаноидов, оксидов Mn^{4+} и органического вещества.

6. Наличие в основной массе железных и марганцевых руд акцессорных минералов F, S, Zn, As, Sr, Ag, Sb, Te, Ba и Pb и тем более собственных Mn–Zn и Mn–Pb фаз роднит пластовые металлоносные отложения с жильными гидротермальными рудами цветных металлов. Более того, вмещающие залежи железных и марганцевых руд известняки содержат рассеянную вкрапленность сфалерита и галенита. То есть формирование всех отложений рудоносной пачки происходило в обстановке обогащения придонных вод микроэлементами, наиболее вероятным источником которых служили гидротермальные растворы. Все это дает основание считать железные и марганцевые руды месторождения Ушкатын-III парагенетически связанными с залегающими на одном с ними стратиграфическом уровне гидротермальными барит-свинцовыми рудами. Вслед за Н.С. Скрипченко (1989) мы полагаем, что на изученном месторождении все типы руд являются продуктами развития единой гидротермальной системы, они сформировались одновременно, но в разных структурно-фациальных зонах морского бассейна. Если бы барит-свинцовая минерализация была поздней по отношению к железной и марганцевой, как это предполагали первые исследователи месторождения (Каюпова, 1974; Митряева, 1979; Рожнов, 1982), то было бы трудно объяснить, почему обогащение редкими элементами происходило не вдоль отдельных тектонических нарушений, а по всему объему уже сформировавшейся рудоносной пачки.

Генетическая сопряженность руд железа, марганца и цветных металлов предполагается для многих месторождений гидротермально-осадочного происхождения (Roy, 1981; Langban..., 1999; Brugger, Giere, 2000; Holtstam, Mansfeld, 2001; Papavassiliou et al., 2017). Считается, что марганцевые руды и руды цветных металлов являются продуктами эволюции единых гидротермальных систем: основная масса цветных металлов осаждается в сульфидной форме из высокотемпературных растворов на некоторой глубине от земной поверхности, а марганца — в оксидной форме из низкотемпературных растворов, достигших морского дна. При этом наличие сульфидных руд в подстилающих марганцевоносные отложения толщах нередко лишь гипотетично, так как на дневной поверхности они не обнажены. Для месторождения Ушкатын-III таких проблем нет, поскольку оно прекрасно вскрыто действующим карьером и плотной сетью разведочных скважин. В отличие от большинства других объектов, залежи барит-свинцовых, а также, по крайней мере, части железных и марганцевых руд здесь расположены на одном стратиграфическом уровне и в непосредственной близости друг от друга.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рудные залежи месторождения Ушкатын-III относятся к широко распространенным в природе слабометаморфизованным гидротермально-осадочным отложениям. Вместе с тем, по особенностям геологического строения это месторождение не имеет полных аналогов в других регионах. Минеральный состав главных марганцевых руд также специфичен. Помимо характерных для этого типа руд минералов (браунита, гаусманнита, родохрозита, кариопилита и др.) в них установлены разнообразные фазы Zn, As, Ba, Pb, P3Э и других редких элементов, а также минералы Mn–Zn и Mn–Pb (цинксодержащие гаусманнит и якобсит, гетеролит, кентролит и пиробелонит). Пространственно-возрастные взаимоотношения между минералами свидетельствуют о синхронном накоплении Fe, Mn, Zn, As, Ba, Pb и других элементов в исходных металлоносных осадках и их последующем локальном перераспределении в процессе метаморфизма, приведшем к кристаллизации собственных фаз. Наличие минералов цветных металлов и бария роднит марганцевые руды с залегающими в непосредственной близости с ними барит-свинцовыми рудами. Вероятнее всего, оба этих типа руд формировались одновременно как продукты эволюции единой гидротермальной системы. Кроме того, состав марганцевых руд месторождения Ушкатын-III является убедительным свидетельством того, что образование многих силикатов марганца не требует высоких температур и давлений и может происходить уже на относительно ранних стадиях литогенеза, когда вмещающие породы сохраняют типично седиментогенно-диагенетические текстуры, структуры и хорошо сохранившиеся реликты микрофауны.

Авторы выражают благодарность председателю правления АО "Жайремский ГОК" (пос. Жайрем, Республика Казахстан) А.Ю. Бурковскому и геологам этого предприятия В.А. Волкову, О.А. Муратову, А.Н. Абдельмановой, Ж.Ж. Акимееву, К.А. Акшаловой, А.С. Бурханову, Р.Б. Иваковой, Г.К. Турлыновой за содействие в реализации полевых работ. Исследования выполнены с использованием аналитических возможностей ресурсных центров Санкт-Петербургского государственного университета "Рентгенодифракционные методы исследования", "Микроскопии и микроанализа" и "Геомодель".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Брусницын А.И. Ассоциации марганцевых минералов как индикаторы фугитивности кислорода при метаморфизме металлоносных отложений // Геохимия. **2007**. № 4. С. 345–363.

Брусницын А.И. Минералогия марганцевоносных метаосадков Южного Урала. СПб.: СПбГУ, ООО "ИПК КОСТА", **2013**. 160 с.

Брусницын А.И. Парнокское марганцевое месторождение, Полярный Урал: минералогия, геохимия и генезис руд. СПбГУ: Институт наук о Земле, **2015**. 116 с.

Брусницын А.И., Кулешов В.Н., Садыков С.А., Перова Е.Н., Верещагин О.С. Изотопный состав (δ¹³С и δ¹⁸О) и генезис марганценосных отложений месторождения Ушкатын-III, Центральный Казахстан // Литология и полез. ископаемые. **2020**. № 6. С. 522–548.

Бузмаков Е.И., Шибрик В.И., Рожнов А.А., Середа В.Я., Радченко Н.М. Стратиформные железо-марганцевые и полиметаллические месторождения Ушкатынского рудного поля (Центральный Казахстан) // Геол. рудн. месторождений. **1975**. № 1. С. 32–46.

Бушмин С.А., Глебовицкий В.А. Схема минеральных фаций метаморфических пород // ЗРМО. 2008. № 2. С. 1–13.

Варенцов И.М., Веймарн А.Б., Рожнов А.А., Шибрик В.И., Соклова А.Л. Геохимическая модель формирования марганцевых руд фаменского рифтогенного бассейна Казахстана (главные компоненты, редкие земли, рассеянные элементы) // Литология и полез. ископаемые. **1993**. № 3. С. 56–79.

Веймарн А.Б., Милановский Е.Е. Фаменский рифтогенез на примере Казахстана и некоторых других регионов Евразии. Статья 1 // Бюлл. МОИП. Отд. геол. **1990**. № 4. С. 34–47.

Дубинин А.В. Геохимия редкоземельных элементов в океане. М.: Наука, 2006. 359 с.

Калинин В.В. Метаморфизм в марганцевых и железо-марганцевых рудах месторождений Ушкатынской группы (Центральный Казахстан) / Геология и геохимия марганца. Отв. ред. И.М. Варенцов. М.: Наука, **1982.** С. 122–127.

Калинин В.В. Комплексные железо-марганцевые и цинк-свинец-баритовые руды месторождений Ушкатынской группы (Центральный Казахстан) / Вулканогенно-осадочные и гидротермальные марганцевые месторождения. Отв. ред. И.В. Витовская. М.: Наука, **1985**. С. 5–64.

Калинин В.В., Рожнов А.А., Бузмаков Е.И., Середа В.Я., Щибрик В.И. Вещественный состав руд и генетические особенности месторождений Ушкатынского рудного поля / Марганцевое рудообразование на территории СССР. Отв. ред. Д.Г. Сапожников. М.: Наука, **1984**. С. 131–137.

Каюпова М.М. Минералогия железных и марганцевых руд Западного Атасу (Центральный Казахстан). Алма-Ата: Наука, **1974**. 232 с.

Коржинский Д.С. Физико-химические основы анализа парагенезисов минералов. М.: Издво АН СССР, **1957**. 184 с.

Коробкин В.В., Буслов М.М. Тектоника и геодинамика западной части Центрально-Азиатского складчатого пояса (палеозоиды Казахстана) // Геология и геофизика. 2011. № 12. С. 2032–2055.

Логвиненко Н.В., Орлова Л.В. Образование и изменение осадочных пород на континенте и в океане. Л.: Недра, **1987**. 237 с.

Минералы: справочник / Под ред. Н.Н. Смоляниновой. М.: Наука, 1992. Т. IV. Вып. 2. 662 с.

Митряева Н.М. Минералогия барито-цинково-свинцовых руд месторождений Атасуйского района. Алма-Ата: Наука, **1979**. 219 с.

Пеков И.В. Новые минералы: где их открывают // Соросовский образовательный журн. **2001**. № 5. С. 65–74.

Рожнов А.А. О геолого-генетических особенностях марганцевого оруденения западной части Джаильминской мульды и месте марганцевого оруденения в ряду проявлений железа и полиметаллов района / Марганцевые месторождения СССР. Отв. ред. Д.Г. Сапожников. М.: Наука, **1967**. С. 311–324.

Рожнов А.А. Сравнительная характеристика марганцевых месторождений Атасуйского и Никопольско-чиатурского типов / Геология и геохимия марганца. Отв. ред. И.М. Варенцов М.: Наука, **1982**. С. 116–121.

Скрипченко Н.С. Прогнозирование месторождений цветных металлов в осадочных породах. М.: Недра, **1989**. 207 с.

Щерба Г.Н. Некоторые особенности изучения месторождений атасуйского типа // Изв. АН КазССР. Сер. геол. **1964**. № 5. С. 15–33.

Щерба Г.Н. Месторождения атасуйского типа // Геол. рудн. месторождений. **1967**. № 5. С. 106–114.

Япаскурт О.В. Предметаморфические изменения осадочных пород в стратисфере. Процессы и факторы. М.: ГЕОС, **1999**. 260 с.

Mineralogy of Iron and Manganese Ores of the Ushkatyn-III Deposit, Central Kazakhstan

A. I. Brusnitsyn^{*a*}, *, E. N. Perova^{*a*}, O. S. Vereshchagin^{*a*}, S. N. Britvin^{*b*}, **, N. V. Platonova^{*c*}, ***, and V. V. Shilovskikh^{*d*}, ****

^aSaint Petersburg State University, Department of Mineralogy, Saint Petersburg, Russia ^bSaint Petersburg State University, Department of Crystallography, Saint Petersburg, Russia ^cResearch Center for X-ray Diffraction Studies, Saint Petersburg State University,

Research Center for X-ray Diffraction Studies, Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia

^dResearch Centre for Geo-Environmental Research and Modeling (GEOMODEL), Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia

*e-mail: a.brusnitsin@spbu.ru

**e-mail: sergei.britvin@spbu.ru

***e-mail: natalia.platonova@spbu.ru

****e-mail: spbu.geomodel@gmail.com

The Ushkatyn-III in Central Kazakhstan belongs to the weakly metamorphosed hydrothermal-sedimentary ore deposit of the Atasu type. For such objects, an association of stratabound bodies of iron-manganese and so-called polymetallic (lead-zinc and barite-lead) ores is typical. There are iron, manganese and barite-lead ores occurring in Ushkatyn-III. Ores are located in Upper Devonian limestones. Iron ores are composed of hematite, calcite and quartz. Two mineralogical types of manganese ores are distinguished: braunite and hausmannite ones. Hausmannite ores are composed of hausmannite, rhodochrosite, calcite, tephroite, sonolite, alleghanyite, and friedelite. Braunite ores are composed of braunite, calcite, quartz, albite, rhodonite, friedelite, and rhodochrosite. The mineral composition of these ores was formed during transformation of metalliferous sediments under $P \approx 2$ kbar at $T \approx 250$ °C. Initially, deposits accumulated iron and manganese in form of oxides and hydroxides of Fe^{3+} and Mn^{3+}/Mn^{4+} . Organic matter controlled the nature of post-sedimentary processes. Braunite ores were formed under oxidizing conditions, while hausmannite ores were formed under reducing ones. Hydrated silicates – caryopilite, friedelite, pennantite, clinochlore, chamosite, and parsettensite are indicators of the low temperatures of metamorphism. There is large number of accessory minerals found in iron and manganese ores. Among them, there are represented minerals containing B, F, S, V, Cu, Zn, As, Sr, Ag, Sb, Te, Ba, Hg, Pb and rare earth elements. Numerous Mn–Zn and Mn–Pb phases have been found here – zinc-bearing hausmannite and jacobsite, hetaerolite, kentrolite and pyrobelonite. The spatial-age relationships between minerals indicate the synchronous accumulation of Fe, Mn, Zn, As, Ba, Pb, and other elements in the primary metalliferous sediments, with their subsequent local redistribution during metamorphism, which led to crystallization of their phases. Presence of minerals of non-ferrous metals and barium makes manganese ores related to the baryte-lead ores occurring in the immediate vicinity to them. Most likely, both of these types of ores were formed simultaneously as products of the evolution of a single hydrothermal system.

Keywords: minerals of iron and manganese ores, metal-bearing sediments, metamorphism, hydrothermal-sedimentary deposits

REFERENCES

Abs-Wurmbach I., Peters Tj. The Mn–Al–Si–O system: an experimental study of phase relations applied to paragenesis in manganese-rich ores and rocks. *Eur. J. Miner.* **1999**. Vol. 2. P. 45–68.

Bailey S.W. Summary of recommendations of the AIPEA nomenclature committee. *Canad. Miner.* **1980**. Vol. 18. P. 143–150.

Bucher K., Grapes R. Petrogenesis of Metamorphic Rocks. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2011. 428 p.

Brugger J., Giere R. Origin and distribution of some trace elements in metamorhhosed Fe–Mn deposits, Val Ferrera, Eastern Swiss Alps. Canad. Miner. **2000**. Vol. 38. P. 1075–1101.

Brusnitsyn A.I. Associations of Mn-bearing minerals as indicator of oxygen fugacity during the metamorphism of metalliferous deposits. *Geochim. Inter.* **2007**. Vol. 45. P. 345–363.

Brusnitsyn A.I. Mineralogy of Manganese-bearing metasediments of the South Urals. Saint Petersburg: IPK KOSTA, 2013. 160 p. (in Russian).

Brusnitsyn A.I. Parnok manganese Deposit, Polar Urals: mineralogy, geochemistry and genesis. Saint Petersburg: Institute of Earth Sciences, **2015**. 116 p. (*in Russian*).

Brusnitsyn A.I., Kuleshov V.N. Sadykov S.A., Perova E.N. Vereshchagin O.S. Isotopic composition $(\delta^{13}C \ n \ \delta^{18}O)$ and genesis of Mn-bearing sediments in the Ushkatyn-III deposit, Central Kazakhstan. Lithol. Miner. Resour. **2020**. Vol. 55. N 6. P. 445–467.

Bushmin S.A., Glebovitsky V. A. Scheme of mineral facies of metamorphic rocks. Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.) 2008. N 2. P. 1–13 (in Russian).

Buzmakov E.I., Shibrik V.I., Rozhnov A.A., Sereda V.Ya., Radchenko N.M. Stratiform ferromanganese and base metal deposits in the Ushkatyn ore field (central Kazakhstan). Geol. Ore Deposits. 1975. N 1. P. 32–46 (in Russian).

Cabella R., Gaggera L., Lucchetti G. Isothermal-isobaric mineral equilibria in braunite-, rhodonite-, johannsenite-, calcite-bearing assemblages from Northen Apennine metacherts (Italy). *Lithos.* **1991**. Vol. 27. P. 149–154.

Dasgupta S. P–T–X relationships during metamorphism of manganese-rich sediments: current status and future studies. In: Manganese mineralization: geochemistry and mineralogy of terrestrial and marine deposits. Geol. Soc. Spec. Publ. London, **1997**. N 19. P. 327–337.

Dubinin A.V. Geochemistry of Rare Earth Elements in the Ocean. Moscow: Nauka, **2006**. 359 p. (*in Russian*).

Flohr M.J.K., Huebner J.S. Mineralogy and geochemistry of two metamorphosed sedimentary manganese deposits, Sierra-Nevada, California, USA. Lithos. 1992. Vol. 29. P. 57–85.

Frondel C., Baum J. Structure and mineralogy of the Franklin zinc-iron-manganese deposit, New Jersey. *Econom. Geol.* **1974**. Vol. 69. P. 157–180.

Holtstam D., Mansfeld J. Origin of a carbonate-hosted Fe-Mn-(Ba-As-Pb-Sb-W) deposit of Langban-type in central Sweden. *Miner. Deposita*. **2001**. Vol. 36. P. 641-657.

Kalinin V.V. Metamorphism of manganese and ferromanganese ores in the Ushkatyn group deposits (Central Kazakhstan). In: Geology and Geochemistry of Manganese. Ed. Varentsov I.M. Moscow: Nau-

ka, 1982. P. 122–127 (in Russian).
 Kalinin V.V. Complex ferromanganese and zinc-lead-barite ores in the Ushkatyn group deposits (Central Kazakhstan). In: Volcanosedimentary and Hydrothermal Manganese Deposits. Ed. Vitovskaya

I.V. Moscow: Nauka, 1985. P. 5–64 (in Russian).

Kalinin V.V., Rozhnov A.A., Buzmakov E.I., Sereda V.Ya., Shchibrik V.I. Mineral composition of ores and genetic peculiarities of the Ushkatyn ore field. In: Manganese Ore Formation in the Soviet Union. Ed. Sapozhnikov D.G. Moscow: Nauka, **1984**. P. 131–137 (*in Russian*).

Kayupova M.M. Mineralogy of Iron and Manganese Ores in Western Atasu: Central Kazakhstan. Alma-Ata: Nauka, **1974**. 232 p. (*in Russian*).

Konhauser K. Introduction to geomicrobiology. Blackwell Publishing, 2007. 425 p.

Korobkin V.V., Buslov M.M. Tectonics and geodynamics in the western part of the Central Asian foldbelt: Paleozoides of Kazakhstan). Geol. Geoph. 2011. N 12. P. 2032–2055 (in Russian).

Korzhinsky D.S. Physical and chemical bases of analysis of mineral parageneses. Moscow: Acad. Sci. USSR, **1957**. 184 p.

Langban, the Mines, their Minerals, History and Explorers. Eds. Holtstam D., Langhof J. Stockholm: Raster Forlag, **1999**. 215 p.

Liou J.G., Maruyama S., Cho M. Phase equilibria and mineral parageneses of metabasites in lowgrade metamorphism. *Miner. Mag.* **1985**. Vol. 49. P. 321–333.

Logvinenko N.V., Orlova L.V. Genesis and transformation of sedimentary rocks on the continent and in the ocean. Leningrad: Nedra, **1987**. 237 p. (*in Russian*).

Lucchetti G. Tephroite from Val Graveglia metacherts (Liguria, Italy): mineral data and reaction for Mn-silicates and Mn–Ca-carbonates. *Eur. J. Miner.* **1991**. Vol. 3. P. 63–68.

Maresch W.V., Mottana A. The pyroxmangite-rhodonite transformation for the MnSiO₃ composition. *Contrib. Miner. Petrol.* **1976**. Vol. 55. P. 69–79.

Marescotti P., Frezzotti M.L. Alteration of braunite ores from Eastern Liguria (Italy) during syntectonic veining processes: mineralogy and fluid inclusions. *Eur. J. Miner.* **2000**. Vol. 12. P. 341–356.

Maynard J.B. The chemistry of manganese ores through time: a signal of increasing diversity of earth-sufface environment. *Econ. Geol.* **2010**. Vol. 105. P. 535–552.

Minerals: Handbook. Ed. Smolyaninova N.N. Moscow: Nauka, 1992. Vol. IV. Iss. 2. 662 p. (in Russian).

Mitryaeva N.M. Mineralogy of Barite-Zinc-Lead Ores in Deposits of the Atasu Region. Alma-Ata: Nauka, **1979**. 219 p. (*in Russian*).

Nicholson K. Contrasting mineralogical-geochemical signatures of manganese oxides: guides to metallogenesis. *Econ. Geol.* **1992.** Vol. 87. P. 1253–1264.

Ohta A., Kawabe I. REE(III) adsorption onto Mn dioxide (d-MnO2) and Fe oxyhydroxide: Ce(III) oxidation by δ-MnO₂. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **2001**. Vol. 65. N 5. P. 695–703.

Papavassiliou K., Voudouris P., Kanellopoulos C., Glasby G., Alfieris D., Mitsis I. New geochemical and mineralogical contraints on the genesis of the Vani hydrothermal manganese deposits at NW Milos island, Greece: comparison with the Aspro Gialoudi deposits and implications for the formation on the Molos manganese mineralization. Ore Geol. Rev. 2017. Vol. 80. P. 594–611.

Peacor D.R., Essen E.J. Caryopilite – a member of the friedelite rather than the serpentine group. *Amer. Miner.* **1980**. Vol. 65. P. 335–339.

Pekov I.V. New minerals: where they are discovered. *Soros Ed. J.* **2001**. N 5. P. 65–74 (*in Russian*). *Roy S.* Manganese Deposits. London: Academic Press, **1981**. 520 p.

Rozhnov A.A. Geological-genetic features of manganese mineralization in the western part of the Zhailminskaya depression and position of manganese mineralization in iron and polymetal ore occurrences of the region. In: *Manganese Ore Deposits in the Soviet Union*. Ed. Sapozhnikov D.G. Moscow: Nauka, **1967**. P. 311–324 (*in Russian*).

Rozhnov A.A. Comparative characteristics of manganese deposits of the Atasuysky and Nikopolchiatursky types. In: Geology and Geochemistry of Manganese. Ed. Varentsov I.M. Moscow: Nauka, **1982**. P. 116–121 (*in Russian*).

Shcherba G.N. Some features of studying of the Atasu-type deposits. Proc. Acad. KazSSR, Ser. Geol. **1964**. N 5. P. 15–33 (*in Russian*).

Shcherba G.N. The Atasu-type deposits. Geol. Ore Deposits. 1967. N 5. P. 106–114 (in Russian).

Shchipalkina N.V., Pekov I.V., Chukanov N.V., Biagioni C., Pasero M. Crystal chemistry and nomenclature of rhodonite-group minerals. Miner. Mag. 2019. Vol. 83. P. 829–835.

Skripchenko N.S. Prediction of of non-ferrous metal deposits in sedimentary rocks. Moscow: Ne-dra, **1989**. 207 p. (*in Russian*).

Tribovillaed N., Algeo T.J., Lyons T., Riboulleau A. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: an update. *Chem. Geol.* **2006**. Vol. 232. P. 12–32.

Varentsov I.M., Veimarn A.B., Rozhnov A.A., Shibrik V.I., Soklova A.L. Geochemical model of the formation of manganese ores in the Famennian riftogenic basin in Kazakhstan (main components, rare earth and trace elements). *Lithol. Miner. Resour.* **1993**. N 3. P. 56–79 (*in Russian*).

Veimarn A.B., Milanovskii E.E. The Fammenian riftogenesis: Example from Kazakhstan and some other regions in Eurasia: Communication 1. *Bull. Moscow Soc. Naturalists, Dep. Geol.* **1990**. N 4. P. 34–47 (*in Russian*).

Vereshchagin O.S., Britvin S.N., Perova E.N., Brusnitsyn A.I., Polekhovsky Y.S., Shilovskikh V.V., Bocharov V.V., van der Burgt A., Cuchet S., Meisser N. Gasparite-(La), La(AsO₄), a new mineral from Mn ores of the Ushkatyn-III deposit, Central Kazakhstan, and metamorphic rocks of the Wanni glacier, Switzerland. Amer. Miner. **2019**. Vol. 104. P. 1469–1480.

Yapaskurt O.V. Premetamorphic transformations of sedimentary rocks in the stratosphere. Processes and factors. Moscow: GEOS, **1999**. 260 p. (*in Russian*).

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ТИПА ЗОЛОТОРУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПО МИНЕРАЛОГИИ САМОРОДНОГО ЗОЛОТА ВЕРХНЕАМГИНСКОГО РАЙОНА (ЯКУТИЯ)

© 2021 г. д. чл. З. С. Никифорова^{1, *}, д. чл. Г. С. Анисимова^{1, **}, Е. П. Соколов^{2, ***}, А. Г. Каженкина^{1, ****}

¹Институт геологии алмаза и благородных металлов СО РАН, пр. Ленина, 39, Якутск, 678980 Россия ²AO "Якутскгеология", ул. Кальвица, 24, Якутск, 677009 Россия *e-mail: znikiforova@yandex.ru **e-mail: g.s.anisimova 1952@mail.ru ***e-mail: geopoisk@sakha.ru ****e-mail: asiak@rambler.ru

> Поступила в редакцию 09.07.2020 г. После доработки 23.11.2020 г. Принята к публикации 10.12.2020 г.

Изучены минералого-геохимические особенности россыпного золота руч. Таяхтах, Горелый, Крутой и рудные минералы коренных проявлений Хатырхайского руднороссыпного узла с целью прогнозирования типа золоторудных месторождений. Показано, что золото по типоморфным признакам однотипное и представлено в основном мелкой фракцией (0.1–0.25 мм), гемиидиоморфными (неправильными) формами выделения и высокой пробностью. Примеси элементов платиновой группы в россыпном золоте, повышенные содержания меди, железа и висмута, микровключения теллуровисмутита, галеновисмутита, галенита, халькопирита свидетельствуют о том, что коренными источниками золота являются скарновые тела, приуроченные к зонам экзоконтактов интрузива и даек сиенитов. Изучение минералого-геохимических особенностей россыпного золота и минералогии коренных руд Хатырхайского рудно-россыпного узла позволило выработать индикаторные признаки россыпного и рудного золота для золото-скарновых месторождений. Сопоставление полученных результатов с типоморфными особенностями россыпного и рудного золота месторождений Центрального Алдана позволило прийти к выводу о том, что коренным источником россыпного золота является золото-скарновый (лебединский) тип оруденения. Установлено, что золото-скарновые тела залегают в зонах контактов интрузивов (гранито-гнейсов, сиенитов) и вмещающих доломитов, которые распространены на всей территории Хатырхайского рудно-россыпного поля, что позволяет расширить площадь формирования оруденения лебединского типа.

Ключевые слова: россыпное золото, микровключения, минералого-геохимические индикаторы, рудно-россыпной узел, прогнозирование, золоторудные месторождения **DOI:** 10.31857/S0869605521010093

КРАТКАЯ ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Хатырхайское рудно-россыпное поле находится в центральной части Верхнеамгинского золотоносного района Алдано-Становой металлогенической провинции (рис. 1) и расположено на левобережье среднего течения руч. Хатырхай, правого притока р. Амга, в бассейне руч. Шайтан, Горелый, Таяхтах, Крутой, дренирующего склоны гольца Шайтан.

Центральную часть территории занимает позднемезозойский субщелочной массив горы Шайтан, представляющий собой многофазную интрузию сиенитов, расположенную на северном склоне Ямалахского горста, на участке ступенчатого погружения поверхности архейского фундамента в северном направлении под толщу нижнекембрийских терригенно-карбонатных осадков (Соколов, 2014; Анисимова и др., 2018). По данным Прокопьева и соавторов (2017), сиениты сложены калиевым полевым шпатом, альбитом, амфиболом и флогопитом, содержат апатит, титанит, кальцит, магнетит, монацит, эпидот, хлорит и барит. Интрузия слабо эродирована, о чем свидетельствуют многочисленные реликты кровли в виде ксенолитов мраморизованных и скарнированных пород. Сиениты пересечены непротяженными дайками лампрофиров.

На контактах с интрузией горы Шайтан доломиты мраморизованы и скарнированы. Скарны представлены магнетитовыми, тремолитовыми, флогопитовыми, везувиан-мелелитовыми и калишпат-диопсидовыми породами. Скарны и скарнированные породы с наложенной кварц-сульфидной минерализацией повсеместно золотоносны (содержание Au – десятые доли г/т, редко до 1–3.0 г/т). Повышенное содержание золота (0.12 до 0.96 г/т) установлено в скарнах, локализованных в осветленных сиенитах, содержащих кварцевые прожилки на контакте со скарнами (Соколов, 2014).

Золотоносные скарны, пространственно ассоциированные с проявлениями кварцзолото-сульфидного жильно-залежного типа и часто совмещенные с ними, выявлены в районе горы Шайтан (магнетитовый скарн с гнездами и прожилками кварц-гематитовой руды). Содержание золота в них колеблется от 0.2–0.7 до 4.8 г/т. В плотике россыпи руч. Шайтан выявлен магнетитовый скарн с кварц-пиритовой минерализацией, содержание золота в котором изменяется от 3 до 15 г/т. Наиболее высокое (весовое) содержание золота обнаружено в пробах, отобранных в элювиально-делювиальных отложениях экзоконтакта и кровли массива горы Шайтан. Содержание золота в магнетитовых скарнах с пирит-кварцевой минерализацией составляет 1.47–4.8 г/т, в пиритизированных биотит-авгитовых сиенитах–монцонитах – 0.2–0.3 г/т. В гематизированных дайках лампрофиров оно может достигать 3.2 г/т.

В долине руч. Крутой обнажен архейский фундамент. Здесь вскрыты гранито-гнейсы с прослоями и линзами пироксен-амфиболовых гнейсов и амфиболитов. На границе с чехлом осадочных отложений, на участках проявления интенсивной гидротермальной деятельности, кристаллические породы превращены в кварц-полевошпатслюдистые метасоматиты, в которых наблюдается золотосульфидная минерализация. В левом борту руч. Крутой вскрыты березитизированные гнейсы с золоторудной минерализацией. При вариациях содержаний золота в березитах 1.06–8.65 г/т среднее

Рис. 1. Геологическая карта Хатырхайского рудно-россыпного поля (по материалам В.И. Лядина, 1964 г. и Е.П. Соколова, 2017 г.).

1-4 – осадочные отложения (1 – аллювиальные, 2 – нерасчлененные отложения русла, 3-4 – венд-нижнекембрийские); 5 – верхний архей; 6 – дайковый лампрофировый комплекс; 7 – лебединский плутонический комплекс, моноцит-сиенит-гранитовый; 8 – амгинский комплекс, дайки диабазов; 9 – геологические границы; 10 – разрывные нарушения; 11 – мраморы, мраморизованные доломиты; 12 – экзоскарны; 13 – россыпные месторождения; 14 – рудные месторождения (*a*), пункты минерализации (*б*).

Fig. 1. Geological map of the Khatyrkhai ore-placer field (after V.I. Lyadin, 1964, and E.P. Sokolov, 2017): Sediments: 1 -alluvial; 2 -poorly defined riverbed sediments; 3-4 -Vendian – Lower Cambrian; 5 -Upper Archean; 6 -dike lamprophyric complex; 7 -Lebedinsky monocyte-syenite-granite plutonic complex; 8 -Amginsky complex, diabase dikes; 9 -geological boundaries; 10 -faults; 11 -marbles, marbled dolomites; 12 -exoskarns; 13 -placer deposits; 14 - ore deposits (a), mineralization points (δ).



содержание Au равно 2.2 г/т, средняя мощность березитовых тел составляет 8.0 м. Рудная минерализация (пирит, халькопирит, пирротин, гематит и сульфосоли Bi) прожилково-вкрапленная, приурочена к участкам рассланцевания и сопровождается дайками лампрофиров и кварц-сульфидными прожилками.

Перекрывающая архейский фундамент осадочная толща сложена субгоризонтально залегающими отложениями усть-юдомской свиты (доломитами, кремнями, внутриформационными брекчиями). В правом борту руч. Таяхтах эти отложения прорваны небольшим штоком сиенитов. Здесь же отмечаются рудные скарновые залежи лебединского типа, а также кварц-лимонитовые метасоматиты с высоким содержанием Au (до 100 г/т). В верхнем течении руч. Таяхтах обнаружена аналогичная рудная залежь с содержанием Аи, которое изменяется от 0.47 до 13.6 г/т. Оруденелыми являются кварц-лимонитовые метасоматиты, развивающиеся по доломитам и образующие линзу в кровле силла лампрофиров. Видимая мощность оруденелой части линзы равна 0.2–1.0 м. Истоки руч. Горелый дренируют шток горы Шайтан и глинисто-песчано-глинистые отложения с галькой и щебнем кембрийских и архейских пород. Россыпная золотоносность руч. Горелый связана именно с этим слоем. Следует отметить присутствие гематитовой гальки размером до 25-30 см в предплотиковой области с наложенными гидротермально-метасоматическими процессами – сульфидизацией (развитием пирита, халькопирита и галенита), серицитизацией и окварцеванием. Непосредственно под золотоносным пластом, предположительно, располагается рудное тело, приуроченное к зоне дробления и представленное рыхлыми дезинтегрированными образованиями кварц-гематитового состава.

Россыпная золотоносность установлена еще в начале прошлого века в руч. Таяхтах, Горелый и Крутой, дренирующих венд-нижнекембрийские терригенно-карбонатные отложения, прорванные силлами и дайками лампрофиров и сиенит-порфиров. Россыпь руч. Крутого находится в основном в поле развития верхнеархейских пород, представленных гранито-гнейсами, содержащими прожилково-вкрапленную минерализацию. Россыпь руч. Крутой – самая богатая на Хатырхайском рудном поле. Среднее содержание золота здесь изменяется в пределах 2.5-6.0 г/м³. Аллювиальные отложения представлены песчано-галечно-гравийным материалом с глиной и обильной галькой гематит-магнетитового состава. Минералы тяжелой фракции в этих отложениях представлены гематитом, магнетитом, лимонитом, пироксеном, в них присутствуют амфиболы, эпидот, спорадически встречаются монацит и рутил. Россыпь руч. Таяхтах характеризуется наличием самородков и содержанием золота до 2 г/м³. В правом борту ручья наблюдается зона гипергенеза в доломитах с линзами ржаво-рыжих кварц-лимонитовых руд. Шлиховые пробы руд имеют магнетит-гематит-пироксеновый состав. В россыпи руч. Горелый среднее содержание золота достигает 2 г/м³. Аллювиальные отложения здесь представлены песчано-гравийно-галечным материалом с глиной. Плотик россыпи сложен архейскими гранито-гнейсами, доломитами и минеттами, часто разрушенными до состояния дресвы и щебня. Минералы тяжелой фракции представлены в основном магнетитом и пироксеном. В плотике россыпи, в приконтактовой зоне пластовой интрузии и доломитов венда обнаружено золотокварц-сульфидное тело. Руды окисленные (кварц-лимонитовые), мощность залежи составляет 1.5 м с содержанием золота от 5 до 15.6 г/т.

По вопросу типов коренного оруденения золоторудных месторождений существуют различные предположения. По мнению А.А. Узункояна (Соколов и др., 2014), повышенные содержания редкоземельных элементов в геохимических ореолах указывают на Au–U оруденение типа Эльконка, а наличие в золоте высокого содержания Cu – оруденения медно-порфирового типа Гора Рудная (Молчанов и др., 2013, 2017; Терехов и др., 2016). Е.П. Соколов (2014) на основании анализа геолого-структурного строения Хатырхайского рудно-россыпного поля и результатов, полученных при геохимической съемке, пришел к выводу, что данная площадь перспективна на поиски золото-скарновых месторождений типа Лебединое. Было высказано мнение, что на данной территории возможно формирование месторождения типа Куранах (Прокопьев и др., 2017). Результаты изучения типоморфных особенностей россыпного золота руч. Горелый послужили основанием А.В. Терехову и соавторам (2016) прогнозировать на данной территории Аи-редкометально-полиметаллический, золото-Си-порфировый и скарновый типы золотого оруденения, характерные для месторождений Лебединского рудного узла.

С целью прогнозирования типов золоторудных месторождений на исследуемой площади проведено детальное изучение минералого-геохимических признаков (морфология, пробность, элементы-примеси, микровключения, внутреннее строение золотин и др.) россыпного золота и особенности минерального состава руд Хатырхайского рудно-россыпного поля по методике, разработанной Л.А. Николаевой и соавторами (2015).

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Для определения пробности и содержания примесей, изучения минеральных микровключений золотины впрессовывались в шашки из эпоксидной смолы. При изучении состава золота количественные взаимоотношения Au с Ag и другими элементамипримесями (Cu, Hg) определялись с помощью микроанализатора Camebax-Micro по результатам 3-5 замеров в центральных и краевых частях золотин. В расчет принимались результаты замеров только реликтов первичного золота. Содержание элементовпримесей определялось по методике И.П. Ланцева и др. (1971) атомно-эмиссионным спектральным анализом с использованием спектрографа ДСФ-8 в навесках 5 мг. Микровключения в золоте анализировались с помощью приставки к сканирующему электронному микроскопу JEOL JSM-6480 LV-энергетического спектрометра OXFORD INCA-sight. Количественный анализ проводился по методу XPP с использованием программного обеспечения INCA Energy. Условия анализа: ускоряющее напряжение 20 кВ, ток зонда 1.08 нА, время измерения 10 с. Условия съемки: напряжение 20кВ, ток 17 нА. Аналитические линии: Cu, Fe, Zn – $K\alpha$; Sb, S – $L\alpha$. Стандарты: CuSbS2 (халькостибит) — Cu, Sb, S; ZnS (сфалерит) — Zn; CuFeS2 (халькопирит) — Fe, PbS (галенит) – Pb; Te; FeAsS (арсенопирит) – As; BaSO4 (барит) – Ва. Оперативный поиск микровключений, а также обнаружение золота различной пробности внутри зерна осуществлялись в режиме обратно рассеянных электронов с использованием навигатора Point ID. Внутренние структуры россыпного золота изучены путем травления по методике, разработанной Н.В. Петровской и соавторами (1980). При травлении применялся реактив на основе царской водки, хромового ангидрида, хлористого железа и тиомочевины. Все анализы выполнены в лаборатории физико-химических методов анализа ИГАБМ СО РАН (аналитики Н.В. Лескова, С.К. Попова, Н.В. Христофорова). Для комплексного исследования руд, рудных и околорудных метасоматитов и рудовмещающих пород было выполнено микроскопическое изучение шлифов и аншлифов. Определение химического состава минералов (рудных, жильных и гипергенных), а также диагностика неизвестных минералов осуществлялись микрозондовым анализом.

МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ЗОЛОТА

Россыпное золото руч. Горелый, Крутой и Таяхтах обладает однотипными минералого-геохимическими признаками (Никифорова, Каженкина, 2018). Выявлены следующие особенности гранулометрического состава и морфологии россыпного золота (рис. 2).





Рис. 2. Морфология, гранулометрический состав и пробность россыпного золога по руч. Таяхтах, Горелый и Крутой Fig. 2. Morphology, grain size composition and fineness of placer gold in creeks Tayakhtakh, Gorely and Krutoy,

№ п/п	Объект	Fe	Sb	Pt	Pb	Sn	Cu	As	Mn	Pd	Co	Ni	Bi	Zn
1	Руч. Крутой	1150	350	330	420	400	830	240	320	370	430	410	500	290
2	Руч. Таяхтах	2000	-	_	450	-	370	-	18	_	-	-	240	-
3	Руч. Горелый	730	_	-	23	_	980		14		_	Ι	100	

Таблица 1. Содержания элементов-примесей (Γ/T) в россыпном золоте Верхнеамгинской площади **Table 1.** Contents of minor elements (ppm) in placer gold of the Verkhneamginskaya area

Примечание. Нижний и верхний пределы определения элементов (г/т): Fe 20–115, Sb 20–1080, Pt 20–550, Pb 12–560, Sn 12–550, Cu 6–9700, As 200–1100, Mn 6–970, Pd 6–520, Co 10–1150, Ni 12–560, Bi 6–570, Zn 90–1200. Аналитик: С.Ю. Коркина, отдел физико-химических методов анализа ИГАБМ СО РАН. Прочерк – со-держание элемента ниже порога чувствительности метода.

Золото представлено в основном фракциями 0.1–0.25 мм (50–70%) и 0.25–0.5 мм (20–30%), единицы процентов составляют золотины более крупных размеров (>1–4 мм). В россыпи руч. Таяхтах, в отличие от шлихового золота руч. Горелый и Крутой, преобладает мелкая фракция 0.1–0.25 мм (до 95%). Характеризуется рудным обликом и наблюдается в виде слабоокатанных гемиидиоморфных (неправильных), комковидных, пластинчатых, реже идиоморфных (единицы процентов) и дендритовидных индивидов. Поверхность золотин ямчато-бугорчатая, мелкоямчатая, шагреневая, иногда почковидная, пупырчатая. На поверхности некоторых золотин сохранились ограненные кристаллические отпечатки.

Единичные золотины находятся в сростках с калиевым полевым шпатом, кварцем и гидроксидами железа (гётитом, гидрогётитом), образованными в результате окисления сульфидов. Золото практически неокатанно (в 90% случаев степень окатанности варьирует от слабоокатанной до неокатанной). В углублениях слабоокатанных зерен отмечаются бурые пленки гидроксидов железа темно-коричневого цвета и пелитовый материал. В целом, морфологические характеристики золота Хатырхайского руднороссыпного поля практически одинаковые. Однако в среднем течении руч. Таяхтах преобладает весьма мелкое пылевидное золото (-0.1 мм), представленное неокатанными золотинами игольчатой и крючковатой формы, ограненными индивидами светло-желтого (лимонного) цвета, что свидетельствует о поступлении тонкодисперсного золота из рудного источника, предположительно, золотосульфидной формации.

При изучении химического состава россыпного золота установлено, что его пробность в руч. Таяхтах, Горелый и Крутой мало изменяется. Во всех россыпях преобладает высокопробное (900-980‰) золото (80-90% золотин) и присутствует среднепробное (800-899‰) золото (до 10-20% золотин). Повышенное содержание среднепробного золота (800-900‰) отмечается в руч. Таяхтах (30% золотин). В россыпях руч. Горелый и Таяхтах самородное золото содержит примеси Fe, Cu, Bi, Pb и Mn. Отмечаются повышенные содержания меди и железа (до 0.01 и 0.07% соответственно) (табл. 1). В золоте руч. Крутой наблюдается весь спектр определяемых элементов-примесей (по убыванию содержаний): Fe, Cu, Bi, Co, Pb, Ni, Sn, Pd, Sb, Pt, Mn, Zn и As. И лишь в россыпном золоте руч. Крутой обнаружены примеси элементов платиновой группы (ЭПГ) — Pt (0.033 мас. %) и Pd (0.037 мас. %); здесь же отмечены примеси Ni (0.004 мас. %) и Со (0.043 мас. %). По мнению Л.А. Николаевой и др. (2015), такими индикаторными признаками состава обладает самородное золото золото-скарновых месторождений. В целом, по типоморфным признакам состава, включая наличие примесей ЭПГ, россыпное золото во всех ручьях однотипное и соответствует золоту золото-скарновых месторождений.

Россыпное золото руч. Таяхтах, Горелый и Крутой обладает сходным внутренним строением (рис. 3). Золотины по размеру преимущественно средние и крупные (рис. 3, a, δ), часто встречаются разнозернистые индивиды, как с полигональными,


Рис. 3. Внутренние структуры золотин.

a – крупнозернистая; δ – среднезернистая; e – срастание двух золотин, близких по пробности (светло-желтое – пробность 950‰, серо-желтое – 890‰) с фрагментами высокопробной оболочки; e – высокопробное (970‰) золото с обособлением в межзерновых пространствах более серебристого золота; ∂ – среденепробное золото (830–890‰) в тесном срастании с кварцем; e – высокопробное золото в срастании с кварцем. **Fig. 3.** Internal structures of placer gold: a – соаrse-grained; δ – medium-grained; e – intergrowth of two gold grains similar by fineness (light yellow – 950‰ fineness, gray-yellow – 890‰) with fragments of the high-grade gold rim; e – high-grade (970‰) gold with segregation of a more silvery phase in intergranular spaces; ∂ – medium-grade gold (830–890‰) in close intergrowth with quartz; e – high-grade gold in intergrowth with quartz (bluish-gray).

так и с изометричными границами, характерными для самородного золота коренных месторождений (золото-скарнового типа). Зернистость в основном средняя, иногда встречаются монокристаллические индивиды. В некоторых золотинах обнаружено срастание самородного золота близкого по пробности (рис. 3, e). Для среднепробного золота характерны срастания округлых в плане зерен с расширенными межзерновыми границами, сложенными более серебристым золотом (рис. 3, e). Установлены сростки золота с кварцем, гематит-лимонитовыми и кварц-гематитовыми агрегатами (рис. 3, d, e).

В золоте обнаружена структура микрографического срастания самородного золота и рутила (рис. 7, Б, з). По периферии единичных золотин наблюдаются фрагменты неравномерной высокопробной (999‰) оболочки (рис. 3, в). Редкость высокопробных оболочек и микропрожилков указывает на непродолжительное пребывание самородного золота в зоне гипергенеза.

Среди микровключений в россыпном золоте преобладают теллуриды, представленные теллуровисмутитом Bi_2Te_3 (рис. 4, *a*), петцитом Ag_3AuTe_2 (рис. 4, *b*), гесситом Ag_2Te и алтаитом PbTe. В единичных золотинах в руч. Крутой и Таяхтах выявлены микровключения калаверита (AuTe₂). Из сульфидов в золоте чаще всего встречаются микровключения сфалерита (рис. 4, *b*), гринокита (рис. 4, *c*), галенита (рис. 4, *d*), иногда отмечаются единичные включения халькопирита и галеновисмутита (рис. 4, *e*). В некоторых золотинах установлены включения редкоземельных фосфатов – монацита



Рис. 4. Микровключения в россыпном золоте.

a — крупное идиоморфное обособление теллуровисмутита, δ — овальное обособление петцита, s — идиоморфное включение сфалерита, r — многочисленные включения гринокита, d — округлое включение галенита, e — идиоморфные включения галеновисмутита, κ — идиоморфное включение монацита, s — округлое включение ксенотима, u — срастание самородного золота (светлое) с гематитом (серое).

Fig. 4. Microinclusions in placer gold: a – large idiomorphic segregation of tellurobismuthite; δ – oval segregation of petzite; e – idiomorphic sphalerite inclusion; e – numerous inclusions of greenockite; ∂ – rounded inclusion of galena; e – idiomorphic inclusions of galenobismuthite; π – idiomorphic monazite inclusion; a – rounded inclusion of xenotime; u – intergrowth of native gold (light) with hematite (gray).

(рис. 4, *ж*) и ксенотима (рис. 4, 3). В руч. Таяхтах выявлены сростки золотин с гематитом (рис. 4, *u*), гематит-лимонитовыми и кварц-гематит-лимонитовыми агрегатами.

Микровключения породообразующих минералов (кварца, калиевого полевого шпата, кальцита) наблюдаются только в краевых частях золотин.

Проведенные исследования дают основание утверждать, что изученное россыпное золото бассейнов руч. Крутой, Таяхтах и Горелый характеризуется близкими типоморфными признаками. В россыпях преобладает мелкое высокопробное золото со сходными морфологическими особенностями – слабоокатанное, в основном неправильной формы, имеющее рудный облик. Слабая степень окатанности россыпного золота изученных объектов свойственна золоту ближнего сноса и указывает на тесную связь золотоносных россыпей с коренными источниками. Выявленные в россыпном золоте элементы-примеси и микровключения рудных и породообразующих минералов отражают специфику минерального состава Хатырхайского рудного поля, что дает основание предположить наличие коренных источников золотосульфидной форма-



Рис. 5. Типоморфные минералы золотоносной руды Хатырхайского рудно-россыпного поля.

a – сноповидные выделения гематита (Гм) в кварце, δ – ассоциация халькопирита (Хп), пирита (Пи) и галенита (Гл), e – включения галенита (Гл) в пирите (Пи), e – тесная ассоциация теллуровисмутита (Тв) и халькопирита (Хп), ∂ – включение гринокита (Гр) в раздробленном пирите (Пи), e – ассоциация петцита (Пц), гессита (Гс) и алтаита (Алт) в кварце, \mathcal{H} – гипидиоморфные кристаллы самородного золота (Au) в срастании с гётитом (Гт), 3 – неправильные выделения самородного золота (Au) в доломите, u – развитие прожилковидных выделений монацита (Мн) на границе рутила (Рт) и кварца.

Fig. 5. Typomorphic minerals of gold ore of the Khatyrkhay ore-placer field: a – sheaf-like segregations of hematite (ΓM) in quartz; δ – association of chalcopyrite ($\Pi \pi$), pyrite ($\Pi \mu$) and galena ($\Gamma \pi$); a – inclusions of galena ($\Gamma \pi$) in pyrite ($\Pi \mu$); e – close association of tellurobismuthite (T B) and chalcopyrite ($\Pi \pi$); π – inclusion of greenockite (Γp) in fragmented pyrite ($\Pi \mu$); e – association of petzite ($\Pi \mu$), hessite (Γc), and altaite ($\Lambda \pi$) in quartz; \mathcal{H} – hypidiomorphic crystals of native gold (Au) in intergrowth with goethite (ΓT); 3 – irregular particles of native gold (Au) in dolomite; u – development of veinlet-like segregations of monazite (M H) at the boundary of rutile (P T) and quartz.

ции (лебединского типа) и ожидать по условию образования золото-скарновый тип оруденения.

МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ ЗОЛОТОНОСНОЙ РУДЫ

По результатам ранее проведенных исследований (Анисимова, 2017; Анисимова и др., 2018; Прокопьев и др., 2017), в состав золотоносной руды в пределах Хатырхайского поля входят гематит, магнетит, халькопирит, пирит, пирротин, борнит, сфалерит, галенит, теллуровисмутиты, самородное золото. В рудах выявлены единичные выделения теннантита, бурнонита, буланжерита, петцита, гессита и алтаита. Акцес-

Минерал	Fe	Cu	Pb	Zn	Co	Ni	Bi	Te	Au	Ag	As	Sb	S	0	Сумма
Пирит	45.95	_	_	-	1.02	0.45	_	_	_	_	_	_	53.39	_	100.46
Пирротин	60.00		_	_	1.15	0.48	_	_	_	_	_	_	37.82	_	99.45
Халькопирит	31.02	34.48	_	_	0.84	0.17	_	_	_	_	_	_	34.11	_	100.27
Магнетит	75.58		_	_	_	—	_	_	_	_	_	_	-	24.60	100.18
Теннантит	5.41	45.11	_	4.55	_	—	_	_	_	_	16.34	_	29.65	_	101.06
Бурнонит	—	13.94	42.24	—	_	—	—	—	—	—	—	24.00	20.21	—	100.39
Теллуровис- мутит	_	_	_	_	_	-	50.72	48.77	-	_	-	—	_	_	100.48
Гематит	67.38	-	_	_	_	—	_	_	_	_	_	_	-	30.75	100.95
Петцит*	-	-	_	_	_	—	_	32.67	25.31	41.86	-	-	—	_	99.84
Гессит*	0.48	—	—	—	_	—	_	34.62	4.91	60.71	_	_	—	—	100.72
Алтаит*	0.52	—	59.78	_	—	-	—	36.89	—	1.63	—	—	—	_	98.82

Таблица 2. Химический состав (мас. %) рудных минералов Хатырхайского рудно-россыпного поля **Table 2.** Chemical composition (wt %) of ore minerals of the Khatyrkhay ore-placer field

Примечание. * - данные Прокопьева и др. (2017).

сорные минералы рудовмещающих пород представлены баритом, монацитом, рутилом, апатитом, сванбергитом, голландитом. Гипергенные минералы представлены гётитом, развивающимся по пириту и халькопириту. Теллуриды висмута замещены по краям теллуритом висмута. Ковеллин и халькозин окаймляют выделения халькопирита.

Гематит – самый распространенный рудный минерал в пределах рудного поля, в русловых отложениях ручьев он часто представлен гематитовой галькой. Выделения гематита имеют радиально-лучистое, сноповидное и таблитчатое строение, наблюдаются в ассоциации с округло-ограненными кристаллами пирита и баритом (рис. 5, *a*; 7, A, *e*). Состав гематита стехиометричен, элементы-примеси не установлены (табл. 2).

Халькопирит — один из основных рудных минералов, встречается в виде прожилков мощностью 4-5 мм, гнезд и вкрапленности. Халькопирит ассоциирует с галенитом и пиритом, часто в нем наблюдаются выделения теллуровисмутита (рис. 5, δ , e; 7, A, a). По краям минерал замещается ковеллином и гидроксидами Fe, Cu. Состав халькопирита стехиометричен, иногда в нем присутствуют примеси Ni, Co (табл. 2).

Пирит встречается повсеместно, но в меньших количествах, чем халькопирит. Представлен идиоморфными зернами с прямоугольными сечениями, реже зернами неправильной формы. Образует рассеянную вкрапленность и микропрожилки. Ассоциирует с галенитом, халькопиритом, гринокитом и самородным золотом (рис. 5, δ , e, d; 7, A, e, u). Состав стехиометричен, редко в пирите содержатся примеси Ni, Co (табл. 2).

Теллуровисмутит находится в тесной ассоциации с халькопиритом. Форма выделений минерала разнообразная: таблитчатая, удлиненно-вытянутая, овальная, аллотриоморфная. Теллурид висмута встречается как в виде включений в халькопирите, так и в виде самостоятельных вкраплений в кварце (рис. 5, e; 7, A, a). Теллуровисмутит тесно ассоциирует с монацитом (рис. 7, A, δ). Химический состав теллуровистутита стехиометричен (табл. 2).

Теннантит – редкий минерал. Форма выделений овальная (рис. 7, A, *д*). Содержит мелкие включения галенита, иногда по краям замещается халькозином. Состав железистый (до 5.4%) (табл. 2).

Галенит наблюдается в виде кристаллов таблитчатой формы, часто ассоциирует с пиритом, сфалеритом, бурнонитом, самородным золотом (рис. 5, *б*, *в*; 7, A, *в*, *г*). Ино-



Пробность рудного золота, ‰



Fig. 6. Histograms of the fineness of primary gold of the Khatyrkhay field and diagrams of fineness vs. content of minor element for native gold of the Krutoy creek site.

гда образует мелкие включения в теннантите (рис. 7, A, d). Состав минерала стехиометричен.

По данным Прокопьева и др. (2017), в рудах встречаются единичные минеральные зерна *алтаита, гессита и петцита*. Теллуриды отмечаются в виде редкой вкрапленности в пирите и вмещающей породе, нередко образуют аллотриоморфнозернистые агрегаты и микропрожилки (рис. 5, *e*). Алтаит может содержать примесь Ag (до 1.63 мас. %), в зернистых агрегатах гессита выявлена примесь Au (до 4.9 мас. %) (табл. 2).

Монацит находится в ассоциации с рудными минералами — халькопиритом, пиритом, теллуровисмутитом (рис. 7, А, δ) и акцессорными минералами — апатитом, рутилом (рис. 5, *u*). Форма выделений — аллотриоморфная. Часто монацит образует оторочки совместно с гётитом и находится в ассоциации с сванбергитом. Среди редких элементов в составе минерала преобладают La, Ce и Nd, в некоторых случаях отмечаются примеси Th и F.

Барит обнаружен в рудовмещающих березитизированных сиенитах. Образует аллотриоморфные вкрапления, по краям замещаемые гётитом (рис. 7, А, *e*).

Тип минера- лизации	Грануломет- рический со- став	Форма	Проб- ность	Элементы- примеси	Внутренняя структура зо- лотин	Микро- включения
Медно- сульфидно- висмут- теллуридная	<0.0005-0.01 >0.25(мм), иногда мелкие самородки	Неправиль- ная, пластин- чатая, комко- видная, денд- ритовидная	850– 980 <i>‰</i>	Повышен- ные содержания Fe, Cu (0, <i>n</i> – <i>n</i> мас. %), Bi (0, 0 <i>n</i> –0, <i>n</i> мас. %), присутствие примесей ЭПГ	Крупнозер- нистая, сред- незернистая, гранулиро- ванная. Встречаются структуры распада межзерно- вых границ	Теллуро- висмутит, галено- висмутит, галенит, халькопирит, монацит, ксенотим

Таблица 3. Индикаторные признаки россыпного золота для золото-скарновых месторождений **Table 3.** Indicators of the placer gold for gold-skarn deposits

Самородное золото установлено в скарнированных породах, лимонит-гётитовых агрегатах, измененных сиенитах и березитизированных гранито-гнейсах. Форма золотин неправильная, иногда овальная, каплевидная, реже встречаются кристаллы. Также самородное золото образует микропрожилки в пирите (рис. 5, \mathcal{m} -3, 7, A, \mathcal{m} -u). Размеры выделений самородного золота не превышают 0.1 мм, пробность золота в основном высокая (952%), изменяется от 598 до 1000% (рис. 6). Низкопробное золото представлено единичными выделениями медистого золота, в составе которого содержание Си достигает 38 мас. %. В самородном золоте установлены примеси Ві (до 0.33 мас. %), Нg (до 0.31 мас. %), Cu (до 0.17 мас. %) и Pb (до 0.15 мас. %), Fe (до 0.04 мас. %), Pt (до 0.17%) (рис. 6). Золото ассоциирует с гётитом, пиритом, халькопиритом, баритом и монацитом (рис. 7, А, \mathcal{m} -u).

Из приведенных данных видно, что минеральный состав коренных руд близко соответствует составу микровключений в россыпном золоте.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изучение минералого-геохимических особенностей россыпного золота и минералогии руд Хатырхайского рудно-россыпного узла позволило выработать индикаторные признаки россыпного и рудного золота для данного золото-скарнового месторождения (табл. 3).

Россыпное золото представлено золотинами весьма мелких размеров (от 0.0005–0.1 до 0.25 мм), крайне редко встречаются более крупные выделения (самородки), пробностью 850–950‰, с повышенным содержанием примесей Сu, Fe, Bi. Иногда в россыпном золоте отмечаются примеси ЭПГ. Микровключения представлены теллуровисмутитом, галеновисмутитом, монацитом и ксенотимом. Установленные индикаторные признаки золота характерны для золото-скарновых месторождений медносульфидного-висмут-теллуридного типа.

Ранее Л.А. Николаевой и др. (2015) были установлены индикаторные признаки самородного золота для золото-скарновых месторождений, которые характеризуются тесной пространственной и, возможно, генетической связью золотоносной минерализации со скарнами и скарнированными породами, развивающимися на контакте интрузий гранитоидов с карбонатными породами, либо в непосредственной близости от контакта.

Повышенное содержание меди и связанное с этой особенностью рудного поля предположение о наличии на данной территории медно-порфирового оруденения типа Рябиновое не является сильным аргументом, поскольку такие содержания меди характерны и для золотоскарновых месторождений лебединского типа. Также наличие монацита и ксенотима в россыпном золоте и руде не доказывает образование золотоуранового оруденения типа Эльконка, а лишь показывает приуроченность скарнов к приконтактовым зонам гранито-гнейсовых массивов и даек щелочных сиенитов. Незначительное проявление гипергенных процессов не дает основания для прогнозирования месторождений типа Куранах.

Установлено, что россыпное золото руч. Таяхтах, Горелый, Крутой и микроминеральные включения в нем, а также самородное золото и рудные минералы в мраморизированных скарнированных доломитах, пластовых лампрофирах и метасоматически измененных сиенитах однотипны и представлены в основном высокопробным золотом, теллуридами и сульфидами, иногда редкоземельными фосфатами (рис. 7, табл. 1). Присутствие как в шлиховом золоте, так и в золотоносной руде таких минералов, как теллуровисмутит, галеновисмутит, галенит, халькопирит, монацит и ксенотим, характерных для золото-скарновых месторождений, свидетельствует о том, что основными источниками золотоносности Хатырхайского поля являются скарновые тела, приуроченные к зонам экзокотактов монцонит-сиенитовых интрузий с вмещающими доломитами. Подтверждением этого вывода служат выявленные ранее геолого-структурные позиции, которые сопоставимы с геологическими особенностями месторождений лебединского типа (Соколов, 2014).

Золотое оруденение на исследуемой территории приурочено к горизонтальным гётитгидрогетитовым залежам и скарнированным доломитам в экзоконтакте монцонитсиенитового лакколита. Рудные тела сложены гётит-гидрогётит-кварцевыми метасоматитами, развивающимися по сиенит-порфирам, скарнированными сульфиди-

Рис. 7. Минералы золотоносной руды (А) и микровключения в россыпном золоте (Б) Хатырхайского руднороссыпного поля.

А: a – халькопирит (Хп) с теллуровисмутитом (Тв); δ – теллуровисмутит (Тв) в оболочке смирнита (См), замещаемый монацитом (Мн) в кварце (Кв); e – обрастание галенитом (Гл) пирита (Пи); e – включения галенита (Гл) в сфалерите (Сф), d – теннантит (Тн) с включениями галенита (Гл), замещаемый халькозином (Хз); e – кристалл гематита (Гм) среди барита (Ба); w – кайма самородного золота (Au) вокруг окисленного карбоната (Кб) в измененных сиенитах; s – золото (Au) на контакте гётита (Гт) и калиевого полевого шпата (КПШ) в березитизированном гранито-гнейсе, u – прожилок золота (Au) в пирите (Пи). Б: a – округлое включение теллуровисмутита и халькопирита (темно-серое), δ – двухфазное идиоморфное обособление теллуровисмутита (серый), петцита (темносерый), e – округлое включение теллуровисмутита, e – идиоморфные выделения: галенита (1), гессита (2), теллуровисмутита (3), d – включение галенита, e – серое идиоморфное обособление монацита, черное – кальцит, w – серое – идиоморфное обособление минеральной фазы Y, Се, Nd, черное – кальцит, s – множественные идиоморфные обособления рутила в матрице самородного золота, u – золотина в срастании с гематит-лимонитовым агрегатом (по краям), золото (светлое) в сростке с калиевым полевым шпатом (темно-серое).

Fig. 7. Minerals of the gold-bearing ore (A) and microinclusions in placer gold (B) of the Khatyrkhay ore-alluvial field:

A (a-u): a – chalcopyrite (XII) with tellurobismuthite (TB); δ – tellurobismuthite (TB) in the shell of smirnite (CM), replaced by monazite (MH) in quartz (KB); e – overgrown of pyrite (Пи) by galena (Гл); e – inclusions of galena (Гл) in sphalerite (C φ), ∂ – tennantite (TH) with inclusions of galena (Гл), replaced by chalcosine (X3); e – crystal of hematite (ГM) among barite (Ба); \mathcal{H} – rim of native gold (Au) around oxidized carbonate (K6) in altered syenites; 3 – gold (Au) at the contact of goethite (ГT) and potassium feldspar (КПШ) in beresitized granite-gneiss, u – gold (Au) veinlet in pyrite (Пи).

 $[\]mathbf{b}$ – micro-inclusions in placer gold (*a*–*u*): *a* – rounded inclusion of tellurobismuthite and chalcopyrite (dark gray), δ – two-phases idiomorphic segregation of telluriobsmuthite (gray) and petzite (dark gray), *e* – rounded inclusion of tellurobismuthite, *e* – idiomorphic segregations of galena (1), hessite (2) and tellurobismuthite (3), ∂ – inclusion of galena, *e* – gray idiomorphic segregation of monazite, black – calcite, \mathcal{K} – gray – idiomorphic segregation of the mineral phase of Y, Ce, Nd, black – calcite; *s* – numerous idiomorphic segregations of rutile in native gold matrix, *u* – gold particle in intergrowth with hematite-limonite aggregate (at its edges), gold (light) in intergrowth with potassium feldspar (dark gray).



зированными доломитами, сульфидизированными и березитизированными гранитогнейсами (Анисимова и др., 2018).

На территории России небольшие по запасам золото-медно-скарновые месторождения установлены в Алтае-Саянской складчатой области (Лебедское, Синюхинское, Натальевское, Тарданское, Ольгинское и др.). Процессы скарнообразования проявлены на ранних этапах контактового метаморфизма. На Тарданском месторождении золоторудная минерализация представлена двумя типами: связанным со скарново-магнетитовыми образованиями и локализованным в метасоматитах линейных зон дробления (Гаськов и др., 2010). На золото-медно-скарновых месторождениях, помимо главных минералов – халькопирита, борнита, халькозина, пирита, магнетита, выявлен целый ряд редких сульфидов, теллуридов, селенидов, сформировавшихся в несколько стадий. Примесь меди в самородном золоте этих месторождений имеет более ограниченное распространение по сравнению с примесями Аg и Hg. Ее содержание обычно составляет десятые доли процента, более высокие концентрации установлены в самородном золоте ранних высокотемпературных ассоциаций на Тарданском (до 5.95 мас. %) и Федоровском (до 1.34 мас. %) месторождениях (Гаськов и др., 2010), что сравнимо с повышенными содержаниями Cu, установленными в единичных случаях в самородном золоте Хатырхайского рудно-россыпного поля.

В.Г. Ветлужских и соавторы (2002) относят к лебединскому типу золоторудные тела, локализованные в виде горизонтальных залежей и секущих тел кварц-сульфидного состава, приуроченных к низам доломитовой толщи вендского возраста и частично к кристаллическому фундаменту. Сходных взглядов придерживаются М.Г. Добровольская и соавторы (2016). В скарнах (залежь Зверевская) распространены массивные и пятнистые текстуры с вкрапленными сульфидами. Самородное золото здесь имеет размеры от 0.01 до 0.1 мм, редко до 0.4 мм. Химический состав самородного золота в первичных рудах неоднороден и варьирует от электрума до высокопробного золота, хотя большая часть золотин имеет пробность 850–940‰. Типоморфные элементыпримеси в золоте представлены As, Mn, V, Bi, Sn, Ag, Pb (Игумнова и др., 1979; Ветлужских и др., 2002; Добровольская и др., 2016).

Практически все установленные на Хатырхайском рудно-россыпном поле проявления золоторудной минерализации можно отнести к скарновому (лебединскому) типу. Признаками скарнового типа оруденения выступают: геохимическая ассоциация элементов (золото, медь, висмут); конфигурация геохимических аномалий золота во вторичных ореолах рассеяния, оконтуривающих массив горы Шайтан; приуроченность механических ореолов золота к выходам скарнов и скарнированных пород, как в пределах массива, так и на его контактах; небольшие размеры выявленных рудных тел (Соколов, 2014).

выводы

Сопоставление результатов изучения типоморфных особенностей россыпного и рудного золота из минерализованных зон Хатырхайского узла с особенностями золота месторождений Центрального Алдана позволило прийти к заключению о том, что коренным источником россыпного золота является оруденение золото-скарнового (лебединского) типа, проявленное в скарнированных породах и березитизированных гранито-гнейсах. При изучении закономерностей распределения россыпного золота в бассейнах руч. Таяхтах, Горелый и Крутой установлено, что формирование коренных источников было связано с процессами скарнирования, проявленными в приконтактовых зонах интрузивов (гранито-гнейсах и сиенитах) и во вмещающих доломитах, которые распространены на всей территории Хатырхайского рудно-россыпного поля, что дает основание расширить площадь формирования оруденения лебединского типа.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта НИР № 0381-2019-0004 ИГАБМ СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Анисимова Г.С. Минералого-геохимические особенности руд Хатырхайского рудного поля Верхнеамгинской площади / Геология и минерально-сырьевые ресурсы Северо-Востока России. Матер. VII Всероссийск. научно-практическ. конф., 5-7 апреля 2017 г., Якутск. Т. 1. Издательский дом СВФУ, **2017**. С. 18–23.

Анисимова Г.С., Кондратьева Л.А., Соколов Е.П., Кардашевская В.Н. Золотое оруденение лебединского и куранахского типов в Верхнеамгинском районе (Южная Якутия) // Отечественная геология. 2018. № 5. С. 3-13.

Ветлужских В.Г., Казанский В.И., Кочетков А.Я., Яновский В.М. Золоторудные месторождения Центрального Алдана // Геол. рудн. месторождений. 2002. Т. 44. № 6. С.467–499.

Гаськов И.В., Борисенко А.С., Бабич В.В., Наумов Е.А. Стадийность и длительность форми-

Гаськов И.В., ворасенко А.С., Вабич В.В., Наумов Е.А. Стадииность и длительность форми-рования золоторудной минерализации на медно-скарновых месторождениях (Алтае-Саянская складчатая область) // Геология и геофизика. 2010. Т. 51. № 10. С. 1399—1412. Добровольская М.Г., Разин М.В., Прокофьев В.Ю. Золоторудное месторождение Лебединое (Центральный Алдан): минеральные парагенезисы, стадии и условия образования // Геол. рудн. месторождений. 2016. Т. 58(4). С. 346–366.

Игумнова Н.С. Типоморфные особенности золота первичных руд месторождения Лебединое // Минералогические особенности эндогенных образований Якутии. Якутск: ЯФ СО АН CCĆP, **1979**. C. 100–108.

Ланцев И.П., Николаева Л.А., Бадалова Р.П., Денисова Л.К. К вопросу распределения элементов примесей в самородном золоте из различных месторождений // Труды ЦНИГРИ. 1971. Ч. 1. Вып. 96. С. 130-137.

Молчанов А.В., Терехов А.В., Шатов В.В. Белова В.Н., Радьков А.В., Соловьев О.Л., Степунина М.А. Лебединский золоторудный узел (особенности, геологическое строение, метасоматиты и оруденение) // Региональная геология и металлогения. 2013. № 55. С. 99–110.

Молчанов А.В., Терехов А.В., Шатов В.В., Петров О.В., Кукушкин К.А., Козлов Д.С., Шатова Н.В. Зологорудные районы и узлы Алдано-Становой провинции // Региональная геология и металлогения. **2017**. № 71. С. 93–111.

Никифорова З.С., Каженкина А.Г. Типоморфизм россыпного золота Хатырхайского руднороссыпного узла (Верхнеамгинская площадь) // Природные ресурсы Арктики и Субарктики. 2018. № 2(24). С. 39–48.

Николаева Л.А., Гаврилов А.М., Некрасова А.Н., Яблокова С.В., Шатилова Л.В. Самородное золото рудных и россыпных месторождений России. М.: ЦНИГРИ, 2015. 200 с.

Петровская Н.В., Новгородова М.И., Фролова К.Е. О природе структур и субструктур эндогенных выделений самородного золота / Минералогия самородных элементов. ДВНЦ АН СССР: Владивосток, **1980.** С. 10–20.

Прокопьев И.Р., Дорошкевич А.Г., Редина А.А., Егитова И.В. Петрография щелочных пород, минералогия и условия образования рудной минерализации Верхнеамгинского золотоносного района (Алданский щит, Южная Якутия) / Петрология магматических и метаморфических комплексов. Матер. IX конф. Томск: ТЦТИ, **2017**. С. 360–366.

Соколов Е.П. Рудное золото Верхнеамгинского золотоносного района / Геология и мине-рально-сырьевые ресурсы Северо-Востока России. Матер. V Всероссийск. научно-практическ. конф. Якутск, 2014. С. 458-462.

Терехов А.В., Молчанов А.В., Шатов В.В., Хорохорина Е.И., Соловьев О.Л. Типоморфизм самородного золота из кайнозойских отложений руч. Горелый и его связь с коренными источниками в пределах Верхнеамгинского рудно-россыпного узла (Южная Якутия) // Региональная геология и металлогения. 2016. № 65. С. 93–103.

Prediction of the Type of Gold Deposits According to the Native Gold Mineralogy of the Verkhneamginskaya Area (Yakutia)

Z. S. Nikiforova^{a, *}, G. S. Anisimova^{a, **}, E. P. Sokolov^{b, ***}, and A. G. Kazhenkina^{a, ****}

^aDiamond and Precious Metal Geology Institute, Siberian Branch RAS, Yakutsk, Russia ^bJoint Stock Company "Yakutskgeologiya", Yakutsk, Russia *e-mail: znikiforova@yandex.ru **e-mail: g.s.anisimova1952@mail.ru ***e-mail: geopoisk@sakha.ru ****e-mail: asiak@rambler.ru

The Khatyrkhay ore-placer cluster is located in central part of the Verkhneamginskaya goldbearing area of the Aldan-Stanovoy metallogenic province. Mineralogical-geochemical features of placer gold of the Tayakhtakh, Gorel, Krutoy creeks and ore minerals of gold occurrences of the Khatyrkhay ore-placer cluster have been studied with purpose to determine the types of primary gold deposits. In general, it was found that, by typomorphic features, native gold belongs to a single type and is represented mainly by fine fraction particles (0.1-0.25 mm) with hemi-euhedral forms, high fineness, coarse- and medium-grained structure. Discovery of elements of platinum group, as well as an increased content of Cu. Fe and Bi, microinclusions of tellurobismuthinite, galenobismuthinite, galena, chalcopyrite indicate that gold-skarn bodies, connected with exocontact zones of intrusions and synite dikes are primary sources of native gold. Mineralogical-geochemical features of placer gold and mineralogy of primary ore in Khatyrkhay ore-placer cluster allowed to determine indicators of placer and ore gold for this gold-skarn deposits. Comparison of typomorphic features of gold from placers and primary ores in mineralized zones of Khatyrkhay cluster with gold from the Central Aldan deposits enabled us to prove that, primary sources are represented by gold-skarn type of mineralization (Lebedinsky type), developed in skarn-altered rocks and berezitized granite-gneisses. Distribution of placer gold in Tayakhtakh, Gorely and Krutov creek basins testifies that primary sources, related to skarn-forming processes, occur in near-contact zones of intrusions (granite-gneisses and syenites) and host dolomites, which are spread through the Khatyrkhay ore-placer cluster, that provides a base for large area of spreading of the lebedinsky type gold mineralization.

Keywords: placer gold, microinclusions, mineralogical and geochemical indicators, ore-placer cluster, prediction, gold deposits

REFERENCES

Anisimova G.S. Mineralogical and geochemical features of the ores of the Khatyrkhaisky ore field in the Verkhneamginskaya area. In: Geology and mineral resources of the North-East of Russia. Proc. VII All-Russian. scientific and practical. conf., 5–7 April 2017, Yakutsk. Vol. 1. Yakutsk: NEFU, 2017. P. 18–23 (in Russian).

Anisimova G.S., Kondratieva L.A., Sokolov E.P., Kardashevskaya V.N. Gold mineralization of the Lebedinsky and Kuranakh types in the Verkhneamga region (South Yakutia). Native Geology. 2018. N 5. P. 3–13 (in Russian).

Vetluzhskikh V.G., Kazansky V.I., Kochetkov A.Ya., Yanovsky V.M. Gold ore deposits of the Central Aldan. Geol. Ore Deposit. 2002. V. 44. N 6. P. 467–499 (in Russian).

Gaskov I.V., Borisenko A.S., Babich V.V., Naumov E.A. The stage and duration of the formation of gold mineralization in copper-skarn deposits (Altai-Sayan folded region). *Russian Geol. Geophys.* **2010**. N 10. P. 1091–1101.

Dobrovolskaya M.G., Razin M.V., Prokofiev V.Yu. Lebedinoe gold deposit, Central Aldan: mineral parageneses, stages and conditions of formation. Geol. Ore Deposit. **2016**. V. 58. № 4. P. 308–326.

Igumnova N.S. Typomorphic features of gold from primary ores of the Lebedine deposit. In: Mineralogical features of endogenous formations of Yakutia. Yakutsk: SB USSR Acad. Sci, **1979**. P. 100– 108 (in Russian).

Lantsev I.P., Nikolaeva L.A., Badalova R.P., Denisova L.K. On the question of the distribution of impurity elements in native gold from various deposits. Proc. TsNIGRI. 1971. Pt. 1. Iss. 96. P. 130–137 (in Russian).

Molchanov A.V., Terekhov A.V., Shatov V.V., Belova V.N., Radkov A.V., Soloviev O.L., Stepunina M.A. Lebedinsky gold ore cluster (features, geological structure, metasomatites and mineralization). Regional Geol. Metallogeny. 2013. N 55. P. 99–110 (in Russian).

Molchanov A.V., Terekhov A.V., Shatov V.V., Petrov O.V., Kukushkin K.A., Kozlov D.S., Shatova N.V. Gold ore regions and nodes of the Aldan-Stanovoy province. Regional Geol. Metallogeny. 2017. N 71. P. 93–111 (in Russian).

Nikiforova Z.S. Kazhenkina A.G. Typomorphism of placer gold in the Khatyrkhaisky ore-placer cluster (Verkhneamginskaya area). Arctic and Subarctic Natural Res. **2018**. V. 2. N 24. P. 39–48 (in Russian).

Nikolaeva L.A., Gavrilov A.M., Nekrasova A.N., Yablokova S.V., Shatilova L.V. Native gold from ore and placer deposits in Russia. Moscow: TsNIGRI, **2015**. 200 p. (*in Russian*).

Petrovskaya N.V., Novgorodova M.I., Frolova K.E. On the nature of structures and substructures of endogenous precipitation of native gold. In: *Mineralogy of native elements.* Vladivostok: Far East SC USSR Acad. Sci., **1980**. P. 10–20 (*in Russian*).

Prokopyev I.R., Doroshkevich A.G., Redina A.A., Egitova I.V. Petrography of alkaline rocks, mineralogy and conditions for the formation of ore mineralization of the Verkhneamginsky gold-bearing region (Aldan shield, South Yakutia). In: Petrology of magmatic and metamorphic complexes. Proc. IX conf. Tomsk: TCTI, **2017**, P. 360–366 (in Russian).

Sokolov E.P. Ore gold of the Verkhneamginsky gold-bearing region. In: Geology and mineral resources of the North-East of Russia Mater. 5th All-Rus. Sci. Pract. Conf. Yakutsk, 2014. P. 458–462 (in Russian).

Terekhov A.V., Molchanov A.V., Shatov V.V., Khorokhorina E.I., Soloviev O.L. Typomorphism of native gold from the Cenozoic deposits of the Gorely brook and its connection with primary sources within the Verkhneamginsky ore-placer cluster (South Yakutia). *Regional Geol. Metallogeny.* **2016**. N 65. P. 93–103 (*in Russian*).

= НОВЫЕ МИНЕРАЛЫ =

СУЛЬФИТНЫЙ АНАЛОГ АЛЛОРИИТА ИЗ САКРОФАНО (ЛАЦИО, ИТАЛИЯ): КРИСТАЛЛОХИМИЯ И ГЕНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ

© 2021 г. д. чл. Н. В. Чуканов^{1, 2,} *, Н. В. Зубкова¹, д. чл. И. В. Пеков^{1, 3}, Г. Гистер⁴, д. чл. Д. Ю. Пущаровский¹

¹Московский государственный университет, геологический факультет, Воробьевы горы, Москва, 119991 Россия

²Институт проблем химической физики РАН, просп. Семенова, 1, Черноголовка, 142432 Россия

³Институт геохимии и аналитической химии (ГЕОХИ) РАН, ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия

⁴Институт минералогии и кристаллографии, Университет Вены, Вена, А-1090 Австрия *e-mail: chukanov@icp.ac.ru

> Поступила в редакцию 02.10.2020 г. После доработки 02.10.2020 г. Принята к публикации 10.12.2020 г.

Изучены химический состав, ИК-спектроскопические характеристики и кристаллическая структура минерала группы канкринита с каркасом афганитового типа, в ко-

тором сульфитная группа SO₃²⁻ является доминирующим внекаркасным анионом. Изученный минерал гексагональный, пространственная группа *P*-62*c*; параметры элементарной ячейки: *a* = 12.895(2), *c* = 21.276(4) Å, *V* = 3063.8(11) Å³. В узком канале, состоящем из канкринитовых полостей располагаются цепочки ...(Na_{0.84}Ca_{0.16})-[(H₂O)_{0 75}Cl_{0 23□0 02}]-(Na_{0 70□0 30})-[(H₂O)_{0 75}Cl_{0 23□0 02}]... Остальные внекаркасные компоненты заселяют колонки из чередующихся лиоттитовых и канкринитовых полостей. В частности, лиоттитовая полость содержит сульфатные и сульфитные группы с доминированием последних. Высокое содержание групп SO₃²⁻ и низкое содержание групп SO_4^{2-} подтверждается данными ИК-спектроскопии. Изученный минерал является SO₃²⁻-доминантным аналогом аллориита. Полученная уточнения структуры кристаллохимическая результате формула $Na_{2.53}K_2Ca_{2.73}(Si_6Al_6O_{24})(SO_3)_{0.5}[(SO_4)_{0.53}(SO_3)_{0.47}](OH)_{0.99}Cl_{0.30} \cdot 0.85H_2O(Z = 4)$ близка к эмпирической. Обсуждаются механизмы генезиса многослойных минералов группы канкринита.

Ключевые слова: минералы группы канкринита, афганит, аллориит, сульфитный анион, кристаллическая структура, инфракрасная спектроскопия, палеовулкан Сакрофано **DOI:** 10.31857/S0869605521010044

введение

Минералы группы канкринита представляют собой гексагональные или тригональные фельдшпатоиды с алюмосиликатным каркасом, в котором можно выделить четырех-, шести- и двенадцатичленные кольца Si- и Al-центрированных тетраэдров. Традиционно каркасы в структурах этих минералов описывают как состоящие из перпендикулярных оси *с* слоев, содержащих шестичленные тетраэдрические кольца

49

(Ballirano et al., 1996; Bonaccorsi, Merlino, 2005). Сами эти шестичленные кольца вокруг осей [0 0 z], [1/3 2/3 z] и [2/3 1/3 z], а также слои, образованные ими, обозначают буквами A, B и C соответственно. Расстояние между соседними слоями составляет около 2.6 Å. Внекаркасные компоненты, включая катионы щелочных и щелочноземельных металлов (в основном Na⁺, K⁺ и Ca²⁺), анионы (Cl⁻, SO₄²⁻, CO₃²⁻, SO₃²⁻, PO₄³⁻, C₂O₄²⁻, OH⁻, F⁻, S_n^{m-}) и нейтральные молекулы (H₂O и CO₂), находятся в каналах и колонках полостей, идущих вдоль оси *c*.

Разнообразие минералов группы канкринита определяется как набором топологических типов алюмосиликатного каркаса, так и составом и распределением внекаркасных компонентов. В настоящее время группа канкринита включает 26 достоверных минеральных видов; к ней можно отнести и ряд недостаточно изученных, потенциально новых минералов. Эти минералы и их синтетические аналоги активно исследуются на предмет их технологически важных свойств, включая ионную проводимость, термолюминесценцию, поведение при нагревании и при высоких давлениях, а также способность стабилизировать и иммобилизовать различные ионы и молекулы (Barrer, Falconer, 1956; Sieber, Meier, 1974; Norby et al., 1991; Bonaccorsi et al., 1995, 2007; Weller, Kenyon, 2004; Hassan et al., 2006; Олысыч и др., 2011; Чуканов и др, 2012; Kriaa et al., 2012; Lotti, 2013; Gatta, Lotti, 2016; Ballirano, 2018).

Среди минералов группы канкринита следует различать двухслойные члены с каркасом канкринитного типа, которые характеризуются простейшей последовательностью укладки алюмосиликатных слоев AB и параметром *c* от 5.1 до 5.3 Å, и многослойные представители, каркас которых построен чередованием всех трех видов наложения смежных слоев A, B и C. Количество алюмосиликатных слоев в повторяющихся единицах многослойных членов группы канкринита варьирует от 4 (для минералов с каркасом быстритового типа с параметром *c* в пределах 10.3–10.8 Å) до 36 (для кирхерита с параметром *c* = 95.244 Å).

В зависимости от закона чередования алюмосиликатных слоев, в структурах многослойных минералов группы канкринита вдоль оси *с* формируются колонки (каналы), состоящие из полостей разных размеров. Известны пять типов таких полостей (канкринитовая, содалитовая, лосодовая, лиоттитовая и джузеппеттитовая), которые образованы тетраэдрически координированными атомами Si и Al, принадлежащими соответственно трем, четырем, пяти, семи и девяти соседним слоям. В большей части многослойных минералов группы канкринита эти полости (кроме наименьшей из них, канкринитовой) содержат сульфатные группы, максимальное количество которых составляет 1, 2, 3 и 4 для содалитовой, лосодовой, лиоттитовой и джузеппеттитовой полостей соответственно.

Описываемый в настоящей работе минерал относится к топологическому типу афганита, алюмосиликатный каркас которого характеризуется периодом повторяемости, включающим 8 слоев. К этому типу также относятся собственно афганит $(Na,K)_{22}Ca_{10}[Si_{24}Al_{24}O_{96}](SO_4)_6Cl_6$ (Z = 1) (Bariand et al., 1968; Ballirano et al., 1997) и аллориит $Na_{20}K_6Ca_6(Si_{24}Al_{24}O_{96})(SO_4)_4(SO_3,CO_3)_2(OH)_2 \cdot 4H_2O$ (Z = 1) (Чуканов и др., 2007; Расцветаева и др., 2007). Элементарная ячейка этих минералов содержит шесть канкринитовых и две лиотитовые полости. Колонки вокруг оси [0 0 *z*] состоят из пар канкринитовых полостей. Соседние пары канкринитовых полостей повернуты друг относительно друга на 60°. Колонки вокруг осей [1/3 2/3 *z*] и [2/3 1/3 *z*] состоят из чередующихся канкринитовой и лиоттитовой полостей (рис. 1).

В афганите в проходящем вокруг оси $[0\ 0\ z]$ узком канале, состоящем из канкринитовых полостей, находится цепочка (Ca···Cl)_∞. Изолированные канкринитовые полости, чередующиеся с лиоттитовыми, образуя колонки вокруг осей $[1/3\ 2/3\ z]$ и $[2/3\ 1/3\ z]$, заняты анионами Cl⁻, которые могут быть частично замещены F⁻. Позиции в цен-





Fig. 1. Columns consisting of two kinds of cages (cancrinite C and liottite L) in the afghanite-type framework. The unit cell is outlined.

тральных частях алюмосиликатных колец, общих для лиотитовой и канкринитовой полостей, заселены ионами Ca^+ . Каждая лиотитовая полость у афганита содержит три сульфатные группы, имеющие разную ориентацию и окруженные катионами Na^+ и K^+ , позиции которых расщеплены и частично вакантны.

В аллориите, в отличие от афганита, канал из канкринитовых полостей содержит цепочку $(Na^{...}H_2O)_{\infty}$. Сульфатные группы в лиотиттовых полостях аллориита частично замещены группами CO_3^{-2} и SO_3^{2-} .

Кроме афганита и аллориита, каркасом данного типа обладает еще т.н. высоководный аналог афганита, в узком канале у которого располагается цепочка

 $(Ca···Ca···H_2O)_{\infty}$ с упорядоченным распределением ионов Cl⁻ и молекул H₂O (Победимская и др., 1991). В этом минерале сульфатные группы в лиотитовых полостях также частично замещены группами CO₃⁻².

Потенциально новый минерал группы канкринита, данные о котором приведены в настоящей работе, отличается от афганита и аллориита доминированием сульфитных групп (сульфитного аниона) над сульфатными в лиоттитовых полостях каркаса афганитового типа. Другой особенностью этого минерала является присутствие существенных количеств ионов ОН[–].

УСЛОВИЯ НАХОЖДЕНИЯ

Кратер Сакрофано, в котором был найден описываемый в настоящей работе минерал, относится к наиболее активному аппарату вулканического комплекса Сабатино, расположенному в области Лацио в Италии (De Rita, Zarlenga, 2001; Liotti, Tealdi, 1983; Чуканов и др., 2009). Начало его активности, сопровождавшейся рядом взрывных извержений, датируется временем около 600 тыс лет назад. Наиболее мощное извержение, произошедшее приблизительно 330 тыс лет назад, произвело большое количество пирокластического материала.

Сульфитный аналог аллориита обнаружен в одном из фрагментов крупного эксплозивного обломка кавернозного, грубо зонального метасоматически измененного сиенита, найденного Э. Курти (E. Curti) в конце 1970-х гг. в небольшом гравийном карьере, разрабатывавшемся в долине Бьякелла (Valle Biachella) в северо-восточной части кальдеры палеовулкана Сакрофано. Ранее в этом же обломке были открыты два других минерала группы канкринита — сакрофанит (Burragato et al., 1980) и бьякеллаит (Чуканов и др., 2008).

Материал для исследований был предоставлен авторам настоящей работы известным итальянским коллекционером минералов Роберто Аллори. Порода, слагающая изученный образец, преимущественно состоит из санидина и содержит в подчиненных количествах лейцит, гаюин, андрадит, диопсид и биотит. Она содержит полости, на стенки которых нарастают кристаллы санидина, гаюина и различных минералов группы канкринита, в том числе сакрофанита, бьякеллаита, аллориита и лиоттита.

Сульфитный аналог аллориита тесно ассоциирует с бъякеллаитом и лиоттитом. Он образует бесцветные короткопризматические, почти изометричные гексагональные кристаллы размером до 1 мм, нарастающие на стенки полости в сиените и срастающиеся с кристаллами других минералов группы канкринита. В кристаллах наблюдается отчетливая отдельность по (001), характерная для многослойных членов группы канкринита. Некоторые кристаллы содержат вростки агрегатов вторичных высоководных минералов (предположительно, смесей цеолитов и смектитов), располагающиеся вдоль оси c (рис. 2).

Бьякеллаит из этой ассоциации содержит вростки лиоттита и проявляет сиреневую люминесценцию в коротковолновых УФ лучах, в отличие от сульфитного аналога аллориита, который характеризуется голубой люминесценцией. Различаются эти минералы и по морфологическим признакам: кристаллы бьякеллаита и лиоттита, образующие гармошкообразные срастания, не имеют четко выраженной огранки, тогда как кристаллы сульфитного аналога аллориита короткопризматические, с дополнительными гранями пинакоида и дипирамид (10-1n).

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Химический состав сульфитного аналога аллориита определен методом электронно-зондового микроанализа с применением растрового электронного микроскопа Tescan Vega-II XMU (режим EDS, ускоряющее напряжение 20 кВ, ток 400 пА) и ис-



Рис. 2. Кристалл сульфитного аналога аллориита. Темно-серые вростки – высоководные продукты замещения минерала (предположительно, смеси цеолитов и смектитов). Изображение аншлифа в отраженных электронах. Ширина кадра 0.7 мм.

Fig. 2. Crystal of sulfite-rich alloriite-related mineral. Dark grey inclusions are high-hydrous products of alteration of the mineral (presumably, mixtures of zeolites and smectites). Polished section, BSE image. Field of view width: 0.7 mm.

пользованием системы регистрации рентгеновского излучения и расчета состава образца INCA Energy 450. Диаметр электронного пучка составлял 157–180 нм.

Содержание H_2O определено методом газовой хроматографии продуктов прокаливания при температуре 1200 °C с использованием HCN-анализатора Vario MICRO cube analyser (Elementar GmBH, Германия). Содержание CO_2 – ниже порога обнаружения этим методом.

ИК-спектры образцов, предварительно растертых в агатовой ступке и запрессованных в таблетки с KBr, сняты на фурье-спектрометре ALPHA FTIR (Bruker Optics, Германия) в диапазоне волновых чисел 360-3800 см⁻¹, при разрешающей способности 4 см⁻¹ и числе сканирований, равном 16. В качестве образца сравнения использовалась аналогичная таблетка из чистого KBr.

Рентгеновское исследование монокристалла минерала выполнено при комнатной температуре на дифрактометре Nonius KappaCCD на Мо*К* α -излучении ($\lambda = 0.71073$ Å) для полной сферы обратного пространства. Данные монокристального эксперимента приведены в табл. 1. Кристаллическая структура определена прямыми методами и уточнена с использованием комплекса программ SHELX (Sheldrick, 2015). Упорядоченное распределение катионов Al и Si определено на основе анализа межатомных

Таблица 1	I. Кристалл	ографические х	арактеристики	, данные мо	энокристальног	о эксперимента и
параметр	ы уточнени:	а структуры сул	ьфитного анал	ога аллории	та	
Table 1 C	munical data d	ata aplication inf	anneation and no	fin ana ant dat	tails for the amusta	1 stansatures of of the

Table I. Crystal data	, data collection in	formation and	refinement	details for th	e crystal structu	ire of of the
sulfite-rich alloriite-	related mineral					

Сингония, пространственная группа, Z	Гексагональная, Р-62с, 4
Параметры элементарной ячейки, Å	a = 12.895(2), c = 21.276(4)
$V, Å^3$	3063.8(11)
Температура, К	293(2)
Дифрактометр	Nonius KappaCCD
Излучение; λ, Å	$MoK_{\alpha}; 0.71073$
$\theta_{MUH/Makc}$, °	1.82/28.28
Интервалы сканирования	$-17 \le h \le 17, -17 \le k \le 17, -28 \le l \le 26$
Число рефлексов измеренных/независимых	$44575/2611 \ (R_{\rm int} = 0.0210)$
Число независимых рефлексов с $I > 2\sigma(I)$	2320
Метод уточнения	MHK по F^2
Число уточняемых параметров	186
Весовая схема	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0614P)^2 + 8.2333P]$
S	1.064
$R1 [I > 2\sigma(I)], wR2$ [all data]	0.0406, 0.1234
$\Delta \rho_{\text{Makc/Muh}}, e/Å^3$	1.412/-1.767

Таблица 2. Химический состав сульфитного аналога аллориита (по данным пяти локальных анализов, мас. %)

Table 2. Chemical data for the sulfite-rich alloritie-related mineral based on five spot analyses (wt %)

Компонент	Содержание	Пределы	Эталоны
Na ₂ O	7.48	7.23-7.94	Альбит
K ₂ O	8.29	8.12-8.33	Ортоклаз
CaO	13.37	13.04-13.76	Волластонит
Al ₂ O ₃	26.62	26.28-27.04	Альбит
SiO ₂	31.67	31.50-32.04	Кварц
SO ₂	8.92	8.78-9.00	BaSO ₄
Cl	1.08	1.02-1.19	NaCl
H ₂ O	2.2		
$-\overline{O}=Cl$	-0.24		
Сумма	99.39		

Примечание. Вся сера дана как SO₂.

расстояний. Распределение по позициям внекаркасных катионов, анионов Cl, OHгрупп и молекул воды определено на основе уточнения электронного содержания позиций, анализа межатомных расстояний в полиэдрах и данных химического состава изученного минерала.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Химический состав изученного минерала приведен в табл. 2. Эмпирическая формула минерала, рассчитанная на 12 атомов Si + Al с учетом условия баланса зарядов: $(Na_{2.76}K_{2.01}Ca_{2.73})(Si_{6.03}Al_{5.97}O_{24})(SO_3,SO_4)_{1.59}Cl_{0.35}(OH)_{0.73} \cdot 1.40H_2O.$

В ИК-спектрах афганита и аллориита (рис. 3) присутствуют сильные полосы в диапазоне 1100—1200 см⁻¹, относящиеся к асимметричным валентным колебаниям групп SO_4^{2-} . В спектре высоководного минерала аллориита эти полосы уширены вследствие



Рис. 3. Инфракрасные спектры поглощения афганита из Ляджвардаринского лазуритового месторождения, Таджикистан (*1*) и голотипного образца аллориита (*2*).

Fig. 3. Infrared absorption spectra of (*1*) afghanite from the Ladjvardara gem lazurite deposit, Tajikistan and (*2*) allorite holotype sample.

образования водородных связей между молекулами воды и сульфатными анионами, но пик последних с максимумом при 1123 см⁻¹ отчетливо проявляется.

В ИК-спектре сульфитного аналога аллориита (рис. 4) полосы асимметричных валентных колебаний групп SO_4^{2-} относительно слабые и проявляются как два плеча — при 1100 и 1180 см⁻¹. Присутствие двух полос в этой области, относящейся к вырожденной моде, подтверждает данные рентгеноструктурного анализа (см. ниже), согласно которым тетраэдр SO_4 искажен. В то же время в спектре сульфитного аналога аллориита наблюдается плечо при 960 см⁻¹, которое отсутствует в спектрах афганита и аллориита и которое с учетом данных рентгеноструктурного анализа и литературных данных (см. Рекоv, 2012 и литературные ссылки в этой работе) следует отнести к валентным колебаниям группы SO_3^{2-} . В отличие от аллориита и некоторых разновидностей афганита, изученный в настоящей работе минерал не содержит карбонатных групп, что проявляется в отсутствии полос поглощения в диапазоне 1300–1600 см⁻¹ и хорошо согласуется с данными HCN-анализа.

Кристаллическая структура изученного образца уточнена в рамках пространственной группы *P*-62*c* до заключительного фактора расходимости R = 4.06% для 2320 независимых отражений с $I > 2\sigma(I)$ (рис. 5, *a*, *б*, табл. 1 и 3). В основе структуры лежит тетраэдрический каркас, построенный из строго упорядоченных тетраэдров SiO₄ и AlO₄, аналогичный описанным ранее в структурах афганита (Na,K)₂₂Ca₁₀[Si₂₄Al₂₄O₉₆](SO₄)₆Cl₆, его высоководного аналога и аллориита Na₂₀K₆Ca₆(Si₂₄Al₂₄O₉₆)(SO₄)₄(SO₃,CO₃)₂(OH)₂ · 4H₂O



Рис. 4. ИК-спектр сульфитного аналога аллориита.Fig. 4. IR spectrum of the sulfite-rich alloriite-related mineral.

(Победимская и др., 1991; Расцветаева и др., 1993, 2007; Ballirano et al., 1997; Чуканов и др., 2007; Ballirano, Bossi, 2012) — других представителей группы канкринита с восьмислойной упаковкой слоев из шестичленных колец тетраэдров, составляющих алюмосиликатный каркас.

В каркасе выделяются каналы, построенные из полостей двух типов: каналы из канкринитовых полостей и каналы из чередующихся лиоттитовых и канкринитовых полостей. Каналы первого типа заполнены чередующимися Na- и H₂O-доминантными позициями (Na2, Na3 и Ow1 в табл. 3), образующими цепочки ...(Na_{0.84}Ca_{0.16})– $[(H_2O)_{0.75}Cl_{0.23}\Box_{0.02}]-(Na_{0.70}\Box_{0.30})-[(H_2O)_{0.75}Cl_{0.23}\Box_{0.02}]... (рис. 6,$ *a* $). В каналах второго типа на границах лиоттитовых и канкринитовых полостей располагается позиция Ca2, расшепленная на три подпозиции (Ca2a, Ca2b и Ca2c в табл. 3), а в самой полости – позиция Cl, частично замещенного водой (Ow2), и OH-группы; в лиоттитовых полостях локализованы S-центрированные полиэдры, а также позиции Ca1, Na1 и K, имеющие смешанную заселенность: (Ca_{0.66}Na_{0.24}<math>\Box_{0.12}$), (Na_{0.56}Ca_{0.44}) и (K_{0.67}Na_{0.29} $\Box_{0.04}$) соответственно (табл. 3, рис. 6, *b*).

Атомы S в структуре исследованного минерала занимают две кристаллографически независимые позиции. Позиция S1, локализованная в краевых частях лиоттитовой полости, заселена атомами серы, которые в 53% локальных ситуаций имеют тетраэдрическую координацию и, следовательно, принадлежат сульфатным группам. Уточнение заселенности позиции OS12 – четвертой вершины тетраэдра – показало ее частичную занятость. Кроме того, расстояние от атома OS12 до двух из трех подпозиций Ca2 (Ca2b и Ca2c) слишком коротко (табл. 4), что указывает на невозможность их одновременного заполнения, и, таким образом, в 47% локальных ситуаций S1 имеет тройную координацию и, следовательно, атом серы в этой позиции принадлежит сульфитной группе SO₃^{2–}. Позиция S2 в центре лиоттитовой полости полностью принадлежит сульфитной группе SO₃^{2–}, имеющей две статистически чередующиеся ориентации. Координация атомов S показаны на рис. 7, *a*, *б*.

Таким образом, полученные данные соответствуют кристаллохимической формуле $Na_{2.53}K_2Ca_{2.73}(Si_6Al_6O_{24})(SO_3)_{0.5}[(SO_4)_{0.53}(SO_3)_{0.47}](OH)_{0.99}Cl_{0.30} \cdot 0.85H_2O (Z = 4),$ которая хорошо (в пределах вариаций неоднородности состава и с учетом эксперименталь-





Fig. 5. Crystal structure of the sulfite-rich allorite-related mineral projected along c (a) and b (δ) axes. The unit cell is outlined.

Позиция	x	У	z	U _{eq}	s.o.f.	Позиция Уайкова
Cal	0.5030(3)	0.0	0.0	0.0252(4)	Ca _{0.66} Na _{0.24}	6g
Ca2a	2/3	1/3	0.1715(3)	0.0117(9)	Ca _{0.532(12)}	4 <i>f</i>
Ca2b	2/3	1/3	0.1469(6)	0.0117(9)	Ca _{0.329(7)}	4 <i>f</i>
Ca2c	2/3	1/3	0.1193(7)	0.0117(9)	Ca _{0.139(6)}	4 <i>f</i>
Nal	0.5125(3)	0.01684(17)	0.75	0.0234(4)	Na _{0.56} Ca _{0.44}	6 <i>h</i>
Na2	0.0	0.0	0.75	0.0515(16)	Na _{0.84} Ca _{0.16}	2 <i>b</i>
Na3	0.0	0.0	0.0	0.039(2)	Na _{0.70}	2a
Ow1	0.0	0.0	0.8747(3)	0.118(6)	(H ₂ O) _{0.75(5)} Cl _{0.23}	4 <i>e</i>
Κ	0.7806(2)	0.2180(2)	0.87742(7)	0.0348(4)	K _{0.67} Na _{0.29}	12 <i>i</i>
Sil	0.07910(12)	0.41619(12)	0.87303(9)	0.0088(3)	Si _{1.00}	12 <i>i</i>
Si2	0.7492(2)	0.00290(15)	0.75	0.0087(5)	Si _{1.00}	6 <i>h</i>
Si3	0.74971(19)	0.0	0.0	0.0091(5)	Si _{1.00}	6g
Al1	0.59248(14)	0.91571(14)	0.87278(9)	0.0093(4)	Al _{1.00}	12 <i>i</i>
A12	0.0	0.2534(2)	0.0	0.0103(6)	Al _{1.00}	6g
A13	0.2542(2)	0.99643(18)	0.75	0.0089(6)	Al _{1.00}	6 <i>h</i>
S 1	2/3	1/3	0.98410(14)	0.0402(6)	S _{1.00}	4 <i>f</i>
OS11	0.6060(8)	0.2090(4)	0.9608(3)	0.0570(12)	O _{1.00}	12 <i>i</i>
OS12	2/3	1/3	0.0541(5)	0.027(2)	O _{0.53}	4 <i>f</i>
S2	2/3	1/3	0.75	0.0674(13)	S _{1.00}	2c
OS2	0.607(2)	0.391(2)	0.7162(6)	0.107(7)	O _{0.5}	12 <i>i</i>
01	0.5515(3)	0.7685(4)	0.86406(16)	0.0208(7)	O _{1.00}	12 <i>i</i>
O2	0.0184(5)	0.3485(5)	0.9375(2)	0.0203(10)	O _{1.00}	12 <i>i</i>
O3	0.6730(5)	0.0054(5)	0.80996(18)	0.0232(13)	O _{1.00}	12 <i>i</i>
O4	0.6635(5)	0.9833(5)	0.9418(2)	0.0246(11)	O _{1.00}	12 <i>i</i>
05	0.0787(4)	0.5413(4)	0.87389(17)	0.0307(8)	O _{1.00}	12 <i>i</i>
O6	0.2410(4)	0.1234(7)	0.75	0.0295(11)	O _{1.00}	6 <i>h</i>
O7	0.8774(5)	0.1137(5)	0.98794(19)	0.0331(9)	O _{1.00}	12 <i>i</i>
O8	0.9991(5)	0.3404(5)	0.813401	0.0182(11)	O _{1.00}	12 <i>i</i>
09	0.1094(6)	0.8783(6)	0.75	0.0195(9)	O _{1.00}	6 <i>h</i>
OH	0.1895(6)	0.6019(10)	0.75	0.0207(14)	O _{0.66}	6 <i>h</i>
Ow2	2/3	1/3	0.250000	0.064(6)	$(H_2O)_{0,20}Cl_{0,130(6)}$	2d

Таблица 3. Координаты, эквивалентные параметры смещений $(U_{eq}, Å^2)$ атомов, заселенности позиций (s.o.f.) и позиции Уайкова в структуре сульфитного аналога аллориита **Table 3.** Coordinates, equivalent displacement parameters $(U_{eq}, in Å^2)$ of atoms, site occupancy factors (s.o.f.) and Wyckoff positions in the structure of the sulfite-rich alloritie-related mineral

ной погрешности) согласуется с данными электронно-зондового анализа. Содержание сульфатных и сульфитных групп соответствует данным ИК-спектроскопии.

Уточнение структуры в более низкосимметричной пространственной группе *P*31*c*, ранее описанной для афганита (Ballirano et al., 1997; Ballirano, Bossi, 2012) и аллориита (Расцветаева и др., 2007; Чуканов и др., 2007), не показало отличий в распределении внекаркасных катионов и анионов при близком значении фактора расходимости. Единственным отличием является расщепление позиций Са на границах лиоттитовой и канкринитовой полостей на две, а не три подпозиции. С учетом этого факта для исследованного минерала принята модель в более высокосимметричной пространственной группе *P*-62*c*.



Рис. 6. Наполнение каналов в структуре сульфитного аналога аллориита: канал первого типа, состоящий из канкринитовых полостей (*a*), и канал второго типа, состоящий из чередующихся канкринитовых и лиоттитовых полостей (*b*). Атом S2 и атомы кислорода сульфитной группы S₂O₃ показаны желтым и черными шариками соответственно.

Fig. 6. Filling of the two types of channels in the structure of the sulfite-rich alloriite-related mineral: (*a*) the first type channel built by cancrinite cages, (δ) the second type channel built by alternating cancrinite and liottite cages. S2 site and O atoms of the sulfite group are shown as yellow and black circles, respectively.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Наиболее интригующими вопросами, связанными с генезисом многослойных минералов группы канкринита, являются механизм реализации регулярной повторяемости последовательности чередования слоев, формирующих алюмосиликатный каркас, и присутствие нескольких минералов данного типа в одной ассоциации.

Ca1-OS11	2.478(5) × 2	К-О3	2.775(6)
-02	2.502(6) × 2	-08	2.799(6)
-O4	2.512(6) × 2	-OS11	2.823(9)
-05	$2.823(4) \times 2$	-OS11	2.861(9)
Ca2a-O11	2.319(7) × 3	-02	2.951(6)
-OS12	2.498(13)	-04	2.957(6)
-01	$2.552(4) \times 3$	-OS2	2.97(2)
Ca2b-O1	$2.449(4) \times 3$	-OS2	2.99(2)
-011	2.721(12) × 3	-07	3.252(5)
-05	$2.878(5) \times 3$	Si1–O2	1.605(5)
Ca2c-O1	2.463(4) × 3	-05	1.616(6)
-Ow2	2.781(16)	-O8	1.619(4)
-05	$2.847(4) \times 3$	-01	1.623(5)
Na1–OH	2.304(7)	Si2–O6	1.567(9)
-OS2	2.337(10)	-09	1.590(8)
-03	$2.498(6) \times 2$	-O3	$1.620(5) \times 2$
-08	$2.506(5) \times 2$	Si3–O7	$1.584(6) \times 2$
-05	$2.844(4) \times 2$	-04	$1.606(5) \times 2$
Na2-09	$2.581(4) \times 3$	Al1–O1	1.706(5)
-Ow1	$2.652(7) \times 2$	-05	1.712(6)
-06	$2.692(5) \times 3$	-04	1.718(5)
Na3-07	$2.652(4) \times 6$	-03	1.733(5)
-Ow1	$2.666(7) \times 2$	Al2-07	$1.722(6) \times 2$
S1-OS11	$1.474(5) \times 3$	-02	$1.743(5) \times 2$
-OS12	1.489(11)	A13-09	1.722(8)
S2–OS2	$1.494(5) \times 3$	-06	1.728(9)
		-O8	$1.738(4) \times 2$

Таблица 4. Некоторые межатомные расстояния (Å) в структуре сульфитного аналога аллориита **Table 4.** Selected interatomic distances (Å) in the structure of the sulfite-rich alloriite-related mineral

Во фрагменте кавернозного сиенита, в котором был найден сульфитный аналог аллориита, были также идентифицированы сакрофанит, бьякеллаит, аллориит и лиоттит. Некоторые из этих минералов находятся в одной полости и образуют тесные срастания, другие же (в частности, аллориит и его сульфитный аналог) пространственно разобщены и находятся в разных миароловых полостях. Текстурные особенности породы с этими минералами (наличие упомянутой выше грубой зональности) и присутствие андрадита и диопсида в ассоциации с минералами группы канкринита позволяют предположить, что первичная магматическая порода претерпела метасоматические изменения, в результате которых происходила кристаллизации различных многослойных минералов группы канкринита. Разнообразие топологических типов алюмосиликатных каркасов этих минералов и вариативность состава внекаркасных компонентов может объясняться разнообразием локальных обстановок в процессе их кристаллизации вследствие значительных градиентов температуры и активностей летучих компонентов и быстрым изменением этих характеристик во времени вследствие остывания в приповерхностных условиях.



Рис. 7. Координация атомов S в структуре сульфитного аналога аллориита. Показаны две альтернативные ориентации сульфитной группы S₂O₃.

Fig. 7. Coordination of S atoms in the structure of the sulfite-rich alloriite-related mineral. Two possible orientations of the sulfite group S_2O_3 are shown.

Более сложной проблемой представляется расшифровка механизма, согласно которому тот или иной закон чередования слоев периодически воспроизводится (в структуре кирхерита период повторяемости вдоль оси c составляет 36 слоев!). Механизм послойного роста вдоль оси c не может объяснить этот факт, так как непонятно, почему после формирования по определенному закону пачки из соответствующего данному минералу количества слоев следующие слои присоединяются, следуя той же закономерности, код которой не может быть ими "считан" напрямую, так как эта информация "законсервирована" внутри растущего кристалла.

Нарушение периодичности чередования полостей в каналах (колонках полостей, располагающихся вокруг осей $[0 \ 0 \ z], [1/3 \ 2/3 \ z]$ и $[2/3 \ 1/3 \ z])$ должно приводить к возникновению механических напряжений внутри кристалла и, следовательно, является термодинамически невыгодным. Однако этого фактора недостаточно для объяснения механизма формирования многослойных структур. Возможно, ключ к пониманию этого механизма лежит в данных, полученных для кристаллизации многослойных политипов карбида кремния (Schaffer, 1969). Количество слоев в повторяющейся единице этих соединений вдоль оси с гексагональной ячейки может достигать 1200, что соответствует параметру с, равному 3016 Å. Было показано, что кристаллизация многослойных политипов карбида кремния происходит по дислокационному механизму и высота ступеньки слоя, навивающегося на винтовую дислокацию, совпадает с величиной параметра *с* (см. обзор Schaffer, 1969). Таким образом, рост кристалла происходит преимущественно путем присоединения новых ячеек в направлении, перпендикулярном оси с. Этот механизм хорошо согласуется с морфологией кристаллов многослойных минералов группы канкринита, которые в большинстве своем короткопризматические, изометричные или таблитчатые, часто несовершенные и гармошкообразные, тогда как для двухслойных минералов группы канкринита более характерны призматические до длиннопризматических кристаллы.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 18-29-12007_мк (структурное исследование, кристаллохимический и минералогенетический анализ). Изучение химического состава и ИК-спектроскопические исследования минерала выполнены по теме Государственного задания, номер государственной регистрации АААА-А19-119092390076-7. Авторы благодарны Р. Аллори за предоставленный для исследований образец и С.Н. Бритвину за полезную дискуссию.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Олысыч Л.В., Вигасина М.Ф., Мельчакова Л.В., Огородова Л.П., Пеков И.В., Чуканов Н.В. Термическая эволюция и термохимия карбонатно-оксалатного минерала группы канкринита // Геохимия. **2011**. Т. 49. № 7. С. 772–778.

Победимская Е.А., Расцветаева Р.К., Терентьева Л.Е., Сапожников А.Н. Кристаллическая структура афганита // ДАН СССР. 1991. Т. 320. № 4. С. 882–886.

Расцветаева Р.К., Победимская Е.А., Терентьева Л.Е., Сапожников А.Н. Структурные особенности афганита и его место среди минералов группы канкринита // Кристаллография. 1993. Т. 38. Вып. 2. С. 94–103.

Расцветаева Р.К., Иванова А.Г., Чуканов Н.В., Верин И.А. Кристаллическая структура аллориита // Докл. РАН. 2007. Т. 415. № 2. С. 815-819.

Чуканов Н.В., Расцветаева Р.К., Пеков И.В., Задов А.Е. Аллориит Na₅K_{1.5}Ca(Si₆Al₆O₂₄)(SO₄)(OH)_{0.5} · H₂O – новый минерал группы канкринита // 3PMO. **2007**. № 1. С. 82–89.

Чуканов Н.В., Расцветаева Р.К., Пеков И.В., Задов А.Е., Аллори Р., Зубкова Н.В., Гистер Г., *Пущаровский Д.Ю., Ван К.В.* Бьякеллаит (Na,Ca,K)₈(Si₆Al₆O₂₄)(SO₄)₂(OH)_{0.5} · H₂O – новый минерал группы канкринита // ЗРМО. **2008**. № 3. С. 57–66.

Чуканов Н.В., Неделько В.В., Блинова Л.Н., Коршунова Л.А., Олысыч Л.В., Лыкова И.С., Пеков И.В., Буль Й.-Х., Депмайер В. Роль дополнительных анионов в микропористых алюмосиликатах с каркасом канкринитового типа // Хим. физ. 2012. Т. 31. № 9. С. 15–23.

Sulfite Analogue of Alloriite from Sacrofano, Latium, Italy: Crystal Chemitry and Specific Features of Genesis

N. V. Chukanov^{a, b, *}, N. V. Zubkova^a, I. V. Pekov^{a, c}, G. Giester^d, and D. Yu. Pushcharovsky^a

^aFaculty of Geology, Moscow State University, Moscow, Russia ^bInstitute of Problems of Chemical Physics RAS, Chernogolovka, Russia ^cVernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow, Russia ^dInstitute of Mineralogy and Crystallography, University of Vienna,

Vienna, Austria

*e-mail: chukanov@icp.ac.ru

The chemical composition, IR spectroscopic characteristics, and crystal structure of the cancrinite group mineral with an afghanite-type framework, in which the SO_3^{2-} sulfite group is the dominant extra-framework anion, have been investigated. The studied mineral is hexagonal, space group P-62c; unit cell parameters are: a = 12.895(2), c = 21.276(4) Å, V == 3063.8(11) Å³. A narrow channel, consisting of cancrinite cavities, hosts the ... $(Na_{0.84}Ca_{0.16}) - [(H_2O)_{0.75}Cl_{0.23} \square_{0.02}] - (Na_{0.70} \square_{0.30}) - [(H_2O)_{0.75}Cl_{0.23} \square_{0.02}]... chains.$ The rest of the extra-framework components populate the columns consisting of alternating liottite and cancrinite cages. In particular, the lyottite cage contains sulfate and sulfite groups with the latter dominating. The high content of SO_3^{2-} groups and the low content of SO_4^{2-} groups are confirmed by IR spectroscopy. The studied mineral is the SO_3^{2-} -dominant analogue The of alloriite. crystal chemical formula $Na_{2.53}K_2Ca_{2.73}(Si_6Al_6O_{24})(SO_3)_{0.5}[(SO_4)_{0.53}(SO_3)_{0.47}](OH)_{0.99}Cl_{0.30} \cdot 0.85H_2O \ (Z = 4)$ obtained as a result of structure refinement is close to the empirical one. The mechanisms of genesis of multilayer minerals of the cancrinite group are discussed.

Keywords: cancrinite-group minerals, afganite, alloriite, sulfite anion, crystal structure, infrared spectroscopy, Sacrofano paleovolcano

REFERENCES

Ballirano P. The thermal behaviour of sacrofanite. Eur. J. Mineral. 2018. Vol. 30. P. 507-514. Ballirano P., Maras A., Buseck P.R. Crystal chemistry and IR spectroscopy of Cl- and SO₄-bearing cancrinite-like minerals. Amer. Miner. 1996. Vol. 81. P. 1003-1012.

Ballirano P., Bonaccorsi E., Maras A., Merlino S. Crystal structure of afghanite, the eight-layer member of the cancrinite-group: evidence for long-range Si, Al ordering. *Eur. J. Miner.* **1997**. Vol. 9. P. 21–30.

Ballirano P., Bosi F. Thermal behavior of afghanite, an ABABACAC member of the cancrinite group. Amer. Miner. 2012. Vol. 97. P. 630–640.

Bariand P., Cesbron F., Giraud R. Une nouvelle espèce minérale: l'afghanite de Sar-e-Sang, Badakhshan, Afghanistan. Comparaison avec les minéraux du groupe de la cancrinite. Bull. soc. fr. Minéral. **1968**. Vol. 91. P. 34–42 (in French with English abs.).

Barrer R.M., Falconer J.D. Ion exchange in feldspathoids as a solid-state reaction. *Proc. Royal Soc.* **1956**. Vol. 236. P. 227–249.

Bonaccorsi E., Merlino S. Modular microporous minerals: Cancrinite-davyne group and C-S-H phases. Revs. Miner. Geochem. 2005. Vol. 57. P. 241–290.

Bonaccorsi E., Comodi P., Merlino S. Thermal behavior of davyne-group minerals. Phys. Chem. Miner. 1995. Vol. 22. P. 367–374.

Bonaccorsi E., Della Ventura G., Bellatreccia F., Merlino S. The thermal behaviour and dehydration of pitiglianoite, a mineral of the cancrinite-group. Microp. Mesopor. Mater. 2007. Vol. 99. P. 225–235.

Burragato F., Parodi G.C., Zanazzi P.F. Sacrofanite – a new mineral of the cancrinite group. Neues Jahrb. Mineral., Monatsh. 1980. Vol. 140(1). P. 102–110.

Chukanov N.V., Rastsvetaeva R.K., Pekov I.V., Zadov A.E. Alloriite, Na₅K_{1.5}Ca(Si₆Al₆O₂₄)(SO₄)(OH)_{0.5} · H₂O, a new mineral species of the cancrinite group. Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.). **2007**. N 1. P. 82–89 (in Russian, English translation: Geol. Ore Deposits. **2007**. Vol. 49. N 8. P. 752–757).

Chukanov N.V., Rastsvetaeva R.K., Pekov I.V., Zadov A.E., Allori R., Zubkova N.V., Giester G., Pushcharovsky D.Yu., Van K.V. Biachellaite, $(Na,Ca,K)_8(Si_6Al_6O_{24})(SO_4)_2(OH)_{0.5} \cdot H_2O$, a new mineral species of the cancrinite group. Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.). **2008.** N 3. P. 57–66 (in Russian, English translation: Geol. Ore Deposits. **2009.** Vol. 51. N 7. P. 588–594).

Chukanov N.V. Nedelko V.V., Blinova L.N., Korshunova L.A., Olysych L.V., Lykova I.S., Pekov I.V., Buhl J.C., Depmeier W. The role of additional anions in microporous aluminosilicates with cancrinitetype framework. Rus. J. Phys. Chem. B. **2012**. Vol. 6(5). P. 15–23.

De Rita D., Zarlenga F. Middle Pleistocene geology of the "Bassa Campagna Romana". Working Papers of Int. Congress "World of Elephants". Rome, 2001. P. 38–42.

Gatta G.D., Lotti P. Cancrinite-group minerals: Crystal-chemical description and properties under nonambient conditions – a review. *Amer. Miner.* **2016**. Vol. 101. P. 253–265.

Hassan I., Antao S.M., Parise J.B. Cancrinite: crystal structure, phase transitions, and dehydration behavior with temperature. *Amer. Miner.* **2006**. Vol. 91. P. 1117–1124.

Kriaa A., Ben Saad K., Hamzaoui A.H. Synthesis and characterization of cancrinite-type zeolite, and its ionic conductivity study by AC impedance analysis. *Rus. J. Phys. Chem. A.* **2012**. Vol. 86(13). P. 2024–2032.

Liotti L., Tealdi E. Il vulcanesimo Sabatino ed i minerali della caldera di Sacrofano. *Rivista Minera-logica Italiana*. **1983**. Vol. 2. P. 35–58.

Lotti P. Cancrinite-group minerals at non-ambient conditions: a model of the elastic behavior and structure evolution. Ph. D. Thesis. Università Degli Studi di Milano, **2013**. 306 pp.

Norby P., Krogh Andersen I.G., Krogh Andersen E., Colella C., de'Gennaro M. Synthesis and structure of lithium cesium and lithium thallium cancrinites. Zeolites. **1991**. Vol. 11(3). P. 248–253.

Olysych L.V., Vigasina M.F., Mel'chakova L.V., Ogorodova L.P., Pekov I.V., Chukanov N.V. Thermal evolution and thermochemistry of the cancrinite group carbonate-oxalate mineral. *Geochem. Int.* **2011**. Vol. 49(7). P. 731–737.

Pekov I.V., Chukanov N.V., Britvin S.N., Kabalov Yu.K., Göttlicher J., Yapaskurt V.O., Zadov A.E., Krivovichev S.V., Schüller W., Ternes B. The sulfite anion in ettringite-group minerals: a new mineral species hielscherite, $Ca_3Si(OH)_6(SO_4)(SO_3) \cdot 11H_2O$, and the thaumasite-hielscherite solid-solution series. Miner. Mag. 2012. Vol. 76. P. 1133–1152.

Pobedimskaya E.A., Rastsvetaeva R.K., Terentieva L.E., Sapozhnikov A.N. Crystal structure of afghanite. Dokl. USSR Acad. Sci. 1991. Vol. 320(4). P. 882–886 (in Russian).

Rastsvetaeva R.K., Ivanova A.G., Chukanov N.V., Verin I.A. Crystal structure of alloriite. Dokl. Earth Sci. 2007. Vol. 415. N 5. P. 815–819.

Rastsvetaeva R.K., Pobedimskaya E.A., Terent'eva L.E., Sapozhnikov A.N. Structural features of afghanite and its place among the cancrinite minerals. Crystallogr. Rep. 1993. Vol. 38. P. 185–189.

Schaffer P.T.B. A review of the structure of silicon carbide. *Acta Cryst. B.* **1969**. Vol. 25. P. 477–488. *Sheldrick G.M.* Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Cryst.* **2015**. Vol. C71. P. 3–8.

Sieber W., Meier W.M. Formation and properties of Losod, a new sodium zeolite. *Helv. Chim. Acta.* **1974**. Vol. 57. P. 1533–1549.

Weller M.T., Kenyon N.J. Recent advances in the science and technology of zeolites and related materials 2004, In: van E. Steen, L.H. Callanan, M. Claeys. (Eds.). *Studies in Surface Science and Catalysis.* Vol. 154. Amsterdam: Elsevier, **2004**. P. 1349–1355.

= МИНЕРАЛЫ И ПАРАГЕНЕЗИСЫ =

ТИПОМОРФИЗМ, ТИПОХИМИЗМ И ИЗОТОПНО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СУЛЬФИДОВ ЖЕЛЕЗА МЕСТОРОЖДЕНИЯ ГОЛЕЦ ВЫСОЧАЙШИЙ (ВОСТОЧНАЯ СИБИРЬ)

© 2021 г. Ю. И. Тарасова^{1, 2, *}, А. Е. Будяк^{1, 2}, д. чл. А. В. Иванов³, д. чл. Н. А. Горячев^{1, 4}, А. В. Игнатьев⁵, Т. А. Веливецкая⁵, д. чл. Т. А. Радомская¹, А. В. Блинов¹, В. Н. Бабяк¹

¹Институт геохимии СО РАН, ул. Фаворского, 1а, Иркутск, 664033 Россия ²Иркутский национальный исследовательский технический университет, ул. Лермонтова, 83, Иркутск, 664074 Россия

³Институт земной коры СО РАН, ул. Лермонтова, 128, Иркутск, 664033 Россия

⁴Северо-Восточный комплексный научно-исследовательский институт им. Н.А. Шило ДВО РАН, ул. Портовая, 16, Магадан, 685000 Россия

> ⁵Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, просп. 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, 690022 Россия *e-mail: j.tarasova84@yandex.ru

> > Поступила в редакцию 13.10.2020 г. После доработки 23.10.2020 г. Принята к публикации 10.12.2020 г.

В статье приведены новые данные о различных генерациях пирита и пирротина золоторудного месторождения Голец Высочайший (Бодайбинский район, Иркутская область). Показаны морфологические, геохимические и изотопные (δ^{34} S) особенности выделенных генераций. Полученные характеристики являются отражением эволюции системы во время формирования месторождения. Каждая генерация пирита сформировалась в связи с отдельным этапом эволюции неопротерозойских отложений региона, включавшей: 1) диагенез (610 млн лет); 2) катагенез (570–520 млн лет); 3) метаморфизм (~450–430 млн лет); 4) тектоно-магматическую активизацию (330– 270 млн лет). ⁴⁰Ar/³⁹Ar методом датированы генерации пирита-III и пирита-IV, показавшие возраста, которые соответствуют двум ранее установленным возрастным этапам формирования золотого оруденения и проявления гранитного магматизма.

Ключевые слова: типоморфизм пирита и пирротина, изотопия серы, датирование, золоторудные месторождения, Байкало-Патомское нагорье, Восточная Сибирь **DOI:** 10.31857/S0869605521010123

ВВЕДЕНИЕ

Ленская золотоносная провинция является одной из крупнейших по концентрации золоторудных месторождений и их общих запасов не только в России, но и мире. Здесь расположены месторождение-гигант Сухой Лог, крупные золоторудные объекты Голец Высочайший, Вернинское, Угахан, Красный, Светловское, Ыканское и ряд более мелких рудных и россыпных месторождений.

По сравнению с достаточно хорошо изученным месторождением Сухой Лог (Distler et al., 1996; Буряк, Хмелевская, 1997; Laverov et al., 2007, Large et al., 2007; Meffre et al., 2008; Rusinov et al., 2008; Kryazhev et al., 2009; Chernyshev et al., 2009; Yudovskaya et al., 2011; 2016; Chugaev et al., 2014), месторождение Голец Высочайший, расположенное в 30 км к CB от Сухого Лога и являющееся его наиболее близким аналогом, явно недоизучено (Вагина, 2012; Кучеренко и др., 2012). В представленной статье приводятся новые данные о типоморфизме, химическом составе и изотопных характеристиках серы пирита и пирротина как главных минералов руд этого месторождения. Это позволило выявить последовательность формирования разных генераций сульфидов и дополнить знания по эволюции рудообразования в Бодайбинском регионе в целом.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для изучения взаимоотношений между минералами и выявления первичных структур зерен поведено диагностическое травление сульфидов железа. Пирит и пирротин подвергались воздействию концентрированной азотной и соляной кислоты соответственно. Время выдержки составляло 10–40 с.

Изучение минерального состав руд проводилось как оптическими методами (поляризационный микроскоп Olympus BX-51), так и с применением рентгеноспектрального микроанализа (электронно-зондовый рентгеноспектральный микроанализатор JXA8200 фирмы JEOL (Токио, Япония) с 5 волновыми и энергодисперсионными (EX-84055MU) спектрометрами). Рентгеноспектральный микроанализ (PCMA) проводился при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе зонда 25 нА. Изучение пирита и пирротина осуществлялось в режимах: 1) электронного микроскопа во вторичных, обратно рассеянных электронах, рентгеновских лучах и 2) количественного микроанализа с помощью волновых спектрометров с кристаллами LDE1, LDE2, TAP, TAPH, PET, PETH, LiF и LiFH.

Изотопный анализ серы определялся в лаборатории стабильных изотопов в ЦКП ДВГИ ДВО РАН с применением локального лазерного метода с использованием фемтосекундного комплекса лазерной абляции NWR Femto (Ignatiev et al., 2018; Velivetskaya et al., 2019). Соотношение изотопов серы измеряли на массах 127 (32 SF⁵⁺) и 129 (34 SF⁵⁺) на масс-спектрометре MAT-253 (Thermo Fisher Scientific). Измерения проведены относительно лабораторного рабочего стандарта, калиброванного по международным стандартам IAEA-S-1, IAEA-S-2 и IAEA-S-3. Результаты измерений δ^{34} S приведены относительно международного стандарта VCDT и выражены в промилле (‰). Точность анализов δ^{34} S составляла ±0.20 ‰ (2 σ).

 40 Ar/ 39 Ar датирование с использованием масс-спектрометрического комплекса ARGUS VI, включающего одноименный масс-спектрометр (Thermo Fisher Scientific), блок очистки газа и высоковакуумную резистентную печь двойного вакуума. Методика подробно описана в статье (Ivanov et al., 2015). Для построения диаграммы ступенчатого нагрева использовалась программа IsoplotR (Vermeesch, 2018).

ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ

Месторождение Голец Высочайший расположено в пределах деформированных структур Южной пассивной окраины Сибирского кратона (СК) (север Иркутской области, Россия), на северо-восточном фланге Бодайбинского синклинория (Иванов, 2014). Вмещающие неопротерозойские терригенно-карбонатные породы претерпели метаморфические изменения зеленосланцевой фации (Петров, Макрыгина, 1975; Stanevich et al., 2007; Nemerov et al., 2010; Иванов, 2014). Большинство золоторудных объектов локализованы среди пород серицит-хлоритовой субфации.

В структурном плане месторождение приурочено к лежачему крылу Каменской антиклинальной складки субширотного простирания. Рудовмещающими являются отложения нижней подсвиты хомолхинской свиты, сложенной ритмичным переслаиванием темно-серых умеренно углеродистых ($C_{\rm opr}$ 1.0–1.5% до 7.2%) песчаников, алевролитов и пелитов. В породах отмечается широкое распространение анкерита. Ниже по разрезу расположены углеродсодержащие терригенно-карбонатные отложения



Рис. 1. Взаимоотношения пирита (ру) и пирротина (ро), характерные для месторождения Голец Высочайший. I, II, IV, IV_O – генерации пирита.

Fig. 1. Relationship of pyrite (py) and pyrrhotite (po) typical for the Golets Vysochaishiy deposit. I, II, IV, IV_Q – generations of pyrite.

угаханской и терригенные отложения бужуихтинской свит, слагающих ядерную часть Каменской антиклинали (Буряк, Хмелевская, 1997; Иванов, 2014).

В границах месторождения выделяется зона рудной минерализации, оконтуренная по бортовому содержанию золота 0.4 г/т. Зона рудной минерализации представлена двумя рудными телами (западным и восточным) сложной морфологии, суммарной протяженностью ~3000 м. Минерализованная зона имеет субширотное простирание с падением на север под углом $5^{\circ}-10^{\circ}$, т.е. имеет залегания, близкие к напластованию пород (Буряк, Хмелевская, 1997). Запасы золота на месторождении составляют 81 т (Babyak et al., 2020).

Главными рудными минералами месторождения Голец Высочайший являются пирит и пирротин (рис. 1). В подчиненном количестве отмечаются галенит, халькопирит, сфалерит. Самородное золото в виде интерстициальных частиц установлено в ассоциации с пиритом, реже с пирротином, галенитом, халькопиритом и сфалеритом.

РЕЗУЛЬТАТЫ

На месторождении Голец Высочайший выделено четыре генерации пирита, различающиеся по морфологии, взаимоотношениям с минеральными ассоциациями, а также по химическому и изотопному составу.

Наиболее ранняя генерация (пирит-I) наблюдается в виде единичных фрамбоидальных вкрапленников или скоплений овальной формы во вмещающих породах (рис. 2, *a*, *б*). Размер таких выделений не превышает 120 мкм. Реликты пирита-I (видны после диагностического травления) достаточно часто встречаются в пирите всех более поздних генераций (рис. 2, *в*). Фрамбоидальные зерна пирита-I отмечены в виде



Рис. 2. Генерации пирита.

a – зерна пирита-I и пирита-II; δ – скопление фрамбоидального пирротина-II во вмещающих породах; a – реликты пирита-I в метаагрегате пирита-III (фото после диагностического травления); z – реликты кристаллов кубического пирита-II в агрегате пирита-III (фото после диагностического травления); ∂ – метаагрегат пирита-III с включениями халькопирита, пирротина и самородного золота; e – агрегат прожилковидного выделения пирротина и кристалла пирита-IV и кайма рутила вдоль пирротина и пирита-III. ру – пирит, ро – пирротин, сср – халькопирит, rt – рутил, Au – самородное золото. **Fig. 2.** Generations of pyrite.

a – grains of pyrite-I and pyrite-II; δ – cluster of framboidal pyrrhotite-II in host rocks; e – relict pyrite-I crystals in metaaggregate of pyrite-III (after etching); e – relic crystals of cubic pyrite-II in the pyrite-III aggregate (photograph after diagnostic etching); ∂ – metaaggregate of pyrite-III with inclusions of chalcopyrite, pyrrhotite and native gold; e – aggregate of the veinlet-like segregation of pyrrhotite and a pyrite-IV crystal, and the rutile rim along pyrrhotite and pyrite-III. py – pyrite, po – pyrrhotite, ccp – chalcopyrite, rt – rutile, Au – native gold.

включений во вмещающих породах, захваченных агрегатами пирита-III (рис. 2, ∂) и идиоморфными кристаллами пирита-IV. Кроме того, установлены фрамбоидальные зерна пирротина, представляющие собой псевдоморфозы по пириту-I (рис. 2, δ), что указывает на его более раннее происхождение. Методом РСМА проведено изучение состава пирита разных генераций (табл. 1). Реликты пирита-I в пирите-IV характеризуются повышенным фоном золота (рис. 4), содержание которого достигает 0.14 мас. %. Кроме золота, в пирите-I установлена примесь Со и Ni, с преобладанием последнего.

Мелкие идиоморфные кубические кристаллы пирита-II (рис. 2, z) обычно встречаются в виде рассеянной вкрапленности во вмещающих породах, чаще приурочены к прослоям песчаника. Размер идиоморфных кристаллов пирита-II не превышает 200 мкм. Поверхность кристаллов однородная, края ровные. В пирите-II отмечаются реликты более раннего пирита-I. В результате диагностического травления выделены реликты пирита-II в пирите-III (рис. 2, z), пирите-IV (рис. 3, δ) и в агрегатах пирротина (рис. 3, d). На поверхности пирита-II наблюдается сходное с пиритом-I распределение самородного золота, в сопоставимых концентрациях (табл. 1). В агрегатах пирротина методом РСМА установлены псевдоморфозы пирротина по кубическим кристаллам пирита-II,

Таблица 1. Состав элементов-примесей (РСМА, мас. %) и δ³⁴S (‰) в пирите разных генераций и пирротине месторождения Голец Высочайший

Генерации пирита	Fe	S	As	Co	Ni	Au	$\delta^{34}S$
Пирит -I	$\frac{44.25(5)}{43.8-44.7}$	$\frac{54.20(5)}{53.3-54.9}$	_	$\frac{0.13(5)}{0.10-0.16}$	$\frac{0.15(5)}{0.0-0.20}$	$\frac{0.14(5)}{0.11-0.20}$	_
Пирит -II	$\frac{45.58(7)}{45.1146.69}$	$\frac{53.74(7)}{52.39-54.13}$	_	_	_	$\frac{0.015(7)}{0.0-00.21}$	_
Пирротин	$\frac{60.11(41)}{56.0461.06}$	$\frac{39.09(41)}{37.53 - 39.88}$	_	_	_	_	$\frac{4.2(15)}{3.8-4.6}$
Пирит-III	$\frac{46.81(11)}{46.5847.07}$	$\frac{53.14(11)}{52.78-53.68}$	_	_	_	_	7.6(11) 6.3-8.7
Пирит-IV	$\frac{46.38(17)}{46.0046.67}$	$\frac{53.41(17)}{53.14-53.73}$	$\frac{0.29(17)}{0.260.31}$	_	_	_	$\frac{6.5(26)}{5.3-7.3}$
Пирит-IV _Q	$\frac{46.24(13)}{46.1146.73}$	$\frac{53.53(13)}{53.21-53.80}$	$\frac{0.33(13)}{0.190.42}$				$\frac{6.6(15)}{5.8-7.3}$

Table 1. Composition of minor elements (X-ray microanalysis, wt %) and δ^{34} S (%) in pyrite of different generations in the Golets Vysochaishiy deposit

с содержанием железа и серы, не соответствующим стехиометрии (рис. 3, табл. 1). Размер этих кристаллов — около 200 мкм.

По ранним генерациям пирита развивается пирротин, образующий крупные линзовидные выделения и непротяженные прожилковидные полосчатые выделения, согласные со сланцеватостью вмещающих пород (рис. 1, ∂ , e). Отмечены также протя-



Рис. 3. Генерации пирита, состав которых определен методом РСМА. ру – пирит, ро – пирротин, сср – халькопирит.

Fig. 3. Generations of pyrite, their composition determined by the x-ray microanalysis. py - pyrite, po - pyrrhotite, ccp - chalcopyrite.



Рис. 4. Карты распределения интенсивности рентгеновского излучения элементов в пирите-I. **Fig. 4.** Maps of distribution of the X-ray emission intensity by elements in pyrite-I.

женные участки с линейно расположенной умеренной и густой мелкой вкрапленностью изометричных или удлиненно-изометричных выделений пирротина. Размер зерен пирротина составляет доли миллиметров; протяженность его прожилковиднолинзовидных выделений — первые сантиметры; мощность, как правило, не превышает 2—4 мм. Границы с вмещающими породами неровные, изогнутые.

Подтверждено образование псевдоморфоз по фрамбоидальному пириту-I (рис. 3, δ) и по кубическому пириту-II (рис. 3, d, e). Более поздние агрегаты пирита-III содержат округлые включения пирротина, захваченные во время роста (рис. 2, d). В редких случаях установлено, что примесь Ni, характерная для пирита-I в результате пирротинизации, выделяется в самостоятельную фазу с сохранением первичной морфологии (рис. 2, δ). В агрегатах пирротина встречаются псевдоморфозы по кристаллам пирита-II, процесс замещения пирротином которых прошел не полностью, в результате чего они имеют переходный состав с повышенным содержанием железа (52.48–56.75 мас. %) относительно неизменного пирита-II (рис. 3, d, табл. 1).

Пирит третьей генерации (пирит-III) представлен изометричными агрегатами вытянутой формы. Мощность серии полосчатых зернистых выделений пирита-III – от 0.5 до 2–3 см, отдельных линейных прожилков – менее 1–2 мм. Размеры агрегатов пирита колеблются от долей миллиметра до 1–2 см. Структура пирита ситовидная, пойкилитовая; пирит слабо трещиноватый. Агрегаты пирита-III насыщены мелкими округлыми включениями пирротина, развивающегося по пириту-I и -II (рис. 1, д). Пирит-III содержит значительное количество включений нерудных минералов (преимущественно кварца). В ассоциации с пиритом-III установлены сульфиды полиметаллической ассоциации (халькопирит, пирротин, сфалерит, галенит) и самородное золото, развивающиеся по трещинам, интерстициям и периферии агрегатов пирита-III. В пределах месторождения Голец Высочайший с крупными агрегатами пирита-III связаны промышленные концентрации золота (Иванов, 2014). Несмотря на то, что в пирите-III, отмечается значительное количество включений сульфидов и самородного золота, тем не менее элементов-примесей не установлено (табл. 1).

Пирит-IV является наиболее поздней генерацией пирита. Представлен крупными (до 2 см) кубическими кристаллами с четкими гранями. Кристаллы пирита-IV приурочены к оторочке молочно-белого кварца мощностью 2–3 мм. Пирит-IV развивался в виде самостоятельных кристаллов во вмещающих породах или нарастал на кристаллы пирита-III с образованием кубических форм.

Отдельно был исследован пирит из поздних кварц-сульфидных прожилков. Прожилки молочно-белого кварца мощностью до 0.5 см секут толщу вмещающих пород и сульфидные агрегаты пирита-III, при этом пирит-IV данным процессом не затронут. Сходная морфология пирита из кварцевых прожилков и пирита-IV дает основание предполагать, что они относятся к одной генерации, ввиду чего далее по тексту пирит из кварцевых прожилков с пирита-IV_Q. Соответственно, образование кварцевых прожилков с пиритом произошло синхронно с образованием вкрапленно-го пирита-IV. Пирит из таких поздних секущих прожилков представлен линзовидны-ми гнездами пирита, вытянутыми согласно сланцеватости, приуроченными к контакту кварца и вмещающих пород. Эти агрегаты сложены отдельными идиоморфными кубическими кристаллами. Пирит-IV и пирит-IV_Q отличаются от перечисленных выше генераций отсутствием золота как в виде примеси на поверхности, так и в виде включений самородного металла. Методом РСМА в кристаллах пирита-IV и пирита-IV_Q установлена только примесь As, содержание которой достигает 0.3 мас. % (табл. 1)

ИЗОТОПНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПИРИТА

Ввиду незначительных размеров зерен пирита-I и -II и высокой степени развития пирротина по ним, не удалось провести изучение их изотопных характеристик. Пирротин, развивающийся по пириту-I и -II, имеет изотопный состав серы δ^{34} S от +3.8 до +4.6% (среднее +4.2). Пирит-III обладает максимально тяжелой серой в пределах месторождения (δ^{34} S = +6.3–+8.7%, среднее +7.6). Изотопные характеристики пирита-IV (δ^{34} S = +5.3–+7.3%, среднее +6.5) и пирита-IV_Q (δ^{34} S = +5.8–+7.3%, среднее +6.6) попали в интервал значений между пирротином и пиритом-III (рис. 5, табл. 1).

 40 Ar/ 39 Ar датирование по пириту означает датирование заключенных в нем микровключений калийсодержащих минералов, обычно серицита (Ivanov et al., 2015). Учитывая, что таких включений мало, полученные значения возраста характеризуются большой ошибкой измерения. Тем не менее датированные образцы пирита-III и пирита-IV статистически отличаются по их возрастам плато. Так, образец пирита-III KZ-8/07 дает значение возраста плато 437 ± 62 млн лет по 6 разнотемпературным ступеням, которые составляют более 90% выделившегося 39 Ar (рис. 6, *a*). Изохронный возраст совпадает с возрастом плато в пределах еще большей ошибки измерения. Начальное изотопное отношение захваченного аргона (40 Ar/ 36 Ar₀) в пределах ошибки измерения соответствует воздушному аргону (40 Ar/ 36 Ar₀ = 298.56 (Lee et al., 2006)), что позволяет принимать возраст плато в качестве датировки. Аналогично, по образцу пирита-IV получено значимое значение возраста плато 331 ± 9 млн лет (рис. 6, *б*). Для этого пирита также характерно воздушное значение захваченного аргона (40 Ar/ 36 Ar₀).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Установленная последовательность формирования пирит-пирротиновой минерализации в пределах месторождения Голец Высочайший по своим ключевым характеристикам не противоречит последовательности минералообразования, описанной ранее для месторождений Сухой Лог и Красное (Large et al., 2007; Tarasova et al., 2020),



Рис. 5. Вариации изотопного состава серы пирита и пирротина месторождения Голец Высочайший. **Fig. 5.** Variations of the isotopic composition of sulfur in pyrite and pyrrhotite from the Golets Vysochaishiy deposit.



Рис. 6. Спектры ступенчатого нагрева 40 Ar/ 39 Ar для исследованных образцов: (*a* – пирит-III; *б* – пирит-IV), для которых приведен общий вид и фотографии, сделанные при помощи оптического микроскопа в отраженном свете.

Fig. 6. Spectra of gradual 40 Ar/ 39 Ar heating of studied samples: (*a* – pyrite-III; δ – pyrite-IV).

что говорит о развитии рудообразующих процессов по сходному сценарию. Выделенные наиболее ранние генерации пирита-I отнесены нами к пириту, образованному на стадии диагенеза. На его диагенетическое происхождение указывают следующие факты: тончайшая округлая форма зерен пирита-I с незначительным избытком серы S (до 54.2 мас. %), а также наличие примеси Со и Ni с преобладанием последнего также характерно для пиритов диагенетического происхождения (Рамдор, 1962; Hamor, 1994; Чвилева и др., 1988; Xu et al, 2020). Примесь золота на поверхности кристаллов пирита-I объясняется совместным осаждением Au с Fe и S при образовании пирита (Tauson et al., 2009) на этапе диагенетических трансформаций осадков.

Состав пирита-II близок к стехиометрическому. Формирование идиоморфных кристаллов пирита, как правило, происходит при температуре от 150-200 °C (Yapaskurt, 2005). Данный вывод согласуется с катагенетическим этапом эволюции терригенных пород дальнетайгинской-жуинской группы на территории Бодайбинского синклинория (Nemerov et al., 2010). Масштабное проявление процесса замещения пирита-I и -II пирротином (Kretschmar, Scott, 1976, Hall, 1986) на предрудной стадии формирования месторождения связано с началом прогрессивного этапа метаморфических преобразований осадочных толщ в ходе крупного термально-флюидного события. Такое широкое распространение пирротина на месторождении Голец Высочайший указывает на большую степень метаморфизма, чем в окружающих его золоторудных объектах, в том числе на месторождении Сухой Лог. Согласно работе (Горячев и др., 2019), это обусловлено его максимально приближенной позицией к центрам ареалов термального влияния зонального гранитно-метаморфического купола в пределах Бодайбинского синклинория (Мамско-Оронский плутоно-метаморфический пояс), датируемого концом раннего палеозоя (450–420 млн лет) (Zorin et al., 2008; Yudovskaya et al., 2011). Таким образом, широкое появление пирротина является минералогическим репером, разделяющим ранние и поздние генерации пирита.

Пирит-III, характеризующий непосредственно рудную стадию формирования месторождения, как правило, находится в тесной ассоциации с пирротином. Согласно мнению Т. Хаммора (Hamor, 1994), массивные агрегаты неправильной формы, наподобие отмеченных для пирита-III, как правило, формируются в условиях открытия системы, с резким падением давления и поступлением в рудную систему значительного количества флюида, обогащенного серой. Соответственно, генерация пирита-III может быть отнесена к регрессивной стадии данного геодинамического этапа становления Бодайбинского района.

Подтверждением такого вывода является полученный нами возраст пирита-III (437 \pm 62 млн лет) (рис. 6, *a*), который совпадает как с датировками руд месторождения Сухой Лог (450–440 млн лет), так и с проявлением метаморфических трансформаций в поздне-ордовикское–силурийское время (~450–420 млн лет) (Laverov et al., 2007; Meffre et al., 2008; Yudovskaya, 2011; Chugaev et al., 2014)

Появление пирита-IV, наложенного на все предшествующие пирит-пирротиновые генерации в пределах месторождения, свидетельствует об этапе тектонической активизации в пределах региона. Появление примеси As на поверхности пирита-IV свидетельствует о его взаимодействии с обогащенным мышьяком термальным флюидом. В свою очередь, появление As в термальном флюиде возможно в результате перераспределения химических элементов из более ранних минеральных ассоциаций на пострудной низко-среднетемпературной термальной стадии (<200°C) формирования месторождения.

Полученная нами ⁴⁰Ar/³⁹Ar датировка для пирита-IV 331 ± 9 млн лет (рис. 6, δ) близка к Rb-Sr датировкам кварца поздних гидротермальных жил (321 ± 14 млн лет) на месторождении Сухой Лог (Laverov et al., 2007). Данный возрастной интервал соотносится с интервалом времени становления полихронного Ангаро-Витимского батолита (от 340–320 до 310–270 млн лет) (Bukharov et al., 1992; Neimark et al., 1993; Цыганков, 2005). Наиболее близко расположенным к месторождениям Сухой Лог и Голец Высочайший является Константиновский массив биотитовых гранитов конкудеро-мамаканского комплекса (300 ± 20 млн лет) (Neimark et al., 1993).

Вариации изотопного состава серы

Результаты исследования изотопных характеристик δ^{34} S пирротина, развивающегося по ранней пирит-пирротиновой генерации, а также поздних генераций пирита-III и -IV показали различие изотопного состава серы между ними. Базируясь на представлении, изложенном в работе (Cook, Hoefs, 1997), мы предполагаем, что в процессе замещения пирита пирротином степень гомогенизации изотопных неоднородностей серы была незначительной. Таким образом, полученные изотопные характеристики δ^{34} S для пирротина (+3.8–+4.6‰, среднее 4.3‰) с определенной долей условности могут быть приняты как отвечающие составу пирита ранних генераций. Данные значения находятся в пределах вариаций δ^{34} S как серы сульфидов вмещающей хомолхинской свиты, не затронутых рудным процессом (+3.4‰) (Chugaev et al., 2018), так и в целом δ^{34} S пирита орогенных месторождений золота мира эдиакарского времени (от +2 до +15 ‰) (Chang et al., 2008).

Утяжеление δ^{34} S в рудном пирите-III (+6.3–+8.7‰, среднее +7.6‰) относительно пирротина, формирующегося на предрудной стадии, предполагает две возможные причины – либо это следствие эволюции состава рудообразующего флюида в процессе метаморфического перераспределения (Goryachev et al., 2019), либо влияние дополнительного источника флюида с более тяжелым изотопным составом серы, заимствованной с более глубоких стратиграфических горизонтов. В пользу второго варианта свидетельствует то, что среднее значение δ^{34} S для пирита подстилающей бужуихтинской свиты, согласно работам А.В. Чугаева с соавторами, соответствует +10.8‰ (Chugaev et al., 2018).

Полученные значения δ^{34} S для пирита-IV и -IV_Q (среднее 5.9 и 6.6‰ соответственно) несколько меньше аналогичных значений для пирита-III, что предполагает отсутствие флюидообмена между разными стратиграфическими горизонтами на пострудном этапе становления месторождения в карбоне—ранней перми.

Таким образом, полученные морфологические, геохимические и изотопные характеристики выявленных генераций пирита месторождения Голец Высочайший отражают эволюцию системы во время его формирования. Началом рудного процесса можно считать стадию отложения углеродсодержащих осадков с сидерофильной геохимической специализацией (610–580 млн лет) (Meffre et al., 2008; Powerman et.al., 2015; Budyak et al., 2016; 2019), на которой происходило формирование обогащенного золотом пирита-I. Формирование пирита-II является следствием увеличения P-T параметров системы в результате катагенетических трансформаций на этапе регионального низкоградного метаморфизма с возрастом 570–540 млн лет (Mefre et al., 2008; Nemerov et al., 2010; Yudovskaya et al., 2011; Tarasova et al., 2020). Значения δ^{34} S пирротина, развивающегося по пириту-I и -II, лежат в пределах вариаций изотопного состава серы вмещающих отложений хомолхинской свиты, что свидетельствует о формировании пирротина за счет резервуаров серы вмещающих пород.

Формирование рудоносного пирита-III происходило в результате метаморфических трансформаций в поздне-ордовикское–силурийское время (~450–420 млн лет) (Laverov et al., 2007; Meffre et al., 2008; Yudovskaya et al., 2011; Chugaev et al., 2014). Увеличение δ^{34} S пирита-III, вероятнее всего, произошло в результате поступления в систему более тяжелой серы из нижележащих отложений бужуихтинской свиты.

Пострудная стадия формирования пирита-IV с возрастом ~330 млн лет проходила в условиях тектонической активизации, что соотносится с временным интервалом становления многофазного Ангаро-Витимского батолита (330–275 млн лет) (Neimark et al., 1993; Tsygankov et al., 2010).

выводы

1. Эволюция пирит-пирротиновой минерализации месторождения Голец Высочайший, представленная четырьмя этапами формирования, оторванными друг от друга по
времени, сопоставима с прочими объектами Бодайбинского региона, такими как Сухой Лог и Красное (Large et al., 2007; Mefre et al., 2008; Palenova et al., 2015; Tarasova et al., 2020).

2. Возраст рудной и пострудной минерализации (437 ± 62 и 331 ± 9 млн лет соответственно) сопоставим с датировками, предложенными для месторождения Сухой Лог (~450 и 320 млн лет) (Laverov et al., 2007).

3. Рудный процесс на этапе формирования пирита-III, являющегося основным носителем золота, сопровождался привносом рудного флюида бужуихтинской свиты, расположенной стратиграфически ниже относительно пород хомолхинской свиты, вмещающих месторождение.

Представленные в настоящей работе данные получены на оборудовании центра коллективного пользования "Изотопно-геохимические исследования" Института геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук. ⁴⁰Ar/³⁹Ar датирование выполнялось в ЦКП "Геодинамика и геохронология" ИЗК СО РАН. Изотопный анализ серы выполнен в ЦКП ДВГИ ДВО РАН, лаборатория стабильных изотопов. Работа выполнена в рамках государственного задания по проекту IX.130.3.1. (0350-2019-0010).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Буряк В.А., Хмелевская Н.М. Сухой Лог – одно из крупнейших золоторудных месторождений мира (генезис, закономерности размещения оруденения, критерии прогнозирования). Владивосток: Дальнаука, **1997**. 156 с.

Вагина Е.А. Состав флюидных включений золоторудного месторождения Чертово Корыто // Материалы XV Всероссийской конференции по термобарогеохимии. Москва: ИГЕМ РАН, **2012**. С. 23–24.

Иванов А.И. Золото Байкало-Патома (геология, оруденение, перспективы). М.: ФГУП ЦНИГРИ, **2014**. 215 с.

Кучеренко И.В., Гаврилов Р.Ю., Мартыненко В.Г., Верхозин А.В. Петролого-геохимические черты околорудного метасоматизма в Вернинском золоторудном месторождении (Ленский район) // Изв. Томского политехнического университета. 2012. Т. 321. № 1. С. 22–33.

Петров Б.В., Макрыгина В.А. Геохимия регионального метаморфизма и ультраметаморфизма. Новосибирск: Наука, **1975**. 341 с.

Рамдор П. Рудные минералы и их срастания. Перевод с нем. Генкина А.Д., Шадлун Т.Н.; Под ред. А.Г. Бетехтина. Москва: Изд-во иностр. лит., **1962**. 1132 с.

Цыганков А.А. Магматическая эволюция Байкало-Муйского вулканоплутонического пояса в позднем докембрии / Отв. ред. М.И. Кузьмин. РАН, Сиб. отд-ние, Геол. ин-т. Новосибирск: ГИН СО РАН, **2005**. 182 с.

Чвилева Т.Н., Безсмертная М.С., Спиридонов Э.М., Агроскин А.С., Папаян Г.В., Виноградова Р.А., Лебедева С.И., Завьялов Е.Н., Филимонова А.А., Петров В.К., Раутиан Л.П., Свешникова О.Л. Справочник-определитель рудных минералов в отраженном свете. Москва: Недра, **1988**. 504 с.

Typomorphism, Typochemistry, and Isotope-Geochemical Characteristics of Iron Sulfides of the Golets Vysochaishiy Deposit (Eastern Siberia)

Yu. I. Tarasova^{*a*, *b*, *, A. E. Budyak^{*a*, *b*}, A.V. Ivanov^{*c*}, N. A. Goryachev^{*a*, *d*}, A. V. Ignatiev^{*e*}, T. A. Velivetskaya^{*e*}, T. A. Radomskaya^{*a*}, A. V. Blinov^{*a*}, and V. N. Babyak^{*a*}}

^a Institute of Geochemistry SB RAS, Irkutsk, Russia
 ^b Irkutsk national research technical University, Irkutsk, Russia
 ^c Institute of the Earth's crust SB RAS, Irkutsk, Russia
 ^d North-Eastern complex research Institute FEB RAS, Magadan, Russia
 ^e Far Eastern geological Institute FEB RAS, Vladivostok, Russia
 *e-mail: j.tarasova84@yandex.ru

The paper displays new data about different generations of pyrite and pyrrhotite in gold ore deposit Golets Vysochaishiy (Bodaibo area, Irkutsk region). These generations are distinguished by morphological, geochemical and isotope (δ^{34} S) features. Obtained characteristics of pyrite generations reflect the evolution of mineral-forming system during the formation of Golets Vysochaishiy deposit. Every generation of pyrite is connected with a certain

stage in evolution of Neoproterozoic rocks in the region: 1) diagenesis (610 Ma); 2) catagenesis (570–520 Ma); 3) metamorphism (~450–430 Ma); 4) tectonic-magmatic activation (330–270 Ma). Dating of pyrite-III and pyrite-IV generations by 40 Ar/39 Ar method has shown the ages corresponding to previously determined two temporal stages of the goldore-forming and the granite magmatism appearance.

Keywords: typomorphism of pyrite and pyrrhotite, sulfur isotopes, dating, gold-ore deposits, Baikal-Patomskove uplands, East Siberia

REFERENCES

Babyak V.N., Blinov A.V., Tarasova J.I., Budyak A.E. New data on the geological and structural features of the Ozhereliye, Ykanskoye, Ugahan and Golets Vysochaishy gold fields. *Earth Sci. Subsoil Use.* **2019**. Vol. 42. N 4. P. 388–412.

Budyak A.E., Goryachev N.A., Skuzovatov S.Y. Geodynamic background for large-scale mineralization in the southern environs of the Siberian Craton in the Proterozoic. Dokl. Earth Sci. 2016. Vol. 470. N 2. P. 1063–1066.

Budyak A.E., Skuzovatov S.Yu., Tarasova Yu.I., Wang K.-L., Goryachev N.A. Common Neoproterozoic-Early Paleozoic evolution of ore-bearing sedimentary complexes in the southern Siberian craton. Dokl. Earth Sci. 2019. Vol. 484. N 1. P. 92–96.

Bukharov A.A., Khalilov V.A., Strakhov, T.M., Chernikov V.V. Geology of the Baikal-Patom upland based on new data of U-Pb dating of accessory zircons. Russian Geol. Geophys. 1992. N 12. P. 29-39 (in Russian).

Buryak V.A., Khmelevskaya N.M. Sukhoi Log is one of the largest gold deposits in the world (genesis, patterns of mineralization distribution, forecasting criteria). Vladivostok: Dalnauka, **1997**. 156 p. (*in Russian*).

Chang Z.S., Large R.R., Maslennikov V.V. Sulfur isotopes in sediment-hosted orogenic gold deposits: evidence for an early timing and a seawater sulfur source. Geology. 2008. Vol. 36. P. 971–974.

Chernyshev I.V., Chugaev, A.V., Safonov Y.G., Saroyan M.R., Yudovskay, M.A., Eremina A.V. Lead isotopic composition from data of high-precession MC-ICP-MS and sources of matter in the largescale Sukhoi Log noble metal deposit, Russia. Geol. Ore Deposits. 2009. Vol. 51. N 6. P. 496-504.

Chugaev A.V., Plotinskay, O.Yu., Chernyshev I.V., Kotov A.A. Lead isotope heterogeneity in sulfides from different assemblages at the Verninsky gold deposit (Baikal-Patom highland, Russia). Dokl. Earth Sci. 2014. Vol. 457. N 1. P. 887-892.

Chugaev, A.V., Budyak, A.E., Chernyshev, I.V., Dubinina, E.O., Shatagin, K.N., Tarasova, Y.I., Sku-zovatov, S.Y., Gareev, B.I., Goryachev, N.A. Isotopic (Sm-Nd, Pb-Pb, and δ^{34} S) and geochemical characteristics of the metasedimentary rocks of the Baikal-Patom belt (Northern Transbaikalia) and evolution of the sedimentary basin in the Neoproterozoic. *Petrology.* 2018. Vol. 26. N 3. P. 213–245.

Chvileva T.N., Bezsmertnaya M.S., Spiridonov E.M., Agroskin A.S., Papayan G.V., Vinogradova R.A., Le-bedeva S.I., Zavyalov E.N., Filimonova A A., Petrov V.K., Rautian L.P., Sveshnikova O.L. Reference book-identifier of ore minerals in reflected light. Moscow: Nedra, **1988**. 504 p. (*in Russian*).

Cook N.J., Hoefs J. Sulphur isotope characteristics of metamorphosed Cu-(Zn) volcanogenic massive sulphide deposits in the Norwegian Caledonides. Chem. Geol. 1997. Vol. 135. P. 307-324.

Distler V.V., Mitrofanov G.L., Nemerov, V.K. Modes of occurrence of platinum group elements and their origin in the Sukhoi Log gold deposit. Geol. Ore Deposits. 1996. Vol. 38. N 6. P. 46-57.

Goryachev N.A., Budyak A.E., Tarasova Y.I., Ignat'ev A.V., Velivetskaya T.A. A case history of applying in situ analysis of the sulfur isotopic compositions of sulfides from ores of the largest deposits in the Bodaibo synclinorium (Eastern Siberia). Dokl. Earth Sci. 2019. Vol. 484. N 2. P. 156-159.

Hall A.J. 1986. Pyrite-pyrrhotine redox reactions in nature. Miner. Mag. 1986. Vol. 50. P. 223–229. *Hamor T.* The occurrence and morphology of sedimentary pyrite. *Geologica Hungarica.* 1994. Vol. 37. N 1–2. P. 153–181.

Ignatiev A.V., Velivetskaya T.A., Budnitskiy S.Y., Yakovenko V.V., Vysotskiy S.V., Levitskii V.I. Precision analysis of multisulfur isotopes in sulfides by femtosecond laser ablation GC-IRMS at high spatial resolution. Chem. Geol. 2018. Vol. 493. P. 316-326.

Ivanov A.I. Gold of Baikal-Patom (geology, mineralization, prospects). Moscow: TsNIGRI, 2014. 215 p. (in Russian).

Ivanov A.V., Vanin V.A., Demonterova E.I., Gladkochub D.P., Donskaya T.V., Gorovoy V.A. Applica-tion of the "no fool's clock" to dating the Mukodek gold field, Siberia, Russia. Ore Geol. Rev. 2015. Vol. 69. P. 352–359.

Kretschmar U., Scott S.D. Phase relations involving arsenopyrite in the system Fe-As-S and their application. Canad. Miner. 1976. Vol. 14. P. 364-386.

Kryazhev S.G., Ustinov V.I., Grinenko V.A. Fluid regime at the Sukhoi Log gold deposit: isotopic evidence. Geochem. Int. 2009. Vol. 47. N 10. P. 1041-1049.

Kucherenko I.V., Gavrilov R.Yu., Martynenko V.G., Verkhozin A.V. Petrological and geochemical features of rock wall metasomatism in the Verninsky gold ore deposit (Lensky district). Bull. Tomsk Poly-technic University. 2012. Vol. 321. N 1. P. 22–33 (in Russian).

Large R.R., Maslennikov V.V., Robert F.L., Danyushevsky V., Chang Z. Multistage sedimentary and metamorphic origin of pyrite and gold in the giant Sukhoi Log deposit, Lena Goldfield, Russia. Econ. Geol. 2007. Vol. 102. P. 1233–1267.

Laverov N.P., Chernyshev I.V., Chugaev A.V., Bairova E.D., Goltsman Y.V., Distler V.V., Yudovskaya M.A. Formation stages of the large-scale noble metal mineralization in the Sukhoi Log deposit, East Siberia: results of isotope-geochronological study. Dokl. Earth Sci. 2007. Vol. 415. N 1. P. 810-814.

Lee J.-Y., Marti K., Severinghaus J.P., Kawamura K., Yoo H.-S., Lee J.B., Kim J.S. A redetermination of the isotopic abundances of atmospheric Ar. Geochim. Cosmochim. Acta. 2006. Vol. 70. P. 4507-4512.

Meffre S., Large R.R., Scott R., Scott R., Woodhead Z.C., Gilbert S.E., Danyshevsky L.D., Maslenikov V.V., Hergt J.M. Age and pyrite Pb isotopic composition of the giant Sukhoi Log sediment hosted gold deposit, Russia. Geochim. Cosmochim. Acta. 2008. Vol. 72. P. 2377–2391.

Neimark L.A., Rytsk E.Yu., Rizvanova N.G., Gorokhovsky B.M. On polychronous genesis of Angara-Vtim batolith according to U-Pb data on zircon and sphene. Dokl. Earth Sci. **1993.** Vol. 333. P. 634– 638 (in Russian).

Nemerov V.K., Razvozzhaeva E.A., Budyak A.E., Stanevich A.M., Kornilova T.A. Biogenic sedimentation factors of mineralization in the Neoproterozoic strata of the Baikal-Patom region. Russian Geol. Geophys. 2010. Vol. 51. N 5. P. 572–586.

Palenova E.E., Belogub E.V., Novoselov K.A., Maslennikov V.V., Kotlyarov V.A., Blinov I.A., Plo-tinskaya O.Y., Griboedova I.G., Kuzmenko A.A. Chemical evolution of pyrite at the Kopylovsky and Kavkaz black shale-hosted gold deposits, Bodaybo district, Russia: evidence from EPMA and LA-ISP-ms data. *Geol. Ore Deposits*. **2015.** Vol. 57. N 1. P. 64–84.

Petrov B.V., Makrygina V.A. Geochemistry of regional metamorphism and ultrametamorphism. Novosibirsk: Nauka, **1975**. 341 p. (*in Russian*).

Powerman V., Shatsillo A., Chumakov N., Kapitonov I., Hourigan J. Interaction between the Central Asian Orogenic Belt (CAOB) and the Siberian craton as recorded by detrital zircon suites from Transbaikalia. *Precambr. Res.* **2015.** Vol. 267. N 1. P. 39–71.

Ramdohr P. The ore minerals and their intergrowths. Pergamon, 1969. 1192 p.

Rusinov V.L., Borisovsky S.E., Rusinova O.V., Kryazhev S.G., Shchegolkov Yu.V., Alysheva E.I. Wallrock metasomatism of carbonaceous terrigenous rocks in the Lena gold district. Geol. Ore Deposits. 2008. Vol. 50. N 1. P. 1-40.

Stanevich A.M., Mazukabzov A.M., Gladkochub D.P., Donskaya T.V., Kornilova T.A., Postnikov A.A., Nemerov V.K., Pisarevsky S.A. Northern segment of the Paleoasian ocean: Neoproterozoic deposition history and geodynamics. Russian Geol. Geophys. 2007. Vol. 48. N 1. P. 46-60.

Tarasova Yu.I., Budyak A.E., Chugaev A.V., Goryachev N.A., Tauson V.L., Skuzovatov S.Yu., Reutsky *V.N., Abramova V.D., Gareev B.I., Bryukhanova N.N., Parshin A.V.* Mineralogical and isotope-geo-chemical (δ^{13} C, δ^{34} S and Pb–Pb) characteristics of the Krasniy gold mine (Baikal-Patom Highlands): constraining ore-forming mechanisms and the model for Sukhoi Log-type deposits. *Ore Geology Rev.* **2020.** N 2. P. 128–146.

Tauson V.L., Nemerov V.K., Razvozzhaeva E.A., Spiridonov A.M., Lipko S.V., Budyak A.E. Paragenetic relationships between pyrite, carbon, and gold at the Sukhoi Log deposit and typomorphism of the pyrite surface. *Dokl. Earth Sci.* **2009**. Vol. 426. N 1. P. 690–694

Tsygankov A.A. Magmatic evolution of the Baikal-Muya volcanoplutonic belt in the Late Precambrian. Novosibirsk: GIN SB RAS, **2005**. 182 p. (*in Russian*).

Tsygankov A.A., Litvinovsky B.A., Jahn B.M., Reichow M.K., Liu D.Y., Larionov A.N., Presnyakov S.L., Lepekhina Y.N., Sergeev S.A. Sequence of magmatic events in the Late Paleozoic of Trans-Baikal region, Russia (U–Pb isotope dating). *Russian Geol. Geophys.* **2010.** Vol. 51. N 9. P. 972–994.

Vagina E.A. Composition of fluid inclusions of the Chertovo Koryto gold deposit. In: Materials of

Velivetskaya T.A. (gnatiev A.V., Yakovenko V.V., Vysotskiy S.V. An improved femtosecond laser-ab-lation fluorination method for measurements of sulfur isotopic anomalies (Δ^{33} S and Δ^{36} S) in sulfides with high precision. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. **2019**. Vol. 33. P. 1722–1729.

Vermeesch P. IsoplotR: A free and open toolbox for geochronology. Geosci. Front. 2018. N 9. 1479– 1493.

yang gold deposit, Southeast China: Implications to the gold mineralization. *China Geol.* **2020**. N 1. P. 1–17.

Yapaskurt O.V. The aspects of the post-sedimental lithogenesis theory. Lithosphere. 2005. N 3. P. 3– 30.

Yudovskaya M.A., Distler V.V., Mokhov A.V., Rodionov N.V., Antonov A.V., Sergeev S.A. Relationship between metamorphism and ore formation at the Sukhoi Log gold deposit hosted in black slates from the data of U-Th-Pb isotopic SHRIMP-dating of accessory minerals. *Geol. Ore Deposits.* **2011**. Vol. 53. N 1. P. 27–57.

Yudovskaya M.A., Distler V.V., Prokofiev V.Yu., Akinfiev N.N. Gold mineralization and orogenic metamorphism in the Lena province of Siberia as assessed from Chertovo Koryto and Sukhoi Log deposits. Geosci. Front. 2016. Vol. 7. N 3. P. 453-481.

Zorin Yu.A., Mazukabzov A.M., Gladkochub D.P., 2008. The Silurian age of the major orogenic deformations of Riphean rocks in the Baikal-Patom zone. Dokl. Earth Sci. 2008. Vol. 463. N 2. P. 1235– 1239.

= МИНЕРАЛЫ И ПАРАГЕНЕЗИСЫ —

ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА РУДООБРАЗУЮЩИХ МИНЕРАЛОВ В РЕДКОМЕТАЛЛЬНЫХ ЩЕЛОЧНЫХ ГРАНИТАХ ЗАШИХИНСКОГО МАССИВА (ИРКУТСКАЯ ОБЛАСТЬ)

© 2021 г. д. чл. Н. В. Алымова^{1, *}, Н. В. Владыкин¹

¹Институт геохимии им. А.П. Виноградова, Сибирское отделение РАН, ул. Фаворского, 1а, Иркутск, 664033 Россия *e-mail: alymova@igc.irk.ru

> Поступила в редакцию 14.10.2020 г. После доработки 23.10.2020 г. Принята к публикации 10.12.2020 г.

Зашихинский щелочно-гранитный массив приурочен к позднепалеозойской Восточно-Саянской зоне редкометалльного магматизма и является уникальным Ta-Nb-Zr-REE месторождением. По степени дифференцированности и рудоносности выделены три фациальные разновидности гранитов массива: амфиболсодержащие кварц-микроклин-альбитовые (фация 1), кварц-альбит-микроклиновые (фация 2), кварц-альбитовые, переходящие в альбититы (фация 3). Породы месторождения характеризуются высокими концентрациями тяжелых редкоземельных элементов и повышенным Nb/Ta отношением. Минералами-концентраторами редких элементов в гранитах, определяющих их рудоносный потенциал, являются колумбит, ниобиевый ругил, циркон, ксенотим и гагаринит. Ведущая роль в образовании редкометалльной минерализации принадлежит процессам длительной кристаллизационной дифференциации расплава с закономерным накоплением несовместимых элементов. Обогащение гранитов REE, Zr, Nb и Ta, вплоть до рудных концентраций, подчеркивает исходное обогащение щелочно-гранитных расплавов рудными компонентами. Породы Зашихинского месторождения образованы из магмы "переходного состава" и характеризуются минеральными парагенезисами промежуточными межлу парагенезисами шелочных агпаитовых и литий-фтористых гранитов.

Ключевые слова: колумбит, минералы-концентраторы, редкие элементы, редкометалльные граниты, Зашихинское месторождение, Восточный Саян **DOI:** 10.31857/S0869605521010020

Зашихинское тантал-ниобиевое месторождение расположено в Нижнеудинском районе Иркутской области и приурочено к позднепалеозойской Восточно-Саянской редкометалльной зоне (Алымова, 2016). Месторождение характеризуется самыми высокими содержаниями тантала в России (Машковцев и др., 2011). Кроме того, руды месторождения обогащены редкоземельными элементами иттриевой группы.

Вопрос происхождения щелочных гранитов массива является предметом дискуссии. С одной стороны, ряд авторов полагает, что массив сложен щелочными редкометалльными агпаитовыми гранитами (Ярмолюк и др., 2011, 2016; Бескин, 2014; Владыкин и др., 2016; Алымова, 2016), а уникальная редкометалльная минерализация связана с процессам длительной кристаллизационной дифференциации расплава с закономерным накоплением несовместимых элементов к конечным продуктам магматического процесса (Зарайский и др., 2009; Ярмолюк, Кузьмин, 2012; Владыкин и др., 2016; Ярмолюк и др., 2016; Gladkochub et al., 2017). С другой стороны, существует и противоположная точка

зрения, согласно которой редкометалльное оруденение образовалось в результате постмагматической метасоматической переработки гранитов (Архангельская, Шурига, 1997; Кудрин, Шурига, 1998; Архангельская и др., 2012).

В статье приведены результаты исследования главных минералов-концентраторов редких и редкоземельных элементов в щелочных гранитах Зашихинского массива, характеристики их состава, минеральные ассоциации, генезис.

ПРОБОПОДГОТОВКА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Особенности состава рудных минералов изучались на основе мономинеральных фракций. Для их получения проводилось дробление образцов редкометалльных гранитов всех фациальных разновидностей, отмывка шлихов на концентрационном столе, разделение шлиховых проб в тяжелой жидкости (бромоформе), электромагнитная сепарация концентрата и отбор зерен минералов под бинокулярным микроскопом. Выделенные зерна помещались в заготовки из эпоксидной смолы.

Аналитические работы проводились с использованием оборудования Центра коллективного пользования "Изотопно-геохимических исследований" Института геохимии им. А.П. Виноградова (Иркутск). Анализы минералов выполнялись с помощью рентгеновского электронно-зондового микроанализатора JXA-8200, Jeol Ltd., Япония (аналитик Л.Ф. Суворова), оснащенного растровым электронным микроскопом высокого разрешения, энергодисперсионным спектрометром (EDS) с SiLi-детектором с разрешением 129 еВ и пятью спектрометрами с волновой дисперсией (WDS).

ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ ПОЛОЖЕНИЕ И СТРОЕНИЕ МАССИВА

Зашихинский массив сложен щелочными гранитами, образующими обособленное тело, которое внедрено в Хайламинский массив гранитоидов среднепалеозойского огнитского комплекса. В плане массив имеет эллипсоидную, вытянутую в северо-западном направлении форму, его площадь составляет около 1.3 км² (рис. 1). Глубина эрозионного среза равна около 300 м.

Граниты Зашихинского массива – это средне- и мелкозернистые породы с массивной текстурой и гипидиоморфнозернистой структурой. Их минеральный состав (об. %): кварц (20–45), микроклин (5–25), альбит (25–70). Кроме того, в породах встречаются щелочной амфибол (арфведсонит), пироксен (эгирин), слюда, флюорит, криолит, циртолит, торит, пирохлор, карбонаты и сульфиды. Минералами-концентраторами тантала, ниобия и других редких элементов в породах и рудах массива, представляющими основную практическую ценность при эксплуатации месторождения, являются колумбит, разновидности рутила (стрюверит, ильменорутил), циркон, ксенотим и гагаринит. Рудные минералы образуют мелкую рассеянную вкрапленность, которая, в целом, равномерно распределена в породах массива.

В пределах Зашихинского массива выделены три фациальные разновидности гранитов:

1) амфиболсодержащие кварц-микроклин-альбитовые граниты (фация 1) — породы с порфировыми выделениями "гороховидного" кварца и удлиненными призмами черного амфибола (арфведсонита). Эти граниты слагают тело в юго-западной приконтактовой части Зашихинского массива и являются наиболее ранней фациальной разновидностью слагающих его пород;

2) лейкократовые кварц-альбит-микроклиновые редкометалльные граниты (фация 2) – для них характерны как крупные "гороховидные" вкрапленники кварца, так и его мелкие зерна в основной массе породы. Данная фациальная разновидность гранитов наблюдается в центральной части месторождения;

3) лейкократовые кварц-альбитовые граниты, переходящие в альбититы (фация 3) — существенным отличием данной фации является наличие участков мономинеральных альбититов среди кварц-альбитовых образований. Альбит содержит менее 8% анортитового компонента. Эта фациальная разновидность гранитов преобладает в северо-во-



Рис. 1. Схема геологического строения Зашихинского массива (Владыкин и др., 2016).

I – четвертичные отложения; 2 – раннепротерозойские породы: сланцы, микрогнейсы, амфиболиты бирюсинской свиты (PR1br2); 3–5 – породы Зашихинского массива: 3 – кварц-альбитовые граниты и альбититы (фация 3), 4 – лейкократовые кварц-альбит-микроклиновые граниты (фация 2), 5 – амфиболсодержащие кварц-микроклин-альбитовые граниты (фация 1); 6–8 – среднепалеозойские интрузивные породы: 6 – пегматоидные амфиболовые граниты, 7 – граниты, сиениты, граносиениты огнитского комплекса (D₂og), 8 – диориты хойто-окинского комплекса (Pz₁ho). На врезке показано положение Зашихинского массива (звездочка) в строении Восточно-Саянской зоны редкометалльного магматизма.

Fig. 1. Geological scheme of the Zashikhinsky massif (Vladykin et al., 2016).

сточной части Зашихинского массива и является главным рудным участком месторождения.

Границы между фациями гранитов массива нечеткие, с постепенными переходами. Выделенная последовательность фациальных разновидностей пород массива связана с магматической дифференциацией щелочно-гранитных расплавов, обогащенных флюидными компонентами.

ПЕТРОХИМИЯ И ГЕОХИМИЯ ГРАНИТОВ

По составу редкометалльные породы Зашихинского месторождения относятся к агпаитовым щелочным гранитам и характеризуются высокими содержаниями большинства некогерентных элементов (сумма REE от 3371 до 19762 ppm), повышенными содержаниями щелочей (Na₂O + K₂O до 12.68 мас. %), преимущественно натриевым типом щелочности (K₂O/Na₂O < 1) (Владыкин и др., 2016). Петрохимические характеристики исследуемых редкометалльных пород и их минеральный состав отвечают гранитам А-типа (Whalen et al., 1987; Frost, Frost, 2011) или щелочно-гранитному геохимическому типу (Коваленко, 1977).

ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА РУДООБРАЗУЮЩИХ МИНЕРАЛОВ

Колумбит является главным концентратором тантала и ниобия в рудах. Он образует как крупные (2–5 мм), так и мелкие (менее 0.5 мм) зерна черного цвета, иногда встречается в виде уплощенных вытянутых кристаллов. В щелочных гранитах массива наблюдается в ассоциации с главными породообразующими минералами (кварцем, микроклином, альбитом) и акцессорными – арфведсонитом, эгирином, цирконом, слюдами.

Колумбит характеризуется значительными вариациями содержаний компонентов (мас. %, данные около 40 микрозондовых анализов): MnO 0.38-12.06, FeO_{total} 7.19–19.71, Ta₂O₅ 1.85–18.94, Nb₂O₅ 58.88–75.46 – и представлен полным изоморфным рядом от колумбита-Fe до колумбита-Mn (рис. 2, *a*). В нем также отмечаются довольно высокие содержания TiO₂ (до 3.26 мас. %), SnO (до 0.41 мас. %) и пониженные концентрации Ce₂O₃, Nd₂O₃, Yb₂O₃, UO₂ и ThO₂ (табл. 1). Широкий диапазон химического состава колумбита, даже в пределах одного массива, характерен для месторождений данного щелочно-гранитного типа. При этом четкой зональности состава зерен колумбита не наблюдается: в некоторых случаях имеются темно-серые участки в центральных зонах и более светлые участки в периферических частях кристаллов (Владыкин и др., 2016). Зональность слабо выраженная, с расплывчатыми контурами. Периферические зоны, вероятно, являются более поздними образованиями, для них характерны высокие содержания Ta₂O₅ (10–19 мас. %) и пониженные концентрации MnO (0.5–7 мас. %).

На корреляционных диаграммах наблюдаются четкие линейные зависимости между содержаниями MnO и FeO, Ta_2O_5 и Nb_2O_5 (рис. 2, *б*, *в*) и отсутствие корреляций между содержаниями Ta_2O_5 и MnO, Nb_2O_5 и FeO (рис. 2, *г*, *д*). Это свидетельствует о том, что для колумбита характерен изовалентный изоморфизм, при котором ионы Fe^{2+} замещаются ионами Mn^{2+} , а ионы Nb^{5+} — ионами Ta^{5+} . Между отношениями Nb_2O_5/Ta_2O_5 и FeO/MnO, MnO/Ta_2O_5 и FeO/Nb_2O_5 корреляции не наблюдается (рис. 2, *e*, *ж*). С содержанием TiO₂ коррелирует содержание SnO₂ (рис. 2, *з*).

Циркон выступает характерным акцессорным минералом всех фациальных разновидностей редкометалльных гранитоидов массива и является концентратором циркония и гафния. Содержание циркона в гранитах массива достигает 7%. Часто циркон образует ограненные кристаллы дипирамидального облика с хорошо развитыми гранями {111} размером до 1 мм, нередко с большим количеством непрозрачных точечных включений в центральной части зерен (рис. 3). Наблюдается в ассоциации со слюдой, криолитом, микроклином, кварцем, колумбитом. Встречаются также мелкие (<0.2 мм) прозрачные ограненные кристаллы этого минерала.



Рис. 2. Вариации состава колумбита (мас. %) из пород Зашихинского массива. **Fig. 2.** Variations of columbite compositions (wt %) from rocks of the Zashikhinsky massif.

Химический состав циркона близок к теоретическому. В качестве примеси он содержит гафний (HfO₂ 1.83–4.42 мас. %), изоморфно замещающий цирконий в кристаллической решетке минерала (табл. 2). Отношение ZrO_2/HfO_2 варьирует от 14 до

Компонент	1	2	3ц	3к	4	5ц	5к	6
TiOa	0.46	1 75	3 19	2 72	0.72	0.67	0.73	3 26
FeO	7 92	14.8	10 71	19.86	8 71	8.2	7 10	10.37
MnO	12.06	4 58	0.62	0.38	11.6	11 42	12	164
MgO	< 0.01	< 0.01	0.02	0.30	0.02	0.05	<0.01	< 0.01
Nh ₂ O ₂	75.28	58.9	68.02	61.81	76.5	75.46	73 23	<0.01 69.36
Ta ₂ O ₂	4 5	18.8	8 32	14 87	2 26	1.85	6.01	66
SnO ₂	0.06	0.29	0.32	0.31	0.05	0.02	0.01	0.39
CeoOo	0.06	0.03	< 0.11	0.06	< 0.05	<0.02	<0.12	0.02
Nd ₂ O ₂	< 0.00	0.03	< 0.01	<0.00	< 0.01	< 0.01	0.16	0.17
Yh ₂ O ₂	0.01	0.09	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0.06	0.26	< 0.01
ThO	< 0.01	< 0.01	0.02	< 0.01	< 0.01	0.12	< 0.01	0.04
UO_2	0.03	< 0.01	0.01	0.01	< 0.01	0.07	< 0.01	< 0.01
Сумма	100.4	99.4	100.5	100.2	99.9	97.92	99.7	100.9
C y minu	10011	Коз	ффициент	гы в форму	иле ($R = 3$)	<i></i>	<i>,,,,</i> ,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,	10019
Ti	0.02	0.07	0.14	0.12	0.03	0.03	0.03	0.14
Fe	0.39	0.71	0.91	0.97	0.41	0.40	0.35	0.91
Mn	0.59	0.20	0.03	0.02	0.55	0.56	0.59	0.08
Mg			0.01	0.02	0.00	0.00		
Nb	1.94	1.66	1.77	1.64	1.97	1.98	1.93	1.77
Та	0.06	0.34	0.13	0.24	0.03	0.03	0.09	0.10
Sn	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01
Ce	0.00	0.00		0.00			0.00	0.00
Nd		0.01					0.00	0.00
Yb	0.00	0.00				0.00	0.00	
Th			0.00			0.00	0.00	0.00
U	0.00		0.00	0.00		0.00	0.00	
Компонент	7	8	9	10	11	12	13	14
Компонент ТіО ₂	7 1.34	8 1.12	9 1.53	10 1.61	11 2.81	12 1.95	13 1.05	14 2.91
Компонент TiO ₂ FeO	7 1.34 11.81	8 1.12 16.51	9 1.53 16.67	10 1.61 14.79	11 2.81 19.81	12 1.95 19.85	13 1.05 20.16	14 2.91 19.89
Компонент TiO ₂ FeO MnO	7 1.34 11.81 7.21	8 1.12 16.51 3.81	9 1.53 16.67 3.83	10 1.61 14.79 4.46	11 2.81 19.81 0.79	12 1.95 19.85 0.54	13 1.05 20.16 0.96	14 2.91 19.89 0.77
Компонент TiO ₂ FeO MnO MgO	7 1.34 11.81 7.21 0.03	8 1.12 16.51 3.81 0.09	9 1.53 16.67 3.83 0.06	10 1.61 14.79 4.46 0.07	11 2.81 19.81 0.79 0.11	12 1.95 19.85 0.54 0.18	13 1.05 20.16 0.96 0.12	14 2.91 19.89 0.77 0.19
Компонент TiO ₂ FeO MnO MgO Nb ₂ O ₅	7 1.34 11.81 7.21 0.03 59.58	8 1.12 16.51 3.81 0.09 69.76	9 1.53 16.67 3.83 0.06 69.15	10 1.61 14.79 4.46 0.07 60.39	11 2.81 19.81 0.79 0.11 66.85	12 1.95 19.85 0.54 0.18 66.74	13 1.05 20.16 0.96 0.12 72.74	14 2.91 19.89 0.77 0.19 68.91
Компонент TiO ₂ FeO MnO MgO Nb ₂ O ₅ Ta ₂ O ₅	7 1.34 11.81 7.21 0.03 59.58 18.66	8 1.12 16.51 3.81 0.09 69.76 7.52	9 1.53 16.67 3.83 0.06 69.15 9.21	10 1.61 14.79 4.46 0.07 60.39 17.28	11 2.81 19.81 0.79 0.11 66.85 7.59	12 1.95 19.85 0.54 0.18 66.74 10.13	13 1.05 20.16 0.96 0.12 72.74 5.5	14 2.91 19.89 0.77 0.19 68.91 5.88
Компонент TiO ₂ FeO MnO MgO Nb ₂ O ₅ Ta ₂ O ₅ SnO ₂	7 1.34 11.81 7.21 0.03 59.58 18.66 0.25	8 1.12 16.51 3.81 0.09 69.76 7.52 0.22	9 1.53 16.67 3.83 0.06 69.15 9.21 0.13	10 1.61 14.79 4.46 0.07 60.39 17.28 0.22	11 2.81 19.81 0.79 0.11 66.85 7.59 0.43	12 1.95 19.85 0.54 0.18 66.74 10.13 0.25	13 1.05 20.16 0.96 0.12 72.74 5.5 0.1	14 2.91 19.89 0.77 0.19 68.91 5.88 0.31
${\rm Komfioheht}$ TiO ₂ FeO MnO MgO Nb ₂ O ₅ Ta ₂ O ₅ SnO ₂ Ce ₂ O ₃	7 1.34 11.81 7.21 0.03 59.58 18.66 0.25 <0.01	8 1.12 16.51 3.81 0.09 69.76 7.52 0.22 <0.01	9 1.53 16.67 3.83 0.06 69.15 9.21 0.13 <0.01	10 1.61 14.79 4.46 0.07 60.39 17.28 0.22 <0.01	11 2.81 19.81 0.79 0.11 66.85 7.59 0.43 <0.01	12 1.95 19.85 0.54 0.18 66.74 10.13 0.25 0.15	13 1.05 20.16 0.96 0.12 72.74 5.5 0.1 <0.01	14 2.91 19.89 0.77 0.19 68.91 5.88 0.31 0.08
${\rm Komfioheht}$ TiO ₂ FeO MnO MgO Nb ₂ O ₅ Ta ₂ O ₅ SnO ₂ Ce ₂ O ₃ Nd ₂ O ₃	$\begin{array}{c} 7\\ \hline 1.34\\ 11.81\\ 7.21\\ 0.03\\ 59.58\\ 18.66\\ 0.25\\ <0.01\\ <0.01 \end{array}$	8 1.12 16.51 3.81 0.09 69.76 7.52 0.22 <0.01 0.68	9 1.53 16.67 3.83 0.06 69.15 9.21 0.13 <0.01 <0.01	10 1.61 14.79 4.46 0.07 60.39 17.28 0.22 <0.01 0.68	11 2.81 19.81 0.79 0.11 66.85 7.59 0.43 <0.01 1.49	12 1.95 19.85 0.54 0.18 66.74 10.13 0.25 0.15 0.42	13 1.05 20.16 0.96 0.12 72.74 5.5 0.1 <0.01	14 2.91 19.89 0.77 0.19 68.91 5.88 0.31 0.08 0.92
${\rm Komfioheht}$ TiO ₂ FeO MnO MgO Nb ₂ O ₅ Ta ₂ O ₅ SnO ₂ Ce ₂ O ₃ Nd ₂ O ₃ Yb ₂ O ₃	$\begin{array}{c} 7\\ \hline 1.34\\ 11.81\\ 7.21\\ 0.03\\ 59.58\\ 18.66\\ 0.25\\ <0.01\\ <0.01\\ 0.09 \end{array}$	8 1.12 16.51 3.81 0.09 69.76 7.52 0.22 <0.01 0.68 <0.01	9 1.53 16.67 3.83 0.06 69.15 9.21 0.13 <0.01 <0.01 <0.01	$ \begin{array}{r} 10 \\ 1.61 \\ 14.79 \\ 4.46 \\ 0.07 \\ 60.39 \\ 17.28 \\ 0.22 \\ <0.01 \\ 0.68 \\ 0.04 \end{array} $	$\begin{array}{c} 11\\ \hline 2.81\\ 19.81\\ 0.79\\ 0.11\\ 66.85\\ 7.59\\ 0.43\\ <0.01\\ 1.49\\ <0.01 \end{array}$	12 1.95 19.85 0.54 0.18 66.74 10.13 0.25 0.15 0.42 <0.01	13 1.05 20.16 0.96 0.12 72.74 5.5 0.1 <0.01	14 2.91 19.89 0.77 0.19 68.91 5.88 0.31 0.08 0.92 <0.01
${\rm Komfioheht}$ TiO ₂ FeO MnO MgO Nb ₂ O ₅ Ta ₂ O ₅ SnO ₂ Ce ₂ O ₃ Nd ₂ O ₃ Yb ₂ O ₃ ThO ₂	$\begin{array}{c} 7\\ \hline 1.34\\ 11.81\\ 7.21\\ 0.03\\ 59.58\\ 18.66\\ 0.25\\ <0.01\\ <0.01\\ 0.09\\ <0.01 \end{array}$	8 1.12 16.51 3.81 0.09 69.76 7.52 0.22 <0.01 0.68 <0.01 <0.01	9 1.53 16.67 3.83 0.06 69.15 9.21 0.13 <0.01 <0.01 <0.01 <0.01	$\begin{array}{c} 10\\ \hline 1.61\\ 14.79\\ 4.46\\ 0.07\\ 60.39\\ 17.28\\ 0.22\\ <0.01\\ 0.68\\ 0.04\\ <0.01 \end{array}$	$\begin{array}{c} 11\\ \hline 2.81\\ 19.81\\ 0.79\\ 0.11\\ 66.85\\ 7.59\\ 0.43\\ <0.01\\ 1.49\\ <0.01\\ 0.07\\ \end{array}$	12 1.95 19.85 0.54 0.18 66.74 10.13 0.25 0.15 0.42 <0.01 0.04	$\begin{array}{c} 13 \\ \hline 1.05 \\ 20.16 \\ 0.96 \\ 0.12 \\ 72.74 \\ 5.5 \\ 0.1 \\ < 0.01 \\ < 0.01 \\ < 0.01 \\ < 0.01 \\ 0.04 \end{array}$	14 2.91 19.89 0.77 0.19 68.91 5.88 0.31 0.08 0.92 <0.01
${\rm Komfioheht}$ TiO ₂ FeO MnO MgO Nb ₂ O ₅ Ta ₂ O ₅ SnO ₂ Ce ₂ O ₃ Nd ₂ O ₃ Yb ₂ O ₃ ThO ₂ UO ₂	$\begin{array}{c} 7\\ \hline 1.34\\ 11.81\\ 7.21\\ 0.03\\ 59.58\\ 18.66\\ 0.25\\ <0.01\\ <0.01\\ <0.01\\ <0.01\\ <0.01\\ \end{array}$	8 1.12 16.51 3.81 0.09 69.76 7.52 0.22 <0.01 0.68 <0.01 <0.01 <0.01	9 1.53 16.67 3.83 0.06 69.15 9.21 0.13 <0.01 <0.01 <0.01 <0.01 <0.01 0.06	$\begin{array}{c} 10\\ \hline 1.61\\ 14.79\\ 4.46\\ 0.07\\ 60.39\\ 17.28\\ 0.22\\ <0.01\\ 0.68\\ 0.04\\ <0.01\\ 0.03 \end{array}$	$\begin{array}{c} 11\\ \hline 2.81\\ 19.81\\ 0.79\\ 0.11\\ 66.85\\ 7.59\\ 0.43\\ <0.01\\ 1.49\\ <0.01\\ 0.07\\ 0.1 \end{array}$	12 1.95 19.85 0.54 0.18 66.74 10.13 0.25 0.15 0.42 <0.01 0.04 <0.01	$\begin{array}{c} 13 \\ \hline 1.05 \\ 20.16 \\ 0.96 \\ 0.12 \\ 72.74 \\ 5.5 \\ 0.1 \\ < 0.01 \\ < 0.01 \\ < 0.01 \\ < 0.01 \\ < 0.01 \\ < 0.01 \end{array}$	14 2.91 19.89 0.77 0.19 68.91 5.88 0.31 0.08 0.92 <0.01
Компонент TiO_2 FeO MnO MgO Nb_2O_5 Ta_2O_5 SnO_2 Ce_2O_3 Nd_2O_3 Yb_2O_3 ThO_2 UO_2 Сумма	$\begin{array}{c} 7\\ \hline 1.34\\ 11.81\\ 7.21\\ 0.03\\ 59.58\\ 18.66\\ 0.25\\ <0.01\\ <0.01\\ <0.01\\ 0.09\\ <0.01\\ <0.01\\ 98.97 \end{array}$	8 1.12 16.51 3.81 0.09 69.76 7.52 0.22 <0.01	9 1.53 16.67 3.83 0.06 69.15 9.21 0.13 <0.01 <0.01 <0.01 <0.01 <0.01 0.06 100.79	$\begin{array}{c} 10\\ \hline 1.61\\ 14.79\\ 4.46\\ 0.07\\ 60.39\\ 17.28\\ 0.22\\ <0.01\\ 0.68\\ 0.04\\ <0.01\\ 0.03\\ 99.57\\ \end{array}$	$\begin{array}{c} 11\\ \hline 2.81\\ 19.81\\ 0.79\\ 0.11\\ 66.85\\ 7.59\\ 0.43\\ <0.01\\ 1.49\\ <0.01\\ 0.07\\ 0.1\\ 100.1 \end{array}$	$\begin{array}{c} 12 \\ \hline 1.95 \\ 19.85 \\ 0.54 \\ 0.18 \\ 66.74 \\ 10.13 \\ 0.25 \\ 0.15 \\ 0.42 \\ < 0.01 \\ 0.04 \\ < 0.01 \\ 100.3 \end{array}$	$\begin{array}{c} 13 \\ \hline 1.05 \\ 20.16 \\ 0.96 \\ 0.12 \\ 72.74 \\ 5.5 \\ 0.1 \\ < 0.01 \\ < 0.01 \\ < 0.01 \\ < 0.01 \\ < 0.01 \\ 0.04 \\ < 0.01 \\ 100.7 \end{array}$	$\begin{array}{c} 14 \\ \hline 2.91 \\ 19.89 \\ 0.77 \\ 0.19 \\ 68.91 \\ 5.88 \\ 0.31 \\ 0.08 \\ 0.92 \\ < 0.01 \\ < 0.01 \\ < 0.01 \\ < 0.01 \\ 100.0 \end{array}$
Компонент TiO ₂ FeO MnO MgO Nb ₂ O ₅ Ta ₂ O ₅ SnO ₂ Ce ₂ O ₃ Nd ₂ O ₃ Yb ₂ O ₃ ThO ₂ UO ₂ Сумма	$\begin{array}{c} 7\\ \hline 1.34\\ 11.81\\ 7.21\\ 0.03\\ 59.58\\ 18.66\\ 0.25\\ <0.01\\ <0.01\\ <0.01\\ <0.01\\ <0.01\\ 98.97 \end{array}$	8 1.12 16.51 3.81 0.09 69.76 7.52 0.22 <0.01 0.68 <0.01 <0.01 <0.01 99.71 Kos	9 1.53 16.67 3.83 0.06 69.15 9.21 0.13 <0.01 <0.01 <0.01 <0.01 <0.01 <0.01 0.06 100.79 ффициент	10 1.61 14.79 4.46 0.07 60.39 17.28 0.22 <0.01 0.68 0.04 <0.01 0.03 99.57 гы в форму	11 2.81 19.81 0.79 0.11 66.85 7.59 0.43 <0.01	$\begin{array}{c} 12 \\ \hline 1.95 \\ 19.85 \\ 0.54 \\ 0.18 \\ 66.74 \\ 10.13 \\ 0.25 \\ 0.15 \\ 0.42 \\ < 0.01 \\ 0.04 \\ < 0.01 \\ 100.3 \end{array}$	$\begin{array}{c} 13 \\ \hline 1.05 \\ 20.16 \\ 0.96 \\ 0.12 \\ 72.74 \\ 5.5 \\ 0.1 \\ < 0.01 \\ < 0.01 \\ < 0.01 \\ < 0.01 \\ < 0.01 \\ 0.04 \\ < 0.01 \\ 100.7 \end{array}$	$\begin{array}{c} 14 \\ \hline 2.91 \\ 19.89 \\ 0.77 \\ 0.19 \\ 68.91 \\ 5.88 \\ 0.31 \\ 0.08 \\ 0.92 \\ < 0.01 \\ < 0.01 \\ < 0.01 \\ 100.0 \end{array}$
Компонент TiO ₂ FeO MnO MgO Nb ₂ O ₅ Ta ₂ O ₅ SnO ₂ Ce ₂ O ₃ Nd ₂ O ₃ Yb ₂ O ₃ ThO ₂ UO ₂ Сумма Ti	$\begin{array}{c} 7\\ \hline 1.34\\ 11.81\\ 7.21\\ 0.03\\ 59.58\\ 18.66\\ 0.25\\ <0.01\\ <0.01\\ <0.01\\ <0.01\\ <0.01\\ 98.97\\ \hline 0.06\\ \end{array}$	8 1.12 16.51 3.81 0.09 69.76 7.52 0.22 <0.01 0.68 <0.01 <0.01 <0.01 <0.01 Solution 99.71 Koston 0.05	9 1.53 16.67 3.83 0.06 69.15 9.21 0.13 <0.01 <0.01 <0.01 <0.01 <0.01 <0.01 0.06 100.79 ФФициент 0.07	10 1.61 14.79 4.46 0.07 60.39 17.28 0.22 <0.01	11 2.81 19.81 0.79 0.11 66.85 7.59 0.43 <0.01	$\begin{array}{c} 12\\ \hline 1.95\\ 19.85\\ 0.54\\ 0.18\\ 66.74\\ 10.13\\ 0.25\\ 0.15\\ 0.42\\ <0.01\\ 0.04\\ <0.01\\ 100.3\\ \hline 0.08 \end{array}$	$\begin{array}{c} 13 \\ \hline 1.05 \\ 20.16 \\ 0.96 \\ 0.12 \\ 72.74 \\ 5.5 \\ 0.1 \\ < 0.01 \\ < 0.01 \\ < 0.01 \\ < 0.01 \\ < 0.01 \\ 100.7 \\ \hline 0.04 \end{array}$	$\begin{array}{c} 14\\ \hline 2.91\\ 19.89\\ 0.77\\ 0.19\\ 68.91\\ 5.88\\ 0.31\\ 0.08\\ 0.92\\ <0.01\\ <0.01\\ <0.01\\ 100.0\\ \hline 0.12 \end{array}$
Компонент TiO ₂ FeO MnO MgO Nb ₂ O ₅ Ta ₂ O ₅ SnO ₂ Ce ₂ O ₃ Nd ₂ O ₃ Yb ₂ O ₃ ThO ₂ UO ₂ Сумма Ti Fe	$\begin{array}{c} 7\\ \hline 1.34\\ 11.81\\ 7.21\\ 0.03\\ 59.58\\ 18.66\\ 0.25\\ <0.01\\ <0.01\\ <0.01\\ <0.01\\ 98.97\\ \hline 0.06\\ 0.60\\ \hline \end{array}$	8 1.12 16.51 3.81 0.09 69.76 7.52 0.22 <0.01 0.68 <0.01 <0.01 <0.01 <0.01 99.71 Kos 0.05 0.79	9 1.53 16.67 3.83 0.06 69.15 9.21 0.13 <0.01 <0.01 <0.01 <0.01 <0.01 <0.01 0.06 100.79 ФФИЦИЕНТ 0.80	10 1.61 14.79 4.46 0.07 60.39 17.28 0.22 <0.01 0.68 0.04 <0.01 0.03 99.57 гы в форму 0.07 0.74	11 2.81 19.81 0.79 0.11 66.85 7.59 0.43 <0.01	$\begin{array}{c} 12 \\ \hline 1.95 \\ 19.85 \\ 0.54 \\ 0.18 \\ 66.74 \\ 10.13 \\ 0.25 \\ 0.15 \\ 0.42 \\ < 0.01 \\ 0.04 \\ < 0.01 \\ 100.3 \\ \hline 0.08 \\ 0.95 \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} 13\\ \hline 1.05\\ 20.16\\ 0.96\\ 0.12\\ 72.74\\ 5.5\\ 0.1\\ <0.01\\ <0.01\\ <0.01\\ <0.01\\ <0.01\\ 0.04\\ <0.01\\ 100.7\\ \hline 0.04\\ 0.95\\ \end{array}$	$\begin{array}{c} 14\\ \hline 2.91\\ 19.89\\ 0.77\\ 0.19\\ 68.91\\ 5.88\\ 0.31\\ 0.08\\ 0.92\\ <0.01\\ <0.01\\ <0.01\\ <0.01\\ 100.0\\ \hline 0.12\\ 0.94 \end{array}$
Компонент TiO ₂ FeO MnO MgO Nb ₂ O ₅ Ta ₂ O ₅ SnO ₂ Ce ₂ O ₃ Nd ₂ O ₃ Yb ₂ O ₃ ThO ₂ UO ₂ Сумма Ti Fe Mn	$\begin{array}{c} 7\\ \hline 1.34\\ 11.81\\ 7.21\\ 0.03\\ 59.58\\ 18.66\\ 0.25\\ <0.01\\ <0.01\\ <0.01\\ <0.01\\ 98.97\\ \hline 0.06\\ 0.60\\ 0.37\\ \hline \end{array}$	8 1.12 16.51 3.81 0.09 69.76 7.52 0.22 <0.01 0.68 <0.01 <0.01 <0.01 <0.01 <0.01 Solution 99.71 Kosto 0.79 0.19 	9 1.53 16.67 3.83 0.06 69.15 9.21 0.13 <0.01 <0.01 <0.01 <0.01 <0.01 <0.01 <0.01 <0.01 0.06 100.79 ФФициент 0.07 0.80 0.19	10 1.61 14.79 4.46 0.07 60.39 17.28 0.22 <0.01	11 2.81 19.81 0.79 0.11 66.85 7.59 0.43 <0.01	$\begin{array}{c} 12 \\ \hline 1.95 \\ 19.85 \\ 0.54 \\ 0.18 \\ 66.74 \\ 10.13 \\ 0.25 \\ 0.15 \\ 0.42 \\ < 0.01 \\ 0.04 \\ < 0.01 \\ 100.3 \\ \hline 0.08 \\ 0.95 \\ 0.03 \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} 13\\ \hline 1.05\\ 20.16\\ 0.96\\ 0.12\\ 72.74\\ 5.5\\ 0.1\\ <0.01\\ <0.01\\ <0.01\\ <0.01\\ <0.01\\ 0.04\\ <0.01\\ 100.7\\ \hline 0.04\\ 0.95\\ 0.05\\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{c} 14\\ \hline 2.91\\ 19.89\\ 0.77\\ 0.19\\ 68.91\\ 5.88\\ 0.31\\ 0.08\\ 0.92\\ <0.01\\ <0.01\\ <0.01\\ <0.01\\ 100.0\\ \hline 0.12\\ 0.94\\ 0.04\\ \hline \end{array}$
Компонент TiO ₂ FeO MnO MgO Nb ₂ O ₅ Ta ₂ O ₅ SnO ₂ Ce ₂ O ₃ Nd ₂ O ₃ Yb ₂ O ₃ ThO ₂ UO ₂ Сумма Ti Fe Mn Mg	$\begin{array}{c} 7\\ \hline 1.34\\ 11.81\\ 7.21\\ 0.03\\ 59.58\\ 18.66\\ 0.25\\ <0.01\\ <0.01\\ <0.01\\ <0.01\\ 98.97\\ \hline 0.06\\ 0.60\\ 0.37\\ 0.00\\ \hline \end{array}$	8 1.12 16.51 3.81 0.09 69.76 7.52 0.22 <0.01 0.68 <0.01 <0.01 <0.01 <0.01 99.71 Kos 0.79 0.19 0.01	9 1.53 16.67 3.83 0.06 69.15 9.21 0.13 <0.01 <0.01 <0.01 <0.01 <0.01 <0.01 <0.01 0.06 100.79 ФФициент 0.07 0.80 0.19 0.01	10 1.61 14.79 4.46 0.07 60.39 17.28 0.22 <0.01	11 2.81 19.81 0.79 0.11 66.85 7.59 0.43 <0.01	$\begin{array}{c} 12 \\ \hline 1.95 \\ 19.85 \\ 0.54 \\ 0.18 \\ 66.74 \\ 10.13 \\ 0.25 \\ 0.15 \\ 0.42 \\ < 0.01 \\ 0.04 \\ < 0.01 \\ 100.3 \\ \hline 0.08 \\ 0.95 \\ 0.03 \\ 0.02 \\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{c} 13\\ \hline 1.05\\ 20.16\\ 0.96\\ 0.12\\ 72.74\\ 5.5\\ 0.1\\ <0.01\\ <0.01\\ <0.01\\ <0.01\\ <0.01\\ 0.04\\ <0.01\\ 100.7\\ \hline 0.04\\ 0.95\\ 0.05\\ 0.01\\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{c} 14\\ \hline 2.91\\ 19.89\\ 0.77\\ 0.19\\ 68.91\\ 5.88\\ 0.31\\ 0.08\\ 0.92\\ <0.01\\ <0.01\\ <0.01\\ <0.01\\ 100.0\\ \hline 0.12\\ 0.94\\ 0.04\\ 0.02\\ \hline \end{array}$
Компонент TiO ₂ FeO MnO MgO Nb ₂ O ₅ Ta ₂ O ₅ SnO ₂ Ce ₂ O ₃ Nd ₂ O ₃ Yb ₂ O ₃ ThO ₂ UO ₂ Сумма Ti Fe Mn Mg Nb	$\begin{array}{c} 7\\ \hline 1.34\\ 11.81\\ 7.21\\ 0.03\\ 59.58\\ 18.66\\ 0.25\\ <0.01\\ <0.01\\ <0.01\\ <0.01\\ 98.97\\ \hline 0.06\\ 0.60\\ 0.37\\ 0.00\\ 1.65\\ \hline \end{array}$	8 1.12 16.51 3.81 0.09 69.76 7.52 0.22 <0.01 0.68 <0.01 <0.01 <0.01 99.71 Koz 0.05 0.79 0.19 0.01 1.83	9 1.53 16.67 3.83 0.06 69.15 9.21 0.13 <0.01 <0.01 <0.01 <0.01 <0.01 <0.01 0.06 100.79 ФФициент 0.07 0.80 0.19 0.01 1.80	10 1.61 14.79 4.46 0.07 60.39 17.28 0.22 <0.01	11 2.81 19.81 0.79 0.11 66.85 7.59 0.43 <0.01	$\begin{array}{c} 12 \\ \hline 1.95 \\ 19.85 \\ 0.54 \\ 0.18 \\ 66.74 \\ 10.13 \\ 0.25 \\ 0.15 \\ 0.42 \\ < 0.01 \\ 0.04 \\ < 0.01 \\ 100.3 \\ \hline 0.08 \\ 0.95 \\ 0.03 \\ 0.02 \\ 1.74 \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} 13\\ \hline 1.05\\ 20.16\\ 0.96\\ 0.12\\ 72.74\\ 5.5\\ 0.1\\ <0.01\\ <0.01\\ <0.01\\ <0.01\\ <0.01\\ <0.01\\ 0.04\\ <0.01\\ 100.7\\ \hline 0.04\\ 0.95\\ 0.05\\ 0.01\\ 1.86\\ \hline 0.5\\ \hline 0.01\\ 0.04\\ 0.95\\ 0.05\\ 0.01\\ 0.04\\ 0.95\\ 0.05\\ 0.01\\ 0.04\\ 0.95\\ 0.05\\ 0.01\\ 0.04\\ 0.95\\ 0.05\\ 0.01\\ 0.04\\ 0.95\\ 0.05\\ 0.01\\ 0.04\\ 0.95\\ 0.05\\ 0.01\\ 0.05$	$\begin{array}{c} 14\\ \hline 2.91\\ 19.89\\ 0.77\\ 0.19\\ 68.91\\ 5.88\\ 0.31\\ 0.08\\ 0.92\\ <0.01\\ <0.01\\ <0.01\\ <0.01\\ 100.0\\ \hline 0.12\\ 0.94\\ 0.04\\ 0.02\\ 1.77\\ 0.51\\ \hline \end{array}$
Компонент TiO ₂ FeO MnO MgO Nb ₂ O ₅ Ta ₂ O ₅ SnO ₂ Ce ₂ O ₃ Nd ₂ O ₃ Yb ₂ O ₃ ThO ₂ UO ₂ Сумма Ti Fe Mn Mg Nb Ta	$\begin{array}{c} 7\\ \hline 1.34\\ 11.81\\ 7.21\\ 0.03\\ 59.58\\ 18.66\\ 0.25\\ <0.01\\ <0.01\\ <0.01\\ <0.01\\ <0.01\\ 98.97\\ \hline 0.06\\ 0.60\\ 0.37\\ 0.00\\ 1.65\\ 0.31\\ \hline 0.01\\ \end{array}$	8 1.12 16.51 3.81 0.09 69.76 7.52 0.22 <0.01 0.68 <0.01 <0.01 <0.01 99.71 Koz 0.05 0.79 0.19 0.01 1.83 0.12	9 1.53 16.67 3.83 0.06 69.15 9.21 0.13 <0.01 <0.01 <0.01 <0.01 <0.01 <0.01 0.06 100.79 ФФициент 0.07 0.80 0.19 0.01 1.80 0.14	10 1.61 14.79 4.46 0.07 60.39 17.28 0.22 <0.01	11 2.81 19.81 0.79 0.11 66.85 7.59 0.43 <0.01	$\begin{array}{c} 12 \\ \hline 1.95 \\ 19.85 \\ 0.54 \\ 0.18 \\ 66.74 \\ 10.13 \\ 0.25 \\ 0.15 \\ 0.42 \\ < 0.01 \\ 0.04 \\ < 0.01 \\ 100.3 \\ \hline 0.08 \\ 0.95 \\ 0.03 \\ 0.02 \\ 1.74 \\ 0.16 \\ \hline 0.16 \\ 0.16$	$\begin{array}{c} 13\\ \hline 1.05\\ 20.16\\ 0.96\\ 0.12\\ 72.74\\ 5.5\\ 0.1\\ <0.01\\ <0.01\\ <0.01\\ <0.01\\ <0.01\\ <0.01\\ 0.04\\ <0.01\\ 100.7\\ \hline 0.04\\ 0.95\\ 0.05\\ 0.01\\ 1.86\\ 0.08\\ 0.08\\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{c} 14\\ \hline 2.91\\ 19.89\\ 0.77\\ 0.19\\ 68.91\\ 5.88\\ 0.31\\ 0.08\\ 0.92\\ <0.01\\ <0.01\\ <0.01\\ <0.01\\ 100.0\\ \hline 0.12\\ 0.94\\ 0.04\\ 0.02\\ 1.77\\ 0.09\\ \hline 0.09\\ \end{array}$
Компонент TiO ₂ FeO MnO MgO Nb ₂ O ₅ Ta ₂ O ₅ SnO ₂ Ce ₂ O ₃ Nd ₂ O ₃ Yb ₂ O ₃ ThO ₂ UO ₂ Сумма Ti Fe Mn Mg Nb Ta Sn	$\begin{array}{c} 7\\ \hline 1.34\\ 11.81\\ 7.21\\ 0.03\\ 59.58\\ 18.66\\ 0.25\\ <0.01\\ <0.01\\ <0.01\\ <0.01\\ 98.97\\ \hline 0.06\\ 0.60\\ 0.37\\ 0.00\\ 1.65\\ 0.31\\ 0.01\\ \hline \end{array}$	8 1.12 16.51 3.81 0.09 69.76 7.52 0.22 <0.01 0.68 <0.01 <0.01 <0.01 99.71 Koz 0.05 0.79 0.19 0.01 1.83 0.12 0.01	9 1.53 16.67 3.83 0.06 69.15 9.21 0.13 <0.01 <0.01 <0.01 <0.01 <0.01 <0.01 0.06 100.79 ФФициент 0.07 0.80 0.19 0.01 1.80 0.14 0.00	10 1.61 14.79 4.46 0.07 60.39 17.28 0.22 <0.01	11 2.81 19.81 0.79 0.11 66.85 7.59 0.43 <0.01	$\begin{array}{c} 12 \\ \hline 1.95 \\ 19.85 \\ 0.54 \\ 0.18 \\ 66.74 \\ 10.13 \\ 0.25 \\ 0.15 \\ 0.42 \\ < 0.01 \\ 0.04 \\ < 0.01 \\ 100.3 \\ \hline 0.08 \\ 0.95 \\ 0.03 \\ 0.02 \\ 1.74 \\ 0.16 \\ 0.01 \\ \hline 0.01 \\ \hline 0.01 \\ 0.01 \\ \hline 0.$	$\begin{array}{c} 13 \\ \hline 1.05 \\ 20.16 \\ 0.96 \\ 0.12 \\ 72.74 \\ 5.5 \\ 0.1 \\ <0.01 \\ <0.01 \\ <0.01 \\ <0.01 \\ <0.01 \\ <0.01 \\ 0.04 \\ <0.01 \\ 100.7 \\ \hline 0.04 \\ 0.95 \\ 0.05 \\ 0.01 \\ 1.86 \\ 0.08 \\ 0.00 \\ \hline 0.01 \\ \hline 0.04 \\ 0.95 \\ 0.05 \\ 0.01 \\ 0.04 \\ 0.05 \\ 0.01 \\ 0.04 \\ 0.05 \\ 0.01 \\ 0.04 \\ 0.05 \\ 0.01 \\ 0.04 \\ 0.05 \\ 0.01 \\ 0.05 \\ 0.01 \\ 0.05 \\ 0.01 \\ 0.05 \\ 0.01 \\ 0.05 \\ 0.01 \\ 0.05 \\ 0.01 \\ 0.05 \\ 0.01 \\ 0.05 \\ 0.01 \\ 0.05 \\ 0.01 \\ 0.05 \\ 0.01 \\ 0.05 \\ 0.01 \\ 0.05 \\ 0.01 \\ 0.05 \\ 0.01 \\ 0.05 \\ 0.01 \\ 0.05 \\ 0.01 \\ 0.05 \\ 0.05 \\ 0.01 \\ 0.05 \\ 0.05 \\ 0.01 \\ 0.05 \\ 0.05 \\ 0.01 \\ 0.05 \\ 0.05 \\ 0.01 \\ 0.05 \\ 0.05 \\ 0.01 \\ 0.05 \\ 0.05 \\ 0.05 \\ 0.01 \\ 0.05 \\ 0.05 \\ 0.05 \\ 0.01 \\ 0.05 \\ 0.$	$\begin{array}{c} 14 \\ \hline 2.91 \\ 19.89 \\ 0.77 \\ 0.19 \\ 68.91 \\ 5.88 \\ 0.31 \\ 0.08 \\ 0.92 \\ < 0.01 \\ < 0.01 \\ < 0.01 \\ < 0.01 \\ 100.0 \\ \hline 0.12 \\ 0.94 \\ 0.02 \\ 1.77 \\ 0.09 \\ 0.01 \\ \hline 0.02 \\ 0.01 \\ \hline 0.01 \\ $
Компонент TiO ₂ FeO MnO MgO Nb ₂ O ₅ Ta ₂ O ₅ SnO ₂ Ce ₂ O ₃ Nd ₂ O ₃ Yb ₂ O ₃ ThO ₂ UO ₂ Сумма Ti Fe Mn Mg Nb Ta Sn Ce	$\begin{array}{c} 7\\ \hline 1.34\\ 11.81\\ 7.21\\ 0.03\\ 59.58\\ 18.66\\ 0.25\\ <0.01\\ <0.01\\ <0.01\\ <0.01\\ 98.97\\ \hline 0.06\\ 0.60\\ 0.37\\ 0.00\\ 1.65\\ 0.31\\ 0.01\\ 0.00\\ \hline 0.01\\ 0.00\\ \hline 0.01\\ \hline 0.00\\ \hline 0.01\\ \hline 0.01\\ \hline 0.00\\ \hline 0.01\\ \hline 0.00\\ \hline 0.01\\ \hline 0.01\\ \hline 0.00\\ \hline $	8 1.12 16.51 3.81 0.09 69.76 7.52 0.22 <0.01 0.68 <0.01 <0.01 <0.01 99.71 Koz 0.05 0.79 0.19 0.01 1.83 0.12 0.01 0.00	9 1.53 16.67 3.83 0.06 69.15 9.21 0.13 <0.01 <0.01 <0.01 <0.01 <0.01 <0.01 0.06 100.79 ФФициент 0.07 0.80 0.19 0.01 1.80 0.14 0.00	10 1.61 14.79 4.46 0.07 60.39 17.28 0.22 <0.01	$\begin{array}{c} 11\\ \hline 2.81\\ 19.81\\ 0.79\\ 0.11\\ 66.85\\ 7.59\\ 0.43\\ <0.01\\ 1.49\\ <0.01\\ 0.07\\ 0.1\\ 100.1\\ 100.1\\ 0.07\\ 0.1\\ 100.1\\ 0.07\\ 0.1\\ 1.73\\ 0.12\\ 0.94\\ 0.04\\ 0.01\\ 1.73\\ 0.12\\ 0.01\\ 0.00\\ 0$	$\begin{array}{c} 12 \\ \hline 1.95 \\ 19.85 \\ 0.54 \\ 0.18 \\ 66.74 \\ 10.13 \\ 0.25 \\ 0.15 \\ 0.42 \\ < 0.01 \\ 0.04 \\ < 0.01 \\ 100.3 \\ \hline 0.08 \\ 0.95 \\ 0.03 \\ 0.02 \\ 1.74 \\ 0.16 \\ 0.01 \\ 0.00 \\ 0.00 \\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{c} 13 \\ \hline 1.05 \\ 20.16 \\ 0.96 \\ 0.12 \\ 72.74 \\ 5.5 \\ 0.1 \\ <0.01 \\ <0.01 \\ <0.01 \\ <0.01 \\ <0.01 \\ <0.01 \\ 0.04 \\ <0.01 \\ 100.7 \\ \hline 0.04 \\ 0.95 \\ 0.05 \\ 0.01 \\ 1.86 \\ 0.08 \\ 0.00 \\ 0.00 \\ 0.00 \\ 0.01 \\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{c} 14\\ \hline 2.91\\ 19.89\\ 0.77\\ 0.19\\ 68.91\\ 5.88\\ 0.31\\ 0.08\\ 0.92\\ <0.01\\ <0.01\\ <0.01\\ <0.01\\ 100.0\\ \hline \end{array}$
Компонент TiO ₂ FeO MnO MgO Nb ₂ O ₅ Ta ₂ O ₅ SnO ₂ Ce ₂ O ₃ Nd ₂ O ₃ Yb ₂ O ₃ ThO ₂ UO ₂ Сумма Ti Fe Mn Mg Nb Ta Sn Ce Nd	$\begin{array}{c} 7\\ \hline 1.34\\ 11.81\\ 7.21\\ 0.03\\ 59.58\\ 18.66\\ 0.25\\ <0.01\\ <0.01\\ <0.01\\ <0.01\\ 98.97\\ \hline 0.06\\ 0.60\\ 0.37\\ 0.00\\ 1.65\\ 0.31\\ 0.01\\ 0.00\\ 0.00\\ 0.00\\ \hline \end{array}$	8 1.12 16.51 3.81 0.09 69.76 7.52 0.22 <0.01	9 1.53 16.67 3.83 0.06 69.15 9.21 0.13 <0.01 <0.01 <0.01 <0.01 <0.01 <0.01 0.06 100.79 ФФициент 0.07 0.80 0.19 0.01 1.80 0.14 0.00	10 1.61 14.79 4.46 0.07 60.39 17.28 0.22 <0.01	$\begin{array}{c} 11\\ \hline 2.81\\ 19.81\\ 0.79\\ 0.11\\ 66.85\\ 7.59\\ 0.43\\ <0.01\\ 1.49\\ <0.01\\ 0.07\\ 0.1\\ 100.1\\ .007\\ 0.1\\ 100.1\\ .007\\ 0.1\\ 0.04\\ 0.01\\ 1.73\\ 0.12\\ 0.04\\ 0.01\\ 1.73\\ 0.12\\ 0.01\\ 0.00\\ 0.03\\ .03\\ .03\\ .03\\ .03\\ .03\\ .$	$\begin{array}{c} 12 \\ \hline 1.95 \\ 19.85 \\ 0.54 \\ 0.18 \\ 66.74 \\ 10.13 \\ 0.25 \\ 0.15 \\ 0.42 \\ < 0.01 \\ 0.04 \\ < 0.01 \\ 100.3 \\ \hline 0.08 \\ 0.95 \\ 0.03 \\ 0.02 \\ 1.74 \\ 0.16 \\ 0.01 \\ 0.00 \\ 0.01 \\ 0.00 \\ 0.01 \\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{c} 13 \\ \hline 1.05 \\ 20.16 \\ 0.96 \\ 0.12 \\ 72.74 \\ 5.5 \\ 0.1 \\ <0.01 \\ <0.01 \\ <0.01 \\ <0.01 \\ <0.01 \\ <0.01 \\ 0.04 \\ <0.01 \\ 100.7 \\ \hline 0.04 \\ 0.95 \\ 0.05 \\ 0.01 \\ 1.86 \\ 0.08 \\ 0.00 \\$	$\begin{array}{c} 14 \\ \hline 2.91 \\ 19.89 \\ 0.77 \\ 0.19 \\ 68.91 \\ 5.88 \\ 0.31 \\ 0.08 \\ 0.92 \\ < 0.01 \\ < 0.01 \\ < 0.01 \\ < 0.01 \\ 100.0 \\ \hline 0.12 \\ 0.94 \\ 0.02 \\ 1.77 \\ 0.09 \\ 0.01 \\ 0.00 \\ 0.02 \\ \hline \end{array}$
Компонент TiO ₂ FeO MnO MgO Nb ₂ O ₅ Ta ₂ O ₅ SnO ₂ Ce ₂ O ₃ Nd ₂ O ₃ ThO ₂ UO ₂ Сумма Ti Fe Mn Mg Nb Ta Sn Ce Nd Yb	$\begin{array}{c} 7\\ \hline 1.34\\ 11.81\\ 7.21\\ 0.03\\ 59.58\\ 18.66\\ 0.25\\ <0.01\\ <0.01\\ <0.01\\ <0.01\\ <0.01\\ 98.97\\ \hline 0.06\\ 0.60\\ 0.37\\ 0.00\\ 1.65\\ 0.31\\ 0.01\\ 0.00\\ 0.00\\ 0.00\\ 0.00\\ 0.00\\ 0.00\\ \hline \end{array}$	8 1.12 16.51 3.81 0.09 69.76 7.52 0.22 <0.01 0.68 <0.01 <0.01 <0.01 99.71 Kos 0.05 0.79 0.19 0.01 1.83 0.12 0.01 0.00 0.01 0.00 0.01	9 1.53 16.67 3.83 0.06 69.15 9.21 0.13 <0.01 <0.01 <0.01 <0.01 <0.01 <0.01 0.06 100.79 ФФициент 0.07 0.80 0.19 0.01 1.80 0.14 0.00	10 1.61 14.79 4.46 0.07 60.39 17.28 0.22 <0.01	11 2.81 19.81 0.79 0.11 66.85 7.59 0.43 <0.01	$\begin{array}{c} 12\\ 1.95\\ 19.85\\ 0.54\\ 0.18\\ 66.74\\ 10.13\\ 0.25\\ 0.15\\ 0.42\\ <0.01\\ 0.04\\ <0.01\\ 100.3\\ \end{array}$	$\begin{array}{c} 13 \\ \hline 1.05 \\ 20.16 \\ 0.96 \\ 0.12 \\ 72.74 \\ 5.5 \\ 0.1 \\ <0.01 \\ <0.01 \\ <0.01 \\ <0.01 \\ <0.01 \\ <0.01 \\ <0.01 \\ 0.04 \\ <0.01 \\ 100.7 \\ \hline 0.04 \\ 0.95 \\ 0.05 \\ 0.01 \\ 1.86 \\ 0.08 \\ 0.00 $	$\begin{array}{c} 14\\ \hline 2.91\\ 19.89\\ 0.77\\ 0.19\\ 68.91\\ 5.88\\ 0.31\\ 0.08\\ 0.92\\ <0.01\\ <0.01\\ <0.01\\ <0.01\\ 100.0\\ \hline 0.12\\ 0.94\\ 0.04\\ 0.02\\ 1.77\\ 0.09\\ 0.01\\ 0.00\\ 0.02\\ \hline \end{array}$
Компонент TiO2 FeO MnO MgO Nb2O5 Ta2O5 SnO2 Ce2O3 Nd2O3 Yb2O3 ThO2 UO2 Сумма Ti Fe Mn Mg Nb Ta Sn Ce Nd Yb Th	$\begin{array}{c} 7\\ \hline 1.34\\ 11.81\\ 7.21\\ 0.03\\ 59.58\\ 18.66\\ 0.25\\ <0.01\\ <0.01\\ <0.01\\ <0.01\\ <0.01\\ <0.01\\ 98.97\\ \hline 0.06\\ 0.60\\ 0.37\\ 0.00\\ 1.65\\ 0.31\\ 0.01\\ 0.00\\ 0.00\\ 0.00\\ 0.00\\ 0.00\\ 0.00\\ 0.00\\ 0.00\\ \hline 0.00\\ 0.00\\ 0.00\\ \hline 0.00\\ 0.00\\ \hline 0.00\\ 0.00\\ \hline 0.00\\ $	8 1.12 16.51 3.81 0.09 69.76 7.52 0.22 <0.01	9 1.53 16.67 3.83 0.06 69.15 9.21 0.13 <0.01	10 1.61 14.79 4.46 0.07 60.39 17.28 0.22 <0.01	11 2.81 19.81 0.79 0.11 66.85 7.59 0.43 <0.01	$\begin{array}{c} 12\\ \hline 1.95\\ 19.85\\ 0.54\\ 0.18\\ 66.74\\ 10.13\\ 0.25\\ 0.15\\ 0.42\\ <0.01\\ 0.04\\ <0.01\\ 100.3\\ \hline 0.08\\ 0.95\\ 0.03\\ 0.02\\ 1.74\\ 0.16\\ 0.01\\ 0.00\\ 0.01\\ 0.00\\ 0.00\\ 0.00\\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{c} 13\\ \hline 1.05\\ 20.16\\ 0.96\\ 0.12\\ 72.74\\ 5.5\\ 0.1\\ <0.01\\ <0.01\\ <0.01\\ <0.01\\ <0.01\\ 0.04\\ <0.01\\ 100.7\\ \hline 0.04\\ 0.95\\ 0.05\\ 0.01\\ 1.86\\ 0.08\\ 0.00\\ 0.$	$\begin{array}{c} 14\\ \hline 2.91\\ 19.89\\ 0.77\\ 0.19\\ 68.91\\ 5.88\\ 0.31\\ 0.08\\ 0.92\\ <0.01\\ <0.01\\ <0.01\\ <0.01\\ 100.0\\ \hline 0.12\\ 0.94\\ 0.04\\ 0.02\\ 1.77\\ 0.09\\ 0.01\\ 0.00\\ 0.02\\ \end{array}$

Таблица 1. Химический состав (мас. %) колумбита из пород Зашихинского массива Table 1. Chemical composition of columbite (wt %) from rocks of the Zashikhinsky massif



Рис. 3. Циркон из пород Зашихинского массива в проходящем свете (a – николи параллельны, δ – николи скрещены). Объектив 4×. Zrn – циркон, Crl – криолит, Mc – слюда, Ab – альбит, Xtm – ксенотим, Mi – микроклин.

Fig. 3. Zircon from rocks of the Zashikhinsky massif.

36. Для циркона из пород Зашихинского месторождения характерны также несколько повышенные концентрации Y_2O_3 (0.24–2.33 мас. %). С учетом кристаллохимической формулы циркона ABO_4 , где A - Zr, Hf, Th, U, Y, REE, Ca, B - P, Si, Al, обогащение циркона иттрием и гафнием может проходить по схеме: $Zr(Hf)^{4+} + Si^{4+} \rightarrow Y(HREE)^{3+} + P^{5+}$ (Сорохтина и др., 2016). Среди других примесей в цирконе отмечены Yb_2O_3 (от 0.20 до 0.84 мас. %), ThO₂ (до 1.61 мас. %), UO₂ (до 0.14 мас. %), в незначительных количествах присутствуют Nb₂O₅ и Ta₂O₅ (<0.1 мас. %). Вариации состава в пределах зерен незначительны (табл. 2).

Спектры распределения REE в цирконе из гранитов Зашихинского месторождения показаны на рис. 4. В целом, в цирконе отмечается повышенное содержание промежуточных (MREE) и тяжелых (LREE) редкоземельных элементов.

Циртолит — метамиктная разновидность циркона с повышенными содержаниями урана, тория, гафния и переменной концентрацией редкоземельных элементов — имеет сходный с цирконом габитус кристаллов, но отличается непрозрачной бурой окраской. Наблюдается в парагенезисе с торитом и флюоритом. Отличается от кристаллического циркона пониженными концентрациями SiO₂ (25.81–27.58 мас. %) и ZrO₂ (56.13–57.23 мас. %), скорее всего, из-за присутствия H₂O (табл. 2). Для циртолита характерно пониженное содержание HfO₂ (до 2.77 мас. %) и высокие содержания ThO₂ (до 3.07 мас. %), Y₂O₃ (до 3.11 мас. %) и Yb₂O₃ (до 0.61 мас. %). Эти геохимические особенности циртолита, вероятно, обусловлены более поздней его кристаллизацией по сравнению с цирконом и участием в процессах минералообразования флюидной фазы, содержащей F и H₂O.

Ксенотим-(Y) встречается во всех фациальных разновидностях гранитов Зашихинского месторождения в виде мелких желтовато-зеленоватых кристаллов с совершенной спайностью (рис. 5). Обнаружены зональные кристаллы минерала со светлыми, темными и серыми полосами (возможно, полисинтетические двойники).

Содержания Y_2O_3 (41.31–43.42 мас. %) и P_2O_5 (36.03–38.94 мас. %) в ксенотиме-(Y) отвечают теоретической формуле. Он характеризуется высокими концентрациями лантаноидов иттриевой подгруппы (Gd–Lu), суммарное содержание которых достигает 17.76 мас. % (табл. 3, рис. 6). Вариации содержаний легких лантаноидов (Ce–Eu) незначительны (<1 мас. %). В спектрах REE, нормированных относительно C1 хондрита (McDonough, Sun, 1995), отмечаются отрицательные аномалии Ce и Eu и в целом положительный наклон графика в области MREE и HREE (рис. 6). Кроме редко-

Kontrououttu		Циртолит							
КОМПОНСНТЫ	1ц	1к	2	3	4ц	4к	5	6	7
SiO ₂	31.41	31.63	31.69	30.71	31.76	30.99	31.31	30.37	30.70
TiO ₂	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.03	0.02	0.00	0.00
Al_2O_3	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.02	0.00	0.00
FeO	0.07	0.03	0.05	0.06	0.05	0.03	0.01	0.02	0.03
MnO	0.00	0.03	0.00	0.02	0.02	0.00	0.00	0.01	0.00
MgO	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
CaO	0.00	0.00	0.01	0.07	0.01	0.04	0.01	0.01	0.00
Na ₂ O	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
K ₂ O	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
SrO	0.13	0.09	0.07	0.04	0.09	0.07	0.16	0.09	0.10
ZrO ₂	64.39	64.56	64.33	62.16	63.41	62.55	66.38	62.43	61.39
HfO ₂	3.11	3.44	3.46	2.73	3.93	4.42	1.83	2.74	2.71
Nb_2O_5	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
Ta ₂ O ₅	0.00	0.04	0.06	0.00	0.05	0.08	0.00	0.00	0.03
P_2O_5	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
Y_2O_3	0.54	0.27	0.68	1.30	0.34	1.38	0.24	1.80	2.33
La_2O_3	0.02	0.03	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00
Ce ₂ O ₃	0.12	0.08	0.13	0.05	0.00	0.09	0.15	0.00	0.16
Nd_2O_3	0.09	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00
Sm ₂ O ₃	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
Eu ₂ O ₃	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
Gd_2O_3	0.04	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.05
Dy ₂ O ₃	0.06	0.03	0.01	0.12	0.04	0.08	0.00	0.19	0.26
Er ₂ O ₃	0.11	0.09	0.09	0.18	0.06	0.12	0.05	0.20	0.19
Yb ₂ O ₃	0.29	0.24	0.28	0.84	0.20	0.20	0.14	0.82	0.63
ThO ₂	0.00	0.01	0.04	0.89	0.00	0.67	0.06	1.12	1.61
UO ₂	0.05	0.00	0.00	0.11	0.04	0.00	0.00	0.14	0.13
PbO	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
F	0.03	0.01	0	0	0.03	0.08	0.02	0.08	0.03
Сумма	100.65	100.74	101.04	99.39	100.11	100.95	100.50	100.17	100.45
		K	оэффици	енты в ф	ормуле ((R = 2)			
Si	0.97	0.98	0.98	0.97	0.99	0.97	0.97	0.96	0.97
Zr	0.97	0.98	0.97	0.96	0.96	0.95	1.00	0.96	0.94
Hf	0.03	0.03	0.03	0.02	0.03	0.04	0.02	0.02	0.02
Y	0.01	0.00	0.01	0.02	0.01	0.02	0.00	0.03	0.04
Yb	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01
Th	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01

Таблица 2. Химический состав циркона (мас. %) из пород Зашихинского массива **Table 2.** The composition of zircons (wt %) from rocks of the Zashikhinsky massif

земельных элементов, в минерале присутствуют примеси ThO₂ (0.05-1.52 мас. %), UO₂ (0.02-0.24 мас. %), PbO (0.17-0.31 мас. %).

Ниобиевый рутил — концентратор тантала, ниобия и титана. Образует изометричные ограненные кристаллы с сильным алмазным блеском. Встречается во всех фациальных разновидностях редкометалльных гранитов Зашихинского массива. По химическому составу является промежуточной разновидностью между ильменорутилом и стрюверитом (табл. 3) при небольшом преобладании содержаний ниобия над танталом; сумма содержаний этих элементов превышает 25 мас. %. Кроме того, в рутиле отмечены повышенные концентрации олова (до 1.5 мас. %).



Рис. 4. Спектр REE в цирконе из редкометалльных гранитов Зашихинского массива. Нормировка содержаний выполнена относительно C1 хондрита (McDonough, Sun, 1995).

Fig. 4. Chondrite-normalized (McDonough, Sun, 1995) REE distribution patterns of zircons from rare-metal granites of the Zashikhinsky massif.



Рис. 5. Ксенотим из пород Зашихинского массива. **Fig. 5.** Xenotime from rocks of the Zashikhinsky massif.

Гагаринит-(Y) — редкий фторид, содержащийся в щелочных гранитах и концентрирующий заметную долю иттрия и редкоземельных элементов. Кроме Зашихинского массива, гагаринит встречен в редкометалльных гранитах Катугинского массива, Забайкалье (Архангельская и др., 2012; Gladkochub et al., 2017), Улуг-Танзек, Восточная Тыва (Гречищев и др., 2010), Верхнее Эспе, Казахстан (Степанов, Северов, 1961; Байсалова, 2018), Питинга, Бразилия (Bastos, Pereira, 2009), Стрейндж-Лейк, Канада (Salvi, Williams-Jones, 1991).



Puc. 6. Спектр REE в ксенотиме из редкометалльных гранитов Зашихинского массива. Нормировка содержаний выполнена относительно C1 хондрита (McDonough, Sun, 1995).
Fig. 6. Chondrite-normalized (McDonough, Sun, 1995) REE distribution patterns of xenotime from rare-metal granites of the Zashikhinsky massif.

По данным микроскопических наблюдений гагаринит приурочен к межзеренным границам породообразующих минералов и образует вкрапленность зерен удлиненной и неправильной формы (рис. 7). В шлифах гагаринит отличается высоким положительным рельефом и сильным двупреломлением. В гранитах массива минерал находится в ассоциации с криолитом, флюоритом, колумбитом, слюдами. Его содержание в породе не превышает 0.01%.

По сравнению с теоретической формулой (Степанов, Северов, 1961), гагаринит из гранитов Зашихинского массива отличается несколько пониженным содержанием CaO (8.65–11.62 мас. %) и повышенными содержаниями Na₂O (10.41–10.64 мас. %) и Y₂O₃ (40.87–44.00 мас. %) (табл. 3). Помимо значительной концентрации иттрия, для этого минерала характерны повышенные содержания MREE и HREE: Gd (1.49–1.70 мас. %), Dy (2.98–4.05 мас. %), Er (1.45–2.65 мас. %), Yb (0.52–1.64 мас. %), благодаря чему спектры редкоземельных элементов имеют положительный наклон (рис. 8).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Описанный парагенезис редкометалльных минералов характерен для всех фациальных разновидностей гранитов, возникших при последовательной дифференциации магмы: от ранней амфиболсодержащей кварц-микроклин-альбитовой фации до завершающей кварц-альбитовой. В этом ряду наблюдаются отличия только в содержаниях редкометалльных минералов.

По содержаниям Ta, Li, Rb, Be, F руды месторождения приближаются к плюмазитовым танталоносным литий-фтористым гранитам (Владыкин, 1983). Как известно, в состав Li-F гранитов с коэффициентом агпаитности (Ка), не превышающим 1.0, входят колумбит (главный минерал-концентратор тантала и ниобия), топаз (основной концентратор фтора), литиевые слюды (концентраторы лития). На поздних этапах

Kourououmu		1	Ксенотим	1	Ниобиевый рутил		Гагаринит		
Компоненты	1	2	3	4	5	6	7	8	9
SiO ₂	0.11	0.16	0.14	0.06	0.01	_	-	0.04	0.02
TiO ₂	0.03	0.00	0.00	0.00	0.01	61.90	64.77	0.00	0.01
Al ₂ O ₃	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0.05	0.08	0.00	0.00
FeO	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	7.73	7.92	0.19	0.10
MnO	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0.01	0.01	0.00	0.00
MgO	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0.01	0.00	0.00	0.00
ZnO	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	_	_	_	_
CaO	0.03	0.07	0.03	0.03	0.03	_	_	8.65	11.62
Na ₂ O	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	_	_	10.64	10.41
K ₂ O	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	_	_	0.12	0.13
BaO	0.01	0.03	0.00	0.03	0.00	0.06	0.01	0.00	0.00
SrO	0.00	0.00	0.00	0.06	0.00	_	_	0.00	0.03
PbO	0.27	0.28	0.23	0.21	0.27	_	_	0.29	0.36
P ₂ O ₅	36.68	36.70	37.09	37.15	37.43	_	_	_	_
SnO ₂	0.00	0.01	0.00	0.02	0.00	1.44	1.22	_	_
Nb_2O_5	0.02	0.08	0.02	0.00	0.01	15.01	17.74	_	_
Ta ₂ O ₅	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	13.54	8.41	_	_
Y ₂ O ₃	43.07	41.77	41.47	43.18	43.03	_	_	40.87	44.00
La ₂ O ₃	0.00	0.00	0.04	0.00	0.04	_	_	0.32	0.23
Ce ₂ O ₃	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	-	_	1.37	0.43
Nd_2O_3	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	-	_	0.90	0.70
Sm ₂ O ₃	0.87	1.72	1.74	1.02	0.63	-	—	0.71	0.76
Eu ₂ O ₃	0.25	0.39	0.41	0.22	0.12	-	_	_	_
Gd_2O_3	2.15	2.74	2.90	2.51	1.86	-	_	1.49	1.70
Dy ₂ O ₃	4.31	5.08	5.24	4.74	3.94	-	_	4.05	2.98
Ho ₂ O ₃	1.44	1.26	1.83	1.59	1.27	-	_	1.04	0.96
Er ₂ O ₃	3.39	3.31	3.39	3.37	3.48	-	_	2.65	1.45
Tm ₂ O ₃	0.60	0.60	0.67	0.53	0.68	-	_	0.23	0.16
Yb ₂ O ₃	4.39	3.91	3.72	4.31	5.84	-	—	1.64	0.52
HfO ₂	0.22	0.12	0.16	0.28	0.11	-	—	—	—
ThO ₂	0.72	0.46	0.40	0.14	0.48	-	_	0.10	0.07
UO ₂	0.13	0.08	0.10	0.04	0.07	-	_	_	_
F	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	-	—	36.91	37.79
Сумма	98.57	98.57	99.43	99.28	98.55	99.93	100.18	112.21	114.43
F = O	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	-	—	15.54	15.91
Сумма*	98.82	98.81	99.72	99.63	98.90	-	—	96.67	98.52

Таблица 3. Химический состав рудных минералов (мас. %) из пород Зашихинского массива **Table 3.** Composition of ore minerals (wt %) from rocks of the Zashikhinsky massif

Kontonautu		J	Ксенотим	1	Ниобиевый рутил		Гагаринит		
компоненты	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Коэффициенты в формуле									
Si	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00			0.00	0.00
Ti	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.72	0.73	0.00	0.00
Al						0.00	0.00		0.00
Fe						0.10	0.10	0.01	0.00
Mn						0.00	0.00		
Mg						0.00		0.00	0.00
Ca	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00			0.49	0.62
Na								1.08	1.01
К								0.01	0.01
Ba	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Sr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00			0.00	0.00
Pb	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00			0.00	0.00
Р	1.04	1.04	1.04	1.04	1.05				
Sn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01		
Nb	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.11	0.12		
Та						0.06	0.03		
Y	0.76	0.74	0.73	0.76	0.75			1.15	1.18
La	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00			0.01	0.00
Ce								0.03	0.01
Nd	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00			0.02	0.02
Sm	0.01	0.02	0.02	0.01	0.01			0.01	0.01
Eu	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00				
Gd	0.02	0.03	0.03	0.03	0.02			0.03	0.03
Dy	0.05	0.05	0.06	0.05	0.04			0.07	0.05
Но	0.02	0.01	0.02	0.02	0.01			0.02	0.02
Er	0.04	0.03	0.04	0.03	0.04			0.04	0.02
Tm	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01			0.00	0.00
Yb	0.04	0.04	0.04	0.04	0.06			0.03	0.01
F	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03			6.14	5.98

Таблица 3. Окончание

Примечание. * Сумма с пересчетом F = O. Коэффициенты в формулах рассчитаны на 2 катиона (ксенотим) и 3 катиона (ниобиевый рутил, гагаринит).

становления массивов подобных гранитов в небольших количествах кристаллизуется пирохлор. В отличие от вышеописанных гранитов, породы Зашихинского массива представляют собой щелочные агпаитовые граниты, в которых главным рудным минералом также является колумбит, находящийся в ассоциации с цирконом, арфведсонитом, эгирином, гагаринитом, криолитом. Арфведсонит и эгирин — типоморфные



Рис. 7. Гагаринит из пород Зашихинского массива в проходящем свете (a – николи параллельны, δ – николи скрещены). Объектив 4×. Gag – гагаринит, Zrn – циркон, Mc – слюда. Fig. 7. Gagarinite from rocks of the Zashikhinsky massif.





Fig. 8. Chondrite-normalized (McDonough, Sun, 1995) REE distribution patterns of gagarinite from rare-metal granites of the Zashikhinsky massif.

минералы щелочных пород, которые могут образовываться только в условиях высокой агпаитности при Ka > 1.0 (Владыкин, 1983). Известно, что для щелочных гранитов с Ka > 1.0 ведущая роль концентратора тантала и ниобия принадлежит пирохлору, который находится в ассоциации с цирконом, арфведсонитом, гагаринитом и алюмофторидами (например, криолитом). Подобный минеральный состав характерен для агпаитовых гранитов Катугинского массива, близкого по рудно-формационному типу. В породах Зашихинского месторождения помимо слюд, характерных для агпаитовых щелочных гранитов (полилитионита, литиевого лепидомелана), обнаружены мусковит, лепидолит, протолитионит (Архангельская и др., 2012), то есть типичные минералы литий-фтористых гранитов. Также в экзоконтактовых зонах Зашихинского месторождения найдены онгонитоподобные дайки (Дергачев, Анникова, 1993). Как известно, онгониты выступают субвулканическими аналогами литий-фтористых гранитов (Коваленко, Коваленко, 1976; Владыкин, 1983).

Таким образом, по минералогическим и геохимическим особенностям пород Зашихинского месторождения массив сложен гранитами, близкими по минеральным ассоциациям как к щелочным агпаитовым разновидностям, так и к гранитам Li-F типа. По мнению В.И. Коваленко (1977), агпаитовые и Li-F граниты кристаллизуются из гранитовых магм разных геохимических типов. Эти две разновидности гранитов не встречаются в пределах одного редкометалльного массива. На основе приведенных данных можно заключить, что Зашихинское месторождение образовано из магмы "переходного состава", характеризующейся минеральными парагенезисами, промежуточными между парагенезисами щелочных агпаитовых и литий-фтористых гранитов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Зашихинский массив сложен щелочными редкометалльными агпаитовыми гранитами. Образование уникальной редкометалльной минерализации связано с процессами длительной кристаллизационной дифференциации расплава и закономерным накоплением несовместимых элементов. Главные рудные минералы: колумбит и ниобиевый рутил (концентраторы тантала и ниобия), циркон и циртолит (концентраторы циркония, иттрия, гафния), гагаринит и ксенотим (концентраторы элементов иттриевой группы) — характеризуются высокими содержаниями редких и редкоземельных элементов, демонстрируют спектры REE — типичные для минералов магматического происхождения, встречены во всех фациальные разновидностях щелочных гранитов Зашихинского месторождения. Петрохимические и минералогические особенности пород Зашихинского массива свидетельствуют о том, что они образовались из магмы "переходного состава" и характеризуются минеральными парагенезисами, промежуточными между парагенезисами щелочных агпаитовых и литий-фтористых гранитов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-05-00261_а, гранта РНФ № 21-17-00015, интеграционного проекта ИНЦ СО РАН (блок 1.4), государственного задания по проекту IX.129.1.4.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Алымова Н.В. Металлогеническая специализация и рудоносность щелочных редкометалльных гранитов Зашихинского месторождения (Иркутская область) // Изв. Сибирского отделения секции наук о Земле Российской академии естественных наук. Геология, поиски и разведка рудных месторождений. **2016**. № 2(55). С. 9–20.

Архангельская В.В., Рябцев В.В., Шурига Т.Н. Геологическое строение и минералогия месторождений тантала России. М.: ВИМС, **2012**. 191 с.

Архангельская В.В., Шурига Т.Н. Геологическое строение, зональность и оруденение Зашихинского тантал-ниобиевого месторождения // Отечественная геология. **1997**. № 5. С. 7–10.

Байсалова А.О. Особенности метасоматических процессов редкометальных проявлений гранитного массива Акжайляутас и сопредельных районов. Дисс. ... докт. философ. (Ph.D.). Казахстан: Алматы, **2018**. 164 с.

Бескин С.М. Геология и индикаторная геохимия тантал-ниобиевых месторождений России (редкометальные граниты). Москва: Научный мир, **2014**. 112 с.

Владыкин Н.В. Минералого-геохимические особенности рекометальных гранитоидов Монголии. Новосибирск: Наука, **1983.** 200 с.

Владыкин Н.В., Алымова Н.В., Перфильев В.В. Геохимические особенности редкометальных гранитов Зашихинского массива, Восточный Саян // Петрология. 2016. Т. 24. № 5. С. 554–568.

Гречищев О.К., Жмодик С.М., Щербов Б.Л. Редкометалльное месторождение Улуг-Танзек (Тува, Россия). Новосибирск: Академическое издательство "Гео", **2010**. 195 с.

Дергачев В.Б., Анникова И.Ю. Онгонитоподобные дайки Зашихинского месторождения (Восточные Саяны) // Доклады РАН. **1993**. Т. 332. № 5. С. 614–616.

Зарайский Г.П., Аксюк А.М., Девятова В.Н., Удоратина О.В., Чевычелов В.Ю. Цирконийгафниевый индикатор фракционирования редкометальных гранитов // Петрология. 2009. Т. 17. № 1. С. 28–50.

Коваленко В.И. Петрология и геохимия редкометальных гранитоидов. Новосибирск: Наука, **1977**. 205 с.

Коваленко В.И., Коваленко Н.И. Онгониты – субвулканические аналоги редкометальных литий-фтористых гранитов. Труды совместной Советско-Монгольской экспедиции, 1976. Вып. 15. 128 с.

Кудрин В.С., Шурига Т.Н. Российский опыт открытия уникальных и крупных комплексных редкометалльных (Ta, Nb, Y, TR, Zr) месторождений в щелочных кварц-альбит-микроклиновых метасоматитах и пути его реализации в современных условиях / Мат. конф. "Крупные и уникальные месторождения редких и благородных металлов". Санкт-Петербург: Горный институт, **1998**. С. 79–84.

Машковцев Г.А., Быховский Л.З., Рогожин А.А., Темнов А.В. Перспективы рационального освоения комплексных ниобий-тантал-редкометальных месторождений России // Разведка и охрана недр. 2011. № 6. С. 9–13.

Сорохтина Н.В., Когарко Л.Н., Шпаченко А.К., Сенин В.Г. Состав и условия кристаллизации циркона из редкометальных руд массива Гремяха-Вырмес, Кольский п-ов // Геохимия. **2016**. № 12. С. 1076–1090.

Степанов А.В., Северов Э.А. Гагаринит – новый редкоземельный минерал // Докл. АН СССР. **1961**. Т. 141. № 4. С. 954–957.

Ярмолюк В.В., Кузьмин М.И. Позднепалеозойский и раннемезозойский редкометальный магматизм Центральной Азии: этапы, области и обстановки формирования // Геол. рудн. месторождений. **2012**. Т. 54. № 5. С. 375–399.

Ярмолюк В.В., Лыхин Д.А., Козловский А.М., Никифоров А.В., Травин А.В. Состав, источники и механизмы формирования редкометальных гранитоидов позднепалеозойской Восточно-Саянской зоны щелочного магматизма (на примере массива Улан-Тологой) // Петрология. 2016. Т. 24. № 5. С. 515–536.

Ярмолюк В.В., Лыхин Д.А., Шурига Т.Н., Воронцов А.А., Сугоракова А.М. Возраст, состав пород, руд и геологическое положение бериллиевого месторождения Снежное: к обоснованию позднепалеозойской Восточно-Саянской редкометальной зоны (Россия) // Геол. рудн. месторождений. **2011**. Т. 53. № 5. С. 438–449.

The Composition of Ore-Forming Minerals in Rare-Metal Alkaline Granites of the Zashikhinsky Massif (Irkutsk region)

N. V. Alymova^{*a*, *}, N. V. Vladykin^{*a*}

^aVinogradov Institute of Geochemistry, Siberian Branch RAS, Irkutsk, Russia *e-mail: alymova@igc.irk.ru

The Zashikhinsky alkaline-granite massif, with the unique Ta–Nb–Zr–REE ore deposit, is located in the Irkutsk region and associates with the Late-Paleozoic East Sayan zone of rare-metal magmatism. Three facial varieties of granites were identified according to their differentiation and ore-bearing potential. These granite varieties include: (1) amphibole-bearing quartz-microclinealbite facies, (2) quartz-albite-microcline granites, (3) quartz-albite granites altered to albitites. These rocks show high concentrations of heavy rare earth elements and significant Nb/Ta ratios. Minerals, which concentrate rare elements, are represented by columbite, niobium rutile, zircon, xenotimum, and gagarinite. The long-term crystallization differentiation of the melt with a accumulation of inconsistent elements contributed to formation of rare-metal mineralization. Enrichment of granites in REE, Zr, Nb, and Ta testifies for initial enrichment of alkaline-granitic melts with ore components. Rocks of the Zashikhinsky massif originated from the magma of "transitional composition" and are characterized by mineral parageneses which are intermediate between parageneses of alkaline agpaite and Li-F granites.

Keywords: columbite, mineral concentrators, rare elements, rare-metal granites, Zashikhinsky deposit, East Sayan

REFERENCES

Alymova N.V. Metallogenic trend and ore content of alkaline rare-metal granites in the Zashikhinsky deposit (Irkutsk region). Bull. Siberian Branch Earth Sci. Section Russian Acad. Natural Sci. Geol. prospect. explorat. ore deposits. 2016. N 2(55). P. 9–20 (in Russian). Arhangel'skaya V.V., Ryabcev V.V., Shuriga T.N. Geological structure and mineralogy of the tantalum deposits of Russia. Moscow: VIMS, **2012**. 191 p.

Arhangel'skaya V.V., Shuriga T.N. Geological features, zoning, and mineralization of the Zashikhinsky tantalum-niobium deposit. *Native Geology.* **1997**. N 5. P. 7–10 (*in Russian*).

Baisalova A.O. Features of metasomatic processes of rare-metal manifestations of the Akzhailyautas granite massif and adjacent areas. Ph.D. dissertation. Kazakhstan: Almaty, **2018**. 164 p. (*in Russian*).

Bastos N., Pereira V. The world-class Sn, Nb, Ta, F (Y, REE, Li) deposit and the massive cryolite associated with the albite-enriched facies of the Madeira A-type granite, Pitinga mining district, Amazonas State, Brazil. *Canad. Miner.* **2009**. Vol. 47. N 6. P. 1329–1357.

Beskin C.M. Geology and indicator geochemistry of tantalum-niobium deposits in Russia (raremetal granites). Moscow: Scientific World, **2014**. 112 p. (*in Russian*).

Dergachev V.B., Annikova I.Yu. Ongonite-like dikes of the Zashikhinskoe deposit (Eastern Sayan). Dokl. Russian Acad. Sci. 1993. Vol. 332. N 5. P. 614–616 (in Russian).

Frost C.D., Frost B.R. On ferroan (A-type) granitoids: their compositional variability and modes of origin. *J. Petrol.* **2011**. Vol. 52. P. 39–55.

Gladkochub D.P., Donskaya T.V., Sklyarova E.V., Kotov A.B., Vladykin N.V., Pisarevsky S.A., Larin A.M., Salnikova E.B., Saveleva V.B., Sharygin V.V., Starikova A.E., Tolmacheva E.V., Velikoslavinsky S.D., Mazukabzova A.M., Bazarova E.P., Kovach V.P., Zagornaya N.Yu., Alymova N.V., Khromova E.A. The unique Katugin rare-metal deposit (southern Siberia): Constraints on age and genesis. Ore Geol. Reviews. **2017**. N 91. P. 246–263.

Grechishchev O.K., Zhmodik S.M., Scherbov B.L. Rare metal deposit Ulug-Tanzek (Tuva, Russia). Novosibirsk: Academic Publishing House Geo, **2010**. 195 p. (*in Russian*).

Kovalenko V.I. Petrology and geochemistry of rare-metal granites. Novosibirsk: Nauka, **1977**. 205 p. (*in Russian*).

Kovalenko V.I., Kovalenko N.I. Ongonites – subvolcanic analogues of rare-metal lithium-fluoride granites. *Proc. Joint Soviet-Mongolian expedition*. **1976**. Vol. 15. 128 p. (*in Russian*).

Kudrin V.S., Shuriga T.N. Russian experience in discovering unique and large complex rare-metal (Ta, Nb, Y, TR, Zr) deposits in alkaline quartz-albite-microcline metasomatites and ways of its implementation in modern conditions. In: *Mat. Conf. "Large and unique deposits of rare and noble metals*". Saint Petersburg: Mining Institute, **1998.** P. 79–84 (*in Russian*).

Mashkovtsev G.A., Bykhovsky L.Z., Rogozhin A.A., Temnov A.V. Prospects for the rational development of complex niobium-tantalum-rare ore deposits of Russia. Exploration and conservation of mineral resources. **2011**. N 6. P. 9–13 (in Russian).

McDonough W.F., Sun S.-S. The composition of the Earth. Chem. Geol. 1995. N 120. P. 223–253.

Salvi S., Williams-Jones A.E. Orthomagmatic fluid inclusions in the strange lake complex, Quebec/Labrador: Implications for Y, Zr and REE concentration. *Plinius*. **1991**. N 5. P. 189–190.

Sorokhtina N.V., Kogarko L.N., Shpachenko A.K., Senin V.G. Composition and conditions of crystallization of the rare-metal ores of the Gremyakha-Vyrmes massif, Kola Peninsula. *Geochem. Int.* **2016.** Vol. 54. N 12. P. 1035–1048.

Stepanov A.V., Severov E.A. Gagarinite – a new rare-earth mineral. Dokl. USSR Acad. Sci. 1961. Vol. 141. N 4. P. 954–957.

Vladykin N.V. Mineralogical and geochemical features of Mongolian rare-metal granitoids. Novosibirsk: Nauka, **1983**. 200 p. (*in Russian*).

Vladykin N.V., Alymova N.V., Perfil'ev V.V. Geochemical features of rare-metal granites of the Zashikhinsky Massif, East Sayan. Petrology. 2016. Vol. 24. N 5. P. 512–525.

Whalen J.B., Currie K.L., Chappell B.W. A-type granites: geochemical, characteristics, discrimination, and petrogenesis. Contrib. Miner. Petrol. **1987**. Vol. 95. P. 407–419.

Yarmolyuk V.V., Kozlovsky A.M., Nikiforov A.V., Travin A.V., Lykhin D.A. Composition, sources, and mechanisms of origin of rare-metal granitoids in the Late Paleozoic Eastern Sayan zone of alkaline magmatism: A case study of the Ulaan Tolgoi massif. *Petrology*. **2016**. Vol. 24. N 5. P. 477–496.

Yarmolyuk V.V., Kuzmin M.I. Late Paleozoic and Early Mesozoic rare-metal magmatism of Central Asia: Stages, provinces, and formation settings. *Geol. Ore Deposits.* **2012**. Vol. 54. N 5. P. 375–399.

Yarmolyuk V.V., Lykhin D.A., Shuriga T.N., Vorontsov A.A., Sugorakova A.M. Age, composition of rocks and geological setting of the Snezhnoe beryllium deposit: Substantiation of the Late Paleozoic East Sayan rare-metal zone, Russia. *Geol. Ore Deposits.* **2011**. Vol. 53. N 5. P. 390–400.

Zaraisky G.P., Aksyuk A.M., Devyatova V.N., Chevychelov V.Yu., Udoratina O.V. The Zr/Hf ratio as a fractionation indicator of rare-metal granites. Petrology. 2009. Vol. 17. N 1. P. 25–45.

= МИНЕРАЛЫ И ПАРАГЕНЕЗИСЫ —

ЗАВАРИЦКИТ ИЗ СУЛЬФИДНО-МАГНЕТИТОВЫХ РУД СКАРНОВОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ АКТАШ, ЗАПАДНЫЙ КАРАМАЗАР, СЕВЕРНЫЙ ТАДЖИКИСТАН

© 2021 г. У. А. Ятимов^{1, 2, *}, д. чл. Е. В. Белогуб¹, В. В. Шиловских³, И. А. Блинов¹

¹Южно-Уральский федеральный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН, Институт минералогии, территория Ильменский заповедник, Миасс, Челябинская обл., 456317 Россия

²Южно-Уральский государственный университет, пр. Ленина, 76, Челябинск, 454080 Россия ³Санкт-Петербургский государственный университет, ресурсный центр "Геомодель",

ул. Ульяновская, 1, Санкт-Петербург, 198504 Россия

*e-mail: umed 1990@list.ru

Поступила в редакцию 24.09.2020 г. После доработки 04.11.2020 г. Принята к публикации 10.12.2020 г.

Методами оптической и сканирующей электронной микроскопии, дифракции обратно-рассеянных электронов диагностирован редкий минерал заварицкит из сульфидно-магнетитовых руд скарнового месторождения Акташ в северном Таджикистане. Заварицкит установлен в ассоциации с самородным висмутом, халькопиритом, галенитом и гипергенными оксидами висмута, и англезитом. Это первая находка заварцикита не только для месторождения, но и для всей висмутоносной Кураминской подзоны Чаткало-Кураминской зоны.

Ключевые слова: заварицкит, висмутовые минералы, сульфидно-магнетитовые руды, скарны, месторождение Акташ, Западный Карамазар

DOI: 10.31857/S0869605521010135

введение

Заварицкит BiOF — редкий минерал, открытый в редкометальном месторождении Шерловая Гора в Восточном Забайкалье как продукт окисления висмутина в кварцсидерофиллитовом грейзене (Доломанова и др., 1962). К настоящему времени заварицкит установлен на разных месторождениях, генетически связанных с гранитоидами. Примерами таких месторождений могут служить следующие объекты:

– скарновые: Питкярантский рудный район, Карелия (Иващенко, 2011; Иващенко, Голубев, 2015), Лаврион, Греция (Kolitsch, 2015);

– гидротермальные жилы в гранитах: Баджальский рудный район, Хабаровский край (Алексеев, Марин, 2014), Шток Контактовый, Чукотка (Сидоров и др., 2007), Белальказар, Испания (Rewitzer, 2018), Каррис, Португалия (Moura, 2014), Волфгрубен, Австрия (Auer, 2019);

– пегматитовые: Плоская гора, Кольский полуостров (Волошин, Пахомовский, 1986), Квебек, Канада (Miles, 1971), Тингерла, Италия (Ferretti, 2018);

– грейзеновые: Элсмор, Австралия (Rankin at al., 2002), Красно, Чехия (Sejkora, 2006), Шерловая гора, Россия (Доломанова и др., 1962).

Нами заварицкит установлен в сульфидно-магнетитовых рудах месторождения Акташ, которое расположено в Кансайском рудном поле Западно-Карамазарского рудного района (юго-западные отроги Кураминского хребта) в северной части Республики Таджикистан. Минералы висмута в данном регионе ранее детально изучались Э.А. Дунин-Барковской (1978) и С.Т. Бадаловым (1991), но заварицкит этими авторами найден не был. Настоящая статья посвящена описанию первой находки заварицкита в северном Таджикистане.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Образцы для исследований были отобраны из отвалов разведочной шахты месторождения в 2018 г. Минеральный состав изучен в аншлифах при помощи микроскопа Olympus BX51 с цифровой приставкой Olympus DP12. Химический состав минералов исследован с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Tescan Vega 3 sbu с энергодисперсионным анализатором Oxford Instruments X-act (Институт минералогии ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН, аналитик И.А. Блинов). Количественный анализ проведен с использованием эталонов MINM-25-53 фирм "ASTIMEX Scientific Limited" (стандарт № 01-044) и "Microanalysis Consultants Ltd." (стандарт № 1362).

Картины дифракции электронов получены с использованием СЭМ HITACHI S-3400N с детектором дифракции отраженных электронов (EBSD) Oxford HKL Nordlys Nano (НП СПбГУ, ресурсный центр "Геомодель", аналитик В.В. Шиловских) при ускоряющем напряжении 15 кВ, токе зонда 0.2 нА, усреднении 20 картин, общем времени накопления 30 с на точку. Условия съемки карт EBSD: 30 кВ, ток пучка 2 нА, усреднение 3 картин на точку, время экспозиции – 0.5 с на кадр. Травление аргоновой плазмой проводилось на установке Oxford IonFab 300, экспозиция 10 мин., угол 70°, ускоряющее напряжение 500 В, ток 200 мА, диаметр пучка 4 дюйма (НП СПбГУ, ресурсный центр "Нанофотоника", М.С. Ложкин.).

КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Район месторождения Акташ сложен осадочными и изверженными породами, а также скарновыми образованиями (рис. 1). Осадочные толщи образованы известняками (D_3-C_1) и молассовыми отложениями (MZ–KZ), слагающими южную предгорную часть хребта Карамазар (Вольфсон, 1951; Рахимов, 1978). Интрузивные породы представлены гранодиоритами (C_2), гранодиорит-порфирами и диоритами (C_2-T_2), с которыми и связано развитие скарнов (Вольфсон, Титов, 1965).

Рудоносные скарны залегают в основном на контакте карбонатных пород с гранодиоритами или гранодиорит-порфирами. Иногда скарны образуют жилообразные и трубообразные тела, залегающие в карбонатных породах или, реже, гранитоидах. Главными минералами скарнов являются пироксены ряда диопсид—геденбергит, амфиболы ряда актинолит—тремолит, гранаты ряда гроссуляр—андрадит, эпидот и кальцит. Руды по минеральному составу делятся на четыре типа: магнетитовые, галенитсфалеритовые и халькопирит-пирротин-пиритовые (Рахимов, 1978). По сравнению со скарнами, магнетитовые руды являются более поздними образованиями, а завершает рудный процесс отложение сульфидов.

ЗАВАРИЦКИТ МЕСТОРОЖДЕНИЯ АКТАШ

Заварицкит был найден в массивных сульфидно-магнетитовых рудах. Эта разновидность руд характеризуется ритмично-полосчатой текстурой, выраженной в чередовании полос выдержанной мощности 5–7 см, состоящих либо из однородного магнетитового, либо из сульфидно-магнетитового агрегата (рис. 2, *a*). В пределах сульфидно-магнетитовых полос сульфиды распределены неравномерно и образуют скопления



Рис. 1. Географическое положение Чаткало-Кураминских гор (врезка) и схематическая геологическая карта площади месторождения Акташ (Вольфсон, 1951, с упрощениями).

I – карбонатные породы (D₃–C₁); *2* – гранодиориты (C₂); *3* – гранодиорит-порфиры (C₃–P₁); *4* – диоритовые порфириты (дайка) (C₃–T₂); *5* – скарны с сульфидным оруденением; *6* – разломы и надвиги; 7 – участок месторождения.

Fig. 1. Geographic position of the Chatkal-Kurama Mountains (inset) and geological sketch map of the Aktash deposit (Vol'fson, 1951, simplified): *1* – carbonate rocks (D_3-C_1); *2* – granodiorites (C_2); *3* – granodiorite porphyry (C_3-P_1); *4* – diorite porphyrite (dyke) (C_3-T_2); *5* – skarns with sulfide mineralization; *6* – faults and thrusts; *7* – site of the deposit.

неправильной формы размером до 0.6 см, тонкую вкрапленность и секущие прожилки в магнетитовой массе. Сульфиды представлены пиритом, галенитом, халькопиритом и сфалеритом (рис. 2, *a*). В составе руд присутствуют скарновые минералы, а также шеелит, циркон, торит, пирофанит и титанит, в небольшом количестве установлены продукты окисления сульфидов (Ятимов и др., 2020).

Магнетит представлен несколькими морфологическими разновидностями: радиально-лучистыми и почковидными агрегатами, пластинчатыми индивидами (псевдоморфозы по гематиту), идиоморфными кристаллами кубической формы. Пространство между агрегатами магнетита заполнено пироксеном, гранатом, кальцитом и эпидотом. Пирит образует мелкозернистые агрегаты и эвгедральные кристаллы размером до 150 мкм. Галенит в виде небольших скоплений выполняет интерстиции агрегатов маг-



нетита, пирита, халькопирита и реже сфалерита (рис. 2, δ). Размеры выделений галенита варьируют от 10 до 400 мкм. В галените часто наблюдаются включения самородного висмута, сульфидов и сульфосолей висмута. С поверхности галенит иногда частично замещается гипергенным англезитом. Халькопирит обычно образует эмульсионную вкрапленность в сфалерите, иногда — ксеноморфные скопления размером до 250 мкм в магнетитовом агрегате, в которых ассоциирует с галенитом, пиритом, сфалеритом и пироксеном. Сфалерит встречается совместно с другими сульфидами и редко образует микровключения в пирите и халькопирите.

Висмутовая минерализация представлена самородным висмутом, висмутином и сульфосолями системы Cu–Ag–Pb–Bi, заварицкитом и гипергенными оксидами висмута (Ятимов и др., 2019). Перечисленные минералы висмута обычно образуют взаимные сростки и сосредоточены в агрегатах галенита, ассоциирующего с халькопиритом (рис. 2, δ –r).

Заварицкит BiOF обнаружен в виде зерен размером до 10 мкм с извилистыми границами в составе сложного включения в халькопирите, представленного самородным висмутом, галенитом и продуктами их гипергенного изменения — оксидами висмута, англезитом (рис. 2, e, d). Вкрапленность субмикронных зерен заварицкита иногда присутствует в агрегатах оксидов висмута, обнаруженных в других образцах при изучении с применением СЭМ.

Типичный химический состав изученного заварицкита следующий (мас. %): Bi_2O_3 95.61, F 7.31, O = F₂ 3.07, сумма 99.85. Рассчитанная на сумму атомов, равную трем, кристаллохимическая формула имеет вид: $Bi_{1.01}O_{1.04}F_{0.95}$. Эти данные очень близки к теоретическому составу и формуле заварицкита. В одном из анализов установлена незначительная примесь железа (0.47 мас. % FeO).

Картины дифракции электронов были получены для двух фрагментов, на которые разбилось после травления плазмой самое крупное из найденных зерен заварицкита (рис. 2, ∂). Картина дифракции заварицкита хорошо соответствует теоретической [MAD (многоволновая аномальная дифракция) = 0.86°, совпадение по 9 полосам], построенной по структурной модели этого минерала (рис. 2, ∂), описанной в (Wyckoff, 1964). EBSD картирование участка показало, что структура обоих зерен соответствует заварицкиту. Они непосредственно заключены в агрегат аморфных оксидов висмута, развитый на контакте самородного висмута и халькопирита, не дающий картин ди-

Рис. 2. Позиция заварицкита в сульфидно-магнетитовых рудах (a-e) и результаты анализа методом EBSD (z-d). a – полосчатая текстура сульфидно-магнетитовой руды (полированный образец); δ – положение ассоциации минералов висмута в халькопирит-галенитовом гнезде (фотография аншлифа в отраженном свете); e – заварицкит и оксид висмута, замещающие самородный висмут (фотография аншлифа в обратно-отраженных электронах); e – картина дифракции электронов изученного заварицкита и наложенная теоретическая картина Кикучи заварицкита; d – EBSD карта участка с заварицкитом, белым обозначена область, не дающая полос Кикучи; e – полюсные фигуры заварицкита для EBSD карты на рис. 2, d. Zv – заварицкит, Bi – самородный висмут, Emp – эмплектит, Witt – виттихенит, Bs – висмутин, Gn – галенит, Chp – халькопирит, Mgt – магнетит, Ang – англезит, Bi_xO_v – оксиды висмута неуточненные, Bi₂O₃ – бисмит.

Fig. 2. Position of zavaritzkite in sulfide-magnetite ore (a-e) and results of EBSD analysis (z-d): a – banded structure of sulfide-magnetite ore (polished sample); δ – location of the bismuth minerals association in the chalcopyritegalena net (polished section in reflected light); e – zavaritzkite and bismuth oxide replacing the native bismuth (BSE photo); z – electron diffraction pattern of studied zavaritzkite and superimposed theoretical Kikuchi pattern of zavaritzkite; ∂ – EBSD map of a spot with zavaritzkite, white-colored area does not give Kikuchi bands; e –pole figures of zavaritzkite for the EBSD map on Fig. 2, ∂ . Zv – zavaritzkite, Bi – native bismuth, Emp – emplectite, Witt – wittichenite, Bs – bismuthite, Gn – galena, Chp – chalcopyrite, Mgt – magnetite, Ang – anglesite, Bi_xO_y – unspecified bismuth oxides, Bi₂O₃ – bismite.

фракции (рис. 2, ∂). Структура небольшого участка оксидов висмута, не контактирующих непосредственно с заварицкитом, идентифицируется как бисмит. Полюсные фигуры заварицкита соответствуют двум различно ориентированным монокристальным зернам (рис. 2, e).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Геохимическая связь висмута и фтора описана на многих рудных полях, связанных с гранитоидным магматизмом (Волошин, Пахомовский, 1986; Бадалов, 1991; Сидоров и др., 2007; Иващенко, 2011; Алексеев, Марин, 2014). В Кураминском хребте описано висмутовое оруденение в кварц-флюоритовых жилах среди гранитоидных интрузивов (Дунин-Барковская, Юсупов, 1974, 1976). Парагенезис висмутовых минералов с флюоритом на месторождениях этого региона свидетельствует об участии фтористых соединений в процессе гидротермального минералообразования (Дунин-Барковская, 1978). Это подтверждается данными Э.А. Дунин-Барковской и Р.Г. Юсупова о высоких содержаниях висмута (до 2000 г/т) в акцессорном топазе из магматических пород, увеличении содержания висмута в кислых породах с калиевой специализацией и приуроченности к ним висмутовых и флюоритовых месторождений (Дунин-Барковская, Юсупов, 1974, 1976).

В месторождениях и рудопроявлениях Кураминского хребта описано значительное число минералов висмута, включая самородный висмут, сульфиды и сульфосоли – висмутин, галенобисмутит, устарсит, козалит, лиллианит, сахароваит (Ві-содержащий джемсонит), кобеллит, эмплектит, виттихенит, айкинит, шапбахит, матильдит, бенжаминит, берриит; сульфотеллуриды и теллуриды – ингодит, тетрадимит, жозеит; селенид гуанахуатит, соединение состава Bi₂Te₂O. В окисленных рудах описаны оксиды висмута (Дунин-Барковская, 1978). Учитывая сказанное выше о фтор-висмутовой геохимической специализации района, находка заварицкита закономерна.

Чаще всего заварицкит образуется при окислении самородного висмута или висмутина в присутствии фтора во флюиде и непосредственно ассоциирует с минералами фтора. На месторождении Яхимов (Чехия) заварицкит найден в виде оторочек вокруг самородного висмута в агрегатах флюорита (Ondruš et al., 2003), а в литий-фтористых гранитах Дальнего Востока заварицкит с реликтами самородного висмута выполняет интерстиции между зернами топаза (Алексеев, Марин, 2014). Для заварицкита предполагается как гипогенное (Ondruš at al., 2003; Алексеев, Марин, 2014; Иващенко, Голубев, 2015), так и гипергенное происхождение (Доломанова и др., 1962).

На месторождении Акташ все обнаруженные нами выделения заварицкита непосредственно контактируют с гипергенными оксидами висмута. Субмикронные зерна заварицкита полностью заключены в оксидах висмута и, вероятно, являются реликтовыми. Самое крупное зерно локализовано на контакте халькопирита и самородного висмута и, возможно, является продуктом замещения последнего. Заварицкит представлен, хоть и мелкими, но монокристаллическими зернами, дающими четкие дифракционные картины, о чем свидетельствуют полученные полюсные фигуры (рис. 2, *e*). В то же время он окружен аморфными либо очень тонкозернистыми оксидами висмута, не дающим полос Кикучи и представляющими собой часто встречающуюся в гипергенных образованиях слабо окристаллизованную субстанцию. Морфологические особенности заварицкита в изученных образцах не позволяют однозначно оценить время его образования, однако не противоречат предположению о более позднем формировании относительно самородного висмута и более раннем относительно оксидов висмута.

Источником висмута для образования заварицкита могли служить более ранние сульфиды и самородный висмут, в то время как источник фтора не ясен. В непосредственной близости с заварицкитом фтористые минералы не обнаружены. Единственный минерал фтора, известный на месторождении, — флюорит — встречается в виде безрудных тонких жил, секущих известняки, отнесенных к завершающей стадии гипогенного минералообразования (Протодьяконова, 1972). Слабая степень гипергенных преобразований образцов руд, в которых найден заварицкит, и отсутствие в них минералов фтора указывает, скорее, на его позднее гипогенное происхождение с последующим замещением как заварицкита, так и других минералов висмута, аморфным агрегатом оксидов висмута.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Заварицкит впервые обнаружен в сульфидно-магнетитовых рудах скарнового месторождения Акташ. Эта находка первая не только для месторождения, но и для всей висмутоносной Кураминской подзоны Чаткало-Кураминской зоны. Заварицкит встречается как редкий минерал в сульфидно-магнетитовых рудах и тесно ассоциирует с самородным висмутом, галенитом и халькопиритом, а также гипергенными оксидами висмута и англезитом. Соответствие структуры изученного минерала заварицкиту подтверждено методом дифракции обратно рассеянных электронов.

Работа выполнена в рамках госбюджетной темы № АААА-А19-119061790049-3. Авторы благодарны профессору чл.-корр. В.В. Масленникову за консультации и руководство темой исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Алексеев В.И., Марин Ю.Б. Состав и эволюция акцессорной минерализации литий-фтористых гранитов Дальнего Востока как индикаторы их рудоносности // ЗРМО. **2014**. № 6. С. 1–16.

Бадалов С.Т. Геохимические особенности рудообразующих систем. Ташкент: Изд. Фан, **1991**. 144 с.

Волошин А.В., Пахомовский Я.А. Минералы и эволюция минералообразования в амазонитовых пегматитах Кольского полуострова. Л.: Наука, **1986**. 168 с.

Вольфсон Ф.И. Структура и генезис свинцово-цинковых месторождений Западного Карамазара. М.: Изд. АН СССР, **1951**. 245 с.

Вольфсон Ф.И. Титов В.Н. Основные особенности геологического строения Кансайского рудного поля / Геология свинцово-цинковых месторождений Кансайского рудного поля. М.: Наука, **1965**. С. 21–29.

Доломанова Е.И., Сендерова В.М., Янченко М.Т. Заварицкит (BiOF) – новый минерал из группы оксифторидов // ДАН СССР. **1962.** Т. 146. № 3. С. 680–682.

Дунин-Барковская Э.А., Юсупов Р.Г. Типоморфизм минеральных парагенезисов самородного висмута в породах и месторождениях Средней Азии // Изв. АН СССР. **1974**. № 9. С. 73–82.

Дунин-Барковская Э.А., Юсупов Р.Г. Геохимия висмута в интрузивных породах Кураминских гор Средней Азии // Геохимия. **1976**. № 3. С. 135–147.

Дунин-Барковская Э.А. Геохимия и минералогия висмута (Чаткало-Кураминские горы). Ташкент: Фан, **1978.** 272 с.

Иващенко В.И., Голубев А.И. Новые аспекты минералогии и металлогении Питкярантского рудного района // Труды Карельского научного центра РАН. Сер.: Геология докембрия. 2015. № 7. С. 127–148.

Иващенко В.И., Валкама М., Сундблад К., Голубев А.И., Алексеев В.Ю. Новые данные по минералогии и металлогении скарнов Питкярантского рудного района // Докл. РАН. 2011. Т. 440. № 2. С. 229–233.

Протодьяконова З.М. Минералогия месторождений / Геология и минеральные комплексы Западного Карамазара. М.: Недра, **1972**. 147–148.

Рахимов Ш.Х. Геолого-структурные условия локализации скарново-полиметаллических месторождений Карамазар. Ташкент: Фан, **1978**. 142 с.

Сидоров В.А., Волков А.В., Вольфсон А.А., Сидоров А.А. Золото-висмут-теллуридное оруденение в гранит-порфировом штоке Контактовый (Северо-восток России) // Докл. РАН. 2007. Т. 416. № 6. С. 789–793.

Ятимов У.А., Аюпова Н.Р., Блинов И.А., Котляров В.А. Висмутовые минералы сульфидномагнетитовых руд месторождения Акташ (Западный Карамазар, Таджикистан) // Минералогия. **2019**. Т. 5. № 4. С. 39–51.

Ятимов У.А., Сафаралиев Н.С., Котляров В.А. Пирофанит из скарново-сульфидно-магнетитовых руд месторождения Акташ (Западный Карамазар) / Уральская минералогическая школа. Екатеринбург: Альфа Принт, **2020**. С. 138–140.

Zavaritskite From Sulfide-Magnetite Ores of the Aktash Skarn Deposit (Western Karamazar)

U. A. Yatimov^{*a*, *b*, *, E. V. Belogub^{*a*}, V. V. Shilovskikh^{*c*}, and I. A. Blinov^{*a*}}

^aSouth Urals Federal Research Center of Mineralogy and Geoecology UB RAS, Institute of Mineralogy; Ilmeny Reserve, Miass, Chelyabinsk region, Russia ^bSouth Urals State University, Chelyabinsk, Russia ^cGeomodel Resource Center, Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia

feomodel Resource Center, Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Ru

*e-mail: umed1990@list.ru

The rare mineral zavaritzkite has been detected in sulfide-magnetite ores of the Aktash scarn deposit (North Tadzhikistan) and studied by complex of optical and scanning electron microscopy and backscattered electron diffraction analyses. Zavaritskite occurs in association with native bismuth, chalcopyrite, galena, and supergene bismuth oxides and anglesite. It is the first find of zavaritzkite not only in the Aktash deposit, but in the entire bismuth-bearing Kuraminskaya subzone of the Chatkal-Kuraminskaya metallogenic zone.

Keywords: zavaritskite, bismuth minerals, sulfide-magnetite ores, skarns, Aktash deposit, Western Karamazar

REFERENCES

Alekseev V.I., Marin Yu.B. Composition and evolution of accessory mineralization of Li–F granites in the Far East as indicators of their ore potential. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.).* **2014**. N 6. P. 1–16 (*in Russian*, English translation: Geol. Ore Deposits. **2015**. Vol. 57. N 8. P. 635–644).

Auer C. Die Mineralien der Wolfsgrubebei Seizim Liesingtal. Der Steirische Miner. 2019. Vol. 34. P. 5–11.

Badalov S.T. Geochemical features of ore forming systems. Tashkent: Fan, **1991**. 144 p. (*in Russian*).

Dolomanova E.I., Senderova V.M., Yanchenko M.T. Zavaritskite (BiOF) – a new mineral from the group of oxyfluorides. Dokl. USSR Acad. Sci. **1962**. Vol. 146. N 3. P. 680–682 (*in Russian*).

Dunin-Barkovskaya E.A., Yusupov R.G. Typomorphism of mineral parageneses of native bismuth in rocks and deposits of Central Asia. *Proc. USSR Acad. Sci.* **1974**. N 9. P. 73–82 (*in Russian*).

Dunin-Barkovskaya E.A., Yusupov R.G. Geochemistry of bismuth in intrusive rocks of the Kurama mountains of Central Asia. Geochemistry. **1976**. N 3. P. 135–147 (*in Russian*).

Dunin-Barkovskaya E.A. Geochemistry and mineralogy of bismuth (Chatkal and Kurama mountains). Tashkent: Fan, **1978**. 272 p. (*in Russian*)

Ferretti P., Camin C., Fassina B., Gentile P., Rocchetti I., Vecchi F. Miniera Tingherla (Frassilongo, Valle del Fersina). Aggiornamento di una località classica della mineralogia trentina. Rivista Mineralogica Italiana. 2018. Vol. 42. N 2. P. 108–141.

Ivaschenko V.I., Valkama M., Sundblad K., Golubev A.I., Alekseev V.Yu. New data on mineralogy and metallogeny of skarns of the Pitkyaranta ore region. Dokl. Earth Sci. 2011. Vol. 440. N 1. P. 1307–1316.

Ivaschenko V.I., Golubev A.I. New aspects of mineralogy and metallogeny of the Pitkyaranta ore region. Proc. Karelian SC Russ. Acad. Sci. Series: Precambrian Geology. **2015**. N 7. P. 127–148 (in Russian).

Kolitsch U., Rieck B., Voudouris P. Mineralogy and genesis of the Lavrion ore deposit: new insights from the study of ore and accessory minerals. In: *Mitt. Österr. Mineral. Ges.* Austria: MinPet, **2015**. N 161. P. 66.

Miles N.M., Hogarth D.D., Russell D.S. Wakefieldite, yttrium vanadate, a new mineral from Quebec. *Amer. Miner.* **1971**. Vol. 56. P. 395–410.

Moura A., Dória A., Neiva A.M.R., Gomes C.L., Creaser R.A. Metallogenesis at the Carris W–Mo– Sn deposit (Gerês, Portugal): constraints from fluid inclusions, mineral geochemistry, Re–Os and He–Ar isotopes. *Ore Geology Reviews.* **2014**. Vol. 56. P. 73–93.

Ondruš P., Veselovský F., Gabašová A., Hloušek J., Šrein V., Vavrín I., Skála R., Sejkora J., Drábek M. Primary minerals of the Jáchymov ore district. J. Czech Geol. Soc. 2003. Vol. 48. P. 19–147.

Protodyakonova Z.M. Mineralogy of deposits. In: Geology and mineral complexes of Western Karamazar. Moscow: Nedra, 1972. 147–148 (in Russian).

Rakhimov Sh.Kh. Geological and structural conditions of localization of skarn-polymetallic deposits of the Karamazar. Tashkent: Fan, **1978**. 142 p. (*in Russian*).

Rankin J., Lawrence L.J., Sharpe J.L., Williams P.A. Rare secondary bismuth, tungsten and molybdenum minerals from Elsmore, New England district of New South Wales. *Australian J. Miner.* **2002**. Vol. 8. N 1. P. 55–60. *Rewitzer C., Calvo M., Hochleitner R., Utrera C.* Adamite, austinite, schlegelite, dugganite and other uncommon minerals in the "Cogolla Alta" claim, Belalcázar, Córdoba, Spain. *Miner. Up.* **2018**. Vol. 5. N 2. P. 50–77.

Sejkora J., Ondruš P., Fikar M., Veselovský F., Mach Z., Gabašová A., Skoda R., Beran P. Supergene minerals at the Huber stock and Schnöd stock deposits, Krásno ore District, the Slavkovský les area, Czech Republic. J. Czech Geol. Soc. 2006. Vol. 51. P. 57–101.

Sidorov V.A., Volkov A.V., Volfson A.A., Sidorov A.A. Gold-bismuth-telluride mineralization in a granite-porphyry stock Kontaktovy (North-East of Russia). Dokl. Earth Sci. 2007. Vol. 417. N 1. P. 1164–1168.

Vol'fson F.I. The structure and genesis of lead-zinc deposits of Western Karamazar. Moscow: USSR Acad. Sci., **1951**. 245 p. (*in Russian*).

Vol'fson F.I., Titov V.N. Main features of geological structure of the Kansai ore field. In: Geology of Pb–Zn deposits of the Kansai ore field. Moscow: Nauka, **1965.** P. 21–29 (in Russian).

Voloshin A.V., Pakhomovsky Ya.A. Minerals and the evolution of mineral formation in amazonite pegmatites of the Kola Peninsula. Leningrad: Nauka, **1986**. 168 p. (*in Russian*).

Wyckoff R.W.G. Crystal Structures. Vol. 1. N.Y., London: Wiley, 1963. 467 p.

Yatimov U.A., Ayupova N.R., Blinov I.A., Kotlyarov V.A. Bismuth minerals of sulfide-magnetite ores of the Aktash deposit (Western Karamazar, Tajikistan). *Mineralogy*. **2019**. Vol. 5. N. 4. P. 39–51 (*in Russian*).

Yatimov U.A., Safaraliev N.S., Kotlyarov V.A. Pyrophanite from skarn-sulfide-magnetite ores of the Aktash deposit (Western Karamazar). In: *The Urals miner. school.* Yekaterinburg: Alfa Print, **2020**. P. 138–140 (*in Russian*).

= МИНЕРАЛЫ И ПАРАГЕНЕЗИСЫ —

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПЛАСТИЧЕСКИ ДЕФОРМИРОВАННОГО ОЛИВИНА ИЗ ОФИОЛИТОВЫХ ПЕРИДОТИТОВ И ДУНИТОВ МАССИВОВ КРАКА (ЮЖНЫЙ УРАЛ)

© 2021 г. д. чл. Д. Е. Савельев^{1, *}, Д. А. Артемьев^{2, **}

¹Институт геологии УФИЦ РАН, ул. К. Маркса, 16/2, Уфа, 450077 Россия ²Южно-Уральский ФНЦ минералогии и геоэкологии УрО РАН, территория Ильменский заповедник, Миасс, Челябинская обл., 456317 Россия *e-mail: savl71@mail.ru **e-mail: artemyev@mineralogy.ru

> Поступила в редакцию 13.11.2020 г. После доработки 11.12.2020 г. Принята к публикации 11.12.2020 г.

Породообразующий оливин из мантийных ультрамафитов массивов Крака исследован комплексом методов, включающих микроструктурный анализ, сканирующую электронную микроскопию и LA-ICP-MS. Во всех изученных образцах перидотитов и дунитов зерна оливина демонстрируют отчетливо выраженную предпочтительную кристаллографическую ориентировку, что является свидетельством образования пород в условиях высокотемпературного пластического течения. Оливин из околорудных дунитов на месторождениях подиформных хромититов в значительной степени обеднен алюминием по сравнению с оливином из перидотитов и тонких дунитовых прожилков в дунит-перидотитовом комплексе. В агрегатах оливина из инициальных дунитов обнаружены многочисленные выделения высокоглиноземистых хромшпинелидов в виде тонких игл и стержней, переходящих в морфологически более сложные выделения по мере их укрупнения. Их появление интерпретируется как результат связанных с пластической деформацией оливина процессов сегрегации примесей в оливине, коалесценции и сфероидизации новообразованных зерен хромшпинелидов.

Ключевые слова: оливин, хромшпинелид, офиолиты, ультрамафиты, пластическое течение, деформационно-индуцированные процессы, сегрегация примесей, Южный Урал, Крака

DOI: 10.31857/S0869605521010111

введение

Оливин является главным минералом мантийного разреза офиолитовых комплексов, которые рассматриваются в качестве фрагментов верхней мантии геологического прошлого, что определяет важность изучения его геохимических и структурных особенностей. Многолетние исследования офиолитовых ультрамафитов привели исследователей к выводу о том, что они образовались в результате высокотемпературной пластической деформации и являются "мантийными тектонитами" (Carter, 1976; Poirier, 1985; Nicolas et al., 1971 и др.). В этой связи появилось значительное число работ, посвященных изучению механизмов пластической деформации оливина и его дислокационной структуры (Kohlstedt et al., 1976; Karato et al., 2008, и др.), а также проблемам геохимии оливина, включая вопросы изоморфных замещений в оливине, распределения примесей в системе оливин–расплав (Бершов и др., 1981; Минеева и др., 2003; Grant, Wood, 2010; Дудникова, Урусов, 2014; и др.), диффузии примесных элементов в кристаллической решетке оливина (Spandler et al., 2007; 2010). Большую актуальность приобрели вопросы взаимосвязи геохимических особенностей мантийного оливина с эволюцией его структуры, вызванной пластическими деформациями.

В большинстве работ, посвященных петрологии и рудоносности офиолитовых массивов, главное внимание уделяется переносу вещества расплавами и флюидами и недооценивается роль твердофазных процессов, происходящих при изменении структуры деформируемых пород. Имеющиеся структурные свидетельства наибольшей мобильности наиболее тугоплавкой ассоциации (оливин + хромит) в массивах офиолитовых ультрамафитов ограничивают возможности использования магматических гипотез для объяснения их генезиса. Альтернативные представления о формировании хромититов в офиолитах основаны на реакционно-магматических моделях (Kelemen et al., 1992: Gonzalez-Jimenez et al., 2014: Arai, Miura, 2015, и др.), флюиднометасоматических моделях (Borisova et al., 2012; Пушкарев и др., 2015; Johan et al., 2017, и др.) и моделях смешения расплавов (Ballhaus, 1998; Lago et al., 1982; Leblanc, Ceuleneer, 1992). Применение моделей смешения магм для объяснения генезиса хромититов сталкивается с проблемой "свободного пространства" для осаждения больших объемов руд, которое отсутствует в условиях низко-пористой верхней мантии. В модели взаимодействия расплав-мантия трудно объяснить часто наблюдаемые резкие контакты дунитов и гарцбургитов, а также увеличение содержания ортопироксена в приконтактовых частях гарцбургитов. Кроме того, в этой модели отсутствует механизм образования хромититов как геологических тел.

Обнаружение минеральных фаз, содержащих флюидные компоненты, указывает на присутствие флюидов в момент кристаллизации хромшпинелидов. Вместе с тем, вопрос о ведущей роли флюидов при образовании хромититов не может быть положительно решен при опоре только на такие находки, поскольку оцененная по обнаруженным включениям концентрация флюидов составляет сотые доли процента. Для оценки роли флюидов необходимо указать формы переноса хрома флюидной фазой в необходимых количествах и механизмы отложения его в дунитах.

Авторами статьи разрабатывается реоморфическая модель дифференциации вещества в офиолитовых ультрамафитах (Савельев, 2018; Савельев, Федосеев, 2019, и др.). В рамках этой модели обсуждаются гидродинамика поднимающегося мантийного потока, различие в реологических свойствах оливина и ортопироксена. Значительные перемещения кристаллических масс в виде мантийных потоков (Anderson, 1989) вызывают деформации глубинных пород. В данной работе в развитие идей геохимии твердого тела (Урусов и др., 1997) показана связь пластической деформации и вещественных изменений мантийного оливина.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

При изучении офиолитовых ультрамафитов почти всегда приходится иметь дело с различной степенью проявления наложенных процессов, в первую очередь серпентинизации. Для настоящего исследования были выбраны породы, в которых проявлена лишь низкотемпературная (петельчатая) серпентинизация, при которой сохраняется первичная структура пород и состав реликтовых минералов (оливина, пироксенов и хромшпинелидов). В изученных образцах прожилки серпентина накладываются на первичные высокотемпературные деформационные структуры, не смещая их, что позволяет идентифицировать такие элементы подобных структур, как минеральная уплощенность, линейность, предпочтительная кристаллографическая ориентировка индивидов.

Для петроструктурных и микроструктурных исследований изготавливались стандартные шлифы из ориентированных образцов. Петроструктурные исследования образцов проводились на столике Фёдорова, дислокационная структура оливина изучалась при помощи методики окислительного декорирования дислокаций (Kohlstedt et al., 1976) путем нагрева образцов на воздухе при температуре 850 °C в течение 1 ч.

Электронно-микроскопические исследования и изучение состава минералов проводились в полированных шлифах на сканирующем электронном микроскопе Vega 3 SBH Tescan с энергодисперсионным анализатором x-Act Oxford Instruments (ИПСМ РАН, Уфа). Обработка спектров осуществлялась автоматически при помощи программного пакета AzTec One с использованием методики TrueQ. Режим съемки: ускоряющее напряжение 20 кВ, ток зонда 1 нА, время накопления спектра в точке 60 с в точечном режиме. Двух- и трехвалентное железо рассчитывалось в предположении стехиометрии хромшпинелидов.

Элементы-примеси в оливине определялись методом лазерной абляции на массспектрометре с индуктивно связанной плазмой (LA-ICP-MS). Масс-спектрометр Agilent 7700х был оснащен программным комплексом MassHunter и лазерной приставкой New Wave Research UP-213 (ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН, г. Миасс). Параметры лазера: Nd : YAG, длина волны излучения 213 нм, энергия пучка 10-12 Дж/см², частота повторения импульсов 5-10 Hz, диаметр пятна абляции 80-100 мкм, предабляции -110 мкм, несущий газ – Не, скорость потока 0.6 л/мин. Время работы лазера: 10 с (предабляция) + 30 с (background, холостой ход) + 60 с (время анализа). Параметры массспектрометра: RF Power – 1450 Вт, рабочий газ – Ar, скорость несущего потока 0.95 л/мин, плазмообразующий поток Ar – 15 л/мин, охлаждающий поток Ar – 0.95 л/мин. Калибровка масс-спектрометра осуществлялась на калибровочных мультиэлементных растворах и NIST SRM-612. Уровень оксидных ионов (²³²Th¹⁶O/²³²Th) поддерживался ниже 0.2%. Соотношение ²³⁸U/²³²Th было близко к 1. Время интегрирования составляло 10-30 мс. Для градуировки и расчета использовались международные стандарты стекол – USGS GSD-1g и USGS BCR-2g. Расчет проводился в программе Iolite с использованием ²⁵Мg в качестве внутреннего стандарта (Paton et al., 2011).

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ОБСТАНОВКА

Ультраосновные массивы Крака расположены в западной части южного сегмента Уральского складчатого пояса. Они занимают площадь около 900 км² и участвуют в образовании одного из наиболее крупных офиолитовых комплексов мира. В их составе доминируют в различной степени серпентинизированные мантийные перидотиты (преимущественно шпинелевые лерцолиты) с подчиненными дунитовыми телами. От вмещающих вулканогенно-осадочных пород северной части Зилаирского синклинория ультрамафиты отделены различной по мощности полосой серпентинитового меланжа. В западной части массива Средний Крака, помимо пород мантийного разреза, ограниченным распространением пользуются ультрамафиты переходного мантийно-корового комплекса (верлиты, клинопироксениты) и габброиды.

Ультрамафиты вмещают многочисленные проявления хромититов, которые располагаются внутри различных по мощности дунитовых обособлений. Вблизи границы Мохо они обычно представлены крупными телами дунитов, включающих вкрапленные хромититы, а во внутренних частях мантийного разреза массивные хромититы приурочены к относительно небольшим линзовидным телам дунитов. В соответствии с морфологической классификацией (Cassard et al., 1981), большая часть проявлений может быть отнесена к конкордантным, в строении которых доминируют вкрапленные руды; реже встречаются субконкордантные залежи массивных и густовкрапленных хромититов.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Характеристика образцов. Для изучения были выбраны образцы шпинелевых перидотитов и дунитов, представляющие различные участки массивов (рис. 1). Образцы СК-1863-3, СК-1868-3 и СК-1870 отобраны из мощных дунитовых тел западной части массива Средний Крака (рис. 1, в), вмещающих обширную редковкрапленную хромититовую минерализацию (Saveliev, Blinov, 2017; Савельев, 2018). Первые два образца представляют рудовмещающие дуниты месторождения Правый Саксей, расположенного в непосредственной близости от границы мантийного и корового разреза офиолитов (петрологическая граница палео-Мохо), а образец СК-1870 является дунитом месторождения Левый Саксей, расположенного в 150-200 м ниже по разрезу, внутри мантийной дунит-гарцбургитовой последовательности. Образец ЮК-1382 отобран во внутренней части мантийного разреза массива Южный Крака и представляет собой околорудный дунит месторождения Большой Башарт (рис. 1, г). Месторождение сложено массивными и густовкрапленными хромититами и локализовано внутри дунитового тела мощностью 20-30 м среди шпинелевых перидотитов (Савельев, 2018). Перидотит СК-103-2LВ и дунит CK-103-2DA отобраны на участке "Месторождение № 33" в восточной части массива Средний Крака. Дунит представляет собой тонкую оболочку мощностью от 0.5 до 3 м вокруг линзовидной (подиформной) залежи массивного хромитита, а перидотит – породу, вмещающую хромитоносную ассоциацию (Савельев и др., 2016). Расстояние между точками отбора этих образцов составляет 5 м. В образце перидотита фиксируется тонкий дунитовый прожилок мощностью 3-5 см, поэтому для более детального исследования состава оливина были изготовлены препараты с шагом 5−8 мм (рис. 1, ∂, е).

Поскольку в офиолитовых ультрамафитах рудные скопления хромшпинелидов всегда приурочены к дунитам, изученные образцы можно рассматривать как "стоп-кадры" различных стадий процесса, приводящего к образованию дунитовых тел с хромитовым оруденением: от инициальных дунитовых прожилков (CK-103-2LB) через дуниты с редковкрапленным оруденением (CK-1863, 1868, 1870) к типично подиморфным телам с массивными хромититами (ЮК-1382, CK-103-2DA). Особенность образцов дунитов из западной части массива Средний Крака заключается в том, что они пронизаны тонкими прожилками клинопироксенитов, питающих мафит-ультрамафитовый переходный мантийно-коровый комплекс офиолитовой ассоциации.

Петроструктурные особенности оливина. Структурные исследования всех образцов дунитов и перидотита показали, что эти породы представляют собой типичные мантийные тектониты с хорошо развитыми структурными элементами – линейностью и минеральной уплощенностью (Савельев и др., 2016). На рис. 2 приведены изображения дислокационной структуры оливина из образца CK-103-2LB, полученные путем термического окислительного декорирования. На электронно-микроскопических снимках видны отдельные дислокации, линии которых ориентированы перпендикулярно к плоскости изображения (рис. 2, *a*, участок 1), а также образованные ими стенки (участок 3). В других случаях ориентировка дислокационных линий образует острый угол с плоскостью изображения (рис. 2, а, участок 2). Плотность дислокаций изменяется от $n \times 10^6$ см⁻² на рекристаллизованных участках до $n \times 10^7$ см⁻² в наиболее искаженных областях кристаллов (рис. 2, δ). На снимках в проходящем свете видны различные системы линий скольжения, образованные подвижными дислокациями (рис. 2, в, г), при этом в кристаллах оливина часто наблюдается активизация поперечного скольжения. Различная ориентировка линий скольжения позволяет идентифицировать блоковую внутреннюю структуру.

Зерна оливина и ортопироксена из перидотитов и дунитов всех изученных образцов характеризуются наличием доменной внутренней структуры, полос пластического излома, кинк-бандов (рис. 3). Для индивидов оливина выявлена сильная предпочти-



Рис. 1. Геологическое строение хромититовых проявлений массивов Крака и места отбора исследованных образцов. a – обзорная схема, δ – массивы Крака [1 – вмещающие осадочные породы, 2 – габброиды и ультрамафиты коровой части разреза и переходного комплекса, 3 – мантийный разрез (шпинелевые и шпинель-плагиоклазовые перидотиты с подчиненными дунитами), 4 – серпентиниты]; a– ∂ – поперечные разрезы через Саксейскую хромитоносную зону (a), месторождение Большой Башарт (z), месторождение № 33 (∂) с точками отбора образцов [1 – дуниты (D), 2 – шпинелевые перидотиты (гарцбургиты Hb, лерцолиты Lc), 3 – верлиты, пироксениты (WPx), 4 – массивные и вкрапленные хромититы, 5 – точки отбора образцов, пунктирная линия – полосчатость (минеральная уплощенность)]; ж – ориентированный образец СК-103-2LB (перидотит (0) с тонкими прожилками дунита (1–9), белые линии – места отбора шлифов). **Fig. 1.** Geology of chromitite occurrences in Kraka massifs and locations of studied samples.

тельная кристаллографическая ориентировка решетки, причем в перидотитах обычно наблюдаются петроструктурные узоры, сформированные однокомпонентной системой трансляционного скольжения (010)[100], тогда как в дунитах преимущественным





 a, δ – изображения в режиме обратно-рассеянных электронов; a, ϵ – микрофотографии в проходящем свете, николи скрещены. Цифры на рисунке: 1 – участок с плотностью дислокаций 2.8×10^7 см⁻², 2 – участок с плотностью дислокаций порядка 10^6 см⁻², 3 – дислокационные стенки. Spl – хромшпинелид, Srp – серпентин. **Fig. 2.** Dislocation structure of olivine from sample CK-103-2LB which identified with oxidative annealing method.

распространением пользуется множественное скольжение по системе $\{0kl\}$ [100] (Saveliev, Blinov, 2017).

Геохимические особенности оливина. Породообразующий оливин характеризуется высоким содержанием форстеритового минала (Fo), которое изменяется от 0.91 в перидотитах до 0.94 в околорудных дунитах. В табл. 1 представлены результаты изучения оливина методом LA-ICP-MS. Все зерна, в которых проводилось изучение состава микроэлементов, были исследованы методом рентгеноспектрального микроанализа.

Рис. 3. Структуры ультрамафитов из офиолитов Крака.

a – кинк-банды в крупных оливиновых зернах (белые стрелки); δ – малоугловые границы в оливине (белые стрелки); δ – необласты оливина, образованные по механизму ротационной рекристаллизации в крупном деформированном оливине, слева снизу белые стрелки указывают на кинк-банд; e – деформированный энстатит с кинк-банд структурой (белые стрелки), ламели диопсида, паргасита и изогнутое включение оливина, по (Савельев и др., 2017). оl – оливин, spl – хромшпинелиды, srp – серпентин, amp – амфибол. Изображения в проходящем свете, николи скрещены. **Fig. 3.** Structures of ultramafic rocks from Kraka ophiolites.



Компоненты	1	2	3	4	5	6	7	8
Число анализов	3	3	3	3	4	2	3	2
SiO ₂ , мас. %	40.0	40.04	40.23	39.73	40.04	40.11	39.98	39.96
FeO	8.57	8.65	8.47	8.73	8.43	8.53	8.58	8.47
MnO		0.08		0.07			0.08	
MgO	51.01	50.99	51.06	51.07	51.12	50.96	51.00	51.17
NiO	0.41	0.24	0.24	0.40	0.41	0.39	0.35	0.40
Сумма	100	100	100	100	100	100	100	100
Si (к.ф.)	0.971	0.972	0.976	0.965	0.972	0.974	0.971	0.969
Fe	0.174	0.175	0.172	0.177	0.171	0.173	0.174	0.172
Mn		0.002		0.002			0.002	
Mg	1.847	1.846	1.847	1.849	1.850	1.845	1.846	1.851
Ni	0.008	0.005	0.005	0.008	0.008	0.008	0.007	0.008
Fo	0.914	0.913	0.915	0.913	0.915	0.914	0.914	0.915
Число анализов	3	2	3	2	3	2	3	1
Li, ppm	1.45	1.36	1.02	0.91	1.04	1.25	0.59	1.78
Na	16.6	17.5	8.1	9.7	7.2	10.0	10.2	5.8
Al	163	70	26	65	55	74	66	13
Р	192	191	178	158	162	201	228	206
Ca	166	244	188	226	235	214	252	215
Sc	2.44	3.96	2.81	4.01	4.46	2.73	3.16	3.73
Ti	5.83	8.09	5.72	9.16	8.56	10.45	9.96	6.77
V	0.87	0.59	0.60	0.64	0.59	1.13	0.79	0.51
Cr	19.7	12.3	13.8	17.4	15.3	13.7	14.7	13.9
Mn	1062	1063	1045	999	998	1094	1078	1044
Co	139	128	135	130	131	126	133	140
Ni	3616	3447	3458	3431	3524	3435	3421	3560
Cu	0.82	1.28	0.73	1.07	0.68	0.96	0.95	0.63
Zn	35.9	41.2	37.4	31.4	34.3	34.1	35.1	35.5
Ga	0.080	0.043	0.015	0.045	0.017	0.007	0.034	
Ge	0.779	0.853	0.699	0.825	0.810	0.648	0.763	0.775
Sr	0.007	0.032	0.015	0.034	0.033	0.009	0.041	0.051
Y		0.005	0.004	0.009		0.026	0.019	
Sn	0.867	0.816	0.841	0.811	0.771	0.851	0.725	0.771
Yb			0.003	0.012	0.005	0.004	0.011	
Lu		0.002	0.001	0.003	0.001		0.002	0.003

Таблица 1. Средние составы оливина из перидотитов и дунитов массивов Крака **Table 1.** Average composition of olivine grains from peridotites and dunites of Kraka massifs
Компоненты	9	10	11	12	13	14	15	16
Число анализов	3	2	2	3	1	3	3	4
SiO ₂ , мас. %	40.01	40.16	40.30	40.36	40.20	40.25	40.31	40.37
FeO	8.45	7.66	6.36	6.25	6.25	8.51	7.66	6.11
MnO								
MgO	51.21	51.78	52.72	53.04	53.14	51.14	52.03	53.09
NiO	0.33	0.39	0.63	0.36	0.41	0.10		0.43
Сумма	100	100	100	100	100	100	100	100
Si (к.ф.)	0.970	0.971	0.969	0.969	0.965	0.976	0.973	0.969
Fe	0.171	0.155	0.128	0.125	0.125	0.172	0.154	0.122
Mn								
Mg	1.852	1.867	1.891	1.899	1.902	1.850	1.873	1.900
Ni	0.006	0.008	0.012	0.007	0.008	0.002		0.008
Fo	0.915	0.924	0.937	0.938	0.938	0.915	0.924	0.939
Число анализов	3	2	3	2	1	3	3	3
Li, ppm	0.86	0.76	1.15	0.93	1.10	0.84	0.90	1.22
Na	11.3	7.2	7.4	8.0	10.0	14.9	10.7	5.9
Al	47	32	6	132	8	10	11	8
Р	238	180	197	213	227	234	198	194
Ca	219	212	278	248	428	833	568	245
Sc	3.31	3.28	3.29	3.48	3.75	4.01	3.96	3.50
Ti	7.60	2.15	4.61	6.57	6.82	6.19	4.23	4.54
V	0.58	0.57	0.37	0.40	0.38	0.21	0.37	0.17
Cr	14.7	11.9	17.8	17.5	19.7	11.1	40.2	18.6
Mn	936	840	785	834	883	1389	1134	864
Co	133	129	120	96	116	122	115	98
Ni	3565	3831	4764	3755	3538	1586	2201	3821
Cu	1.02	0.52	0.66	0.87	0.63	0.66	0.45	0.84
Zn	35.3	35.6	28.4	16.4	30.4	31.4	31.0	14.2
Ga	0.027	0.047		0.024				
Ge	0.834	0.742	0.636	0.810	0.750	1.010	0.829	0.754
Sr	0.037	0.024	0.005	0.226	0.032	0.163	0.140	0.030
Y						0.001	0.010	
Sn	0.829	0.805	0.862	0.814	0.856	0.763	0.808	0.813
Yb	0.008		0.006			0.009	0.003	0.005
Lu	0.002		0.001	0.001	0.001			

Таблица 1. Окончание

Примечание. 1 – СК-103-2LВ-0, 2 – СК-103-2LВ-1, 3 – СК-103-2LВ-2, 4 – СК-103-2LВ-3, 5 – СК-103-2LВ-4, 6 – СК-103-2LВ-5, 7 – СК-103-2LВ-6, 8 – СК-103-2LВ-8, 9 – СК-103-2LВ-9, 10 – СК-103-4, 11 – СК-103-2DA, 12 – СК-1860, 13 – СК-1863-3, 14 – СК-1868-3, 15 – СК-1870, 16 – ЮК-1382.





I – перидотит CK-103-2LB, *2* – дунит CK-103-2DA, *3* – дунит ЮК-1382, *4* – дуниты Саксейской площади. **Fig. 4**. Dependence on trace elements concentrations (ppm) from forsterite end member value.

Вариации содержаний ряда элементов (Ca, P, V, Li, Ge, Sn) почти не обнаруживают зависимости от состава пород и содержания форстеритового минала, тогда как вариации содержаний других примесей (Ni, Mn, Co, Zn, Al, Ti, Cr, Na) характеризуются большей или меньшей зависимостью от положения в разрезе и магнезиальности оливина (табл. 1, рис. 4). Наиболее высокие концентрации характерны для сидерофильных элементов – никеля (3421–4764 ppm), марганца (785–1094 ppm) и кобальта (90–150 ppm).

Концентрация Ni положительно коррелирует с содержанием Mg, причем отмечаются два параллельных тренда: 1) с повышенным, в среднем, содержанием никеля, этот тренд характерен для оливина с участка подиформной залежи месторождения № 33; 2) с пониженным содержанием никеля, этот тренд характерен для дунитов с вкрапленным оруденением вблизи петрологической границы Мохо. Отмечены отрицательные зависимости содержаний Mn и Co от содержания форстеритового минала в оливине, причем в этом случае также проявлены параллельные тренды, обусловлен-



Рис. 5. Вариации содержаний Al и Cr (ppm) по разрезу образца CK-103-2LB. Для сравнения справа показаны составы зерен оливина из дунитов, вмещающих подиформные хромититовые тела **Fig. 5.** Variations of Al and Cr concentrations (ppm) across sample CK-103-2LB.

ные в среднем более высоким содержанием марганца и более низким — кобальта в оливине из дунитов вблизи петрологической границы Мохо.

Значительные вариации концентраций фиксируются для Са (80–850 ppm). При этом выявляются два тренда, соединяющихся в области наиболее магнезиального состава оливина (рис. 4). Первый тренд наблюдается в оливине из дунитов Саксейской площади (на границе с коровым разрезом), он характеризуется высокими концентрациями кальция (250–800 ppm). Второй тренд характерен для дунитов внутренних частей мантийного разреза (80–300 ppm), при этом отмечается слабое увеличение содержания кальция с ростом магнезиальности оливина.

Для Ті характерны значительные вариации содержания в оливине из образца СК-103-2LB (2.1–10.5 ppm) с минимальным содержанием в центральной части дунитового прожилка. В остальных образцах дунитов концентрация титана находится на уровне 4–6 ppm и практически не зависит от магнезиальности. Сходное поведение характерно для лития. В перидотите CK-103-2LB его содержание изменяется в пределах 0.5–1.8 ppm, в дунитах составляет 0.8–1.2 ppm. Постепенное уменьшение с ростом магнезиальности оливина фиксируется для цинка вне зависимости от положения в разрезе.

Содержание Na в оливине из перидотита CK-103-2LB варьирует довольно значительно (5–17 ppm), снижаясь в оливине из дунитовых обособлений. Минимальные концентрации натрия отмечены в околорудных дунитах ЮК-1382 и CK-103-2DA (5–6 ppm). В дунитах Саксейской площади фиксируется значительный диапазон концентраций натрия с четкой обратной зависимостью от магнезиальности оливина.

В целом, для всей выборки изученных зерен оливина характерен значительный разброс содержаний Al. В оливине из перидотита CK-103-2LB концентрация алюминия варьирует в пределах 10–150 ppm (рис. 5), увеличиваясь до 163 ppm на контакте с тонким дунитовым прожилком. В отдельных случаях зафиксированы аномальные содержания (до 470 ppm), что связано с захватом включений тонких выделений хромшпинелидов (см. ниже). Минимальная концентрация алюминия установлена в оливине из околорудных дунитов подиформных залежей СК-103-2DA и ЮК-1382 (6–8 ppm).

Сг в изученных зернах оливина присутствует в небольших количествах, вариации его содержаний незначительны (11.9–19.7 ppm) за исключением нескольких анализов. В одном случае фиксируется повышение концентрации хрома до 84 ppm в дуните СК-1870 (среднее 40 ppm), а в другом – аномальное повышение содержания до 174 ppm, сопровождающееся также увеличением концентрации алюминия. Последний случай связан с захватом микронного включения новообразованного хромшпинелида. Отчетливой зависимости содержания хрома в оливине от магнезиальности оливина не отмечается.

LA-ICP-MS исследования показали два главных типа распределения содержаний Al и Cr в зернах оливина (рис. 6). В некоторых зернах наблюдается постепенное изменение содержаний данных элементов (рис. 6, a, δ), в других случаях на графиках видны резкие перепады содержаний (рис. 6, s, e), указывающие на присутствие субмикронных частиц шпинелидов. В первом случае алюминий и хром вероятно "встроены" в кристаллическую решетку оливина либо как изоморфные примеси, либо как внедренные атомы.

На рис. 7 показаны несколько бинарных диаграмм, характеризующих взаимосвязь содержаний некоторых примесных элементов в оливине между собой. Выявляется положительная корреляция в поведении Al по отношению к Na (+0.39), Cr (+0.8) и Ti (+0.78). В то же время не обнаруживается связи между содержаниями Li и Sc, также не выявлено связи между концентрациями Ti и Cr. При этом отмечается некоторое отличие в поведении пар элементов Al–Na, Al–Cr и Al–Ti в перидотите CK-103-2LB и дунитах. Для зерен оливина из перидотита, в целом, характерно постепенное увеличение содержаний Na, Cr и Ti при увеличении концентрации Al и более высокое в среднем содержание всех рассматриваемых элементов. Для изученных зерен оливина из дунитов характерны значительно более низкие содержания Na, Cr и Ti, за исключением образца CK-1860, где зафиксированы аномально высокие концентрации Al при его равномерном распределении в областях абляции.

Составы сосуществующих минералов. Оливин во всех изученных образцах ультрамафитов находится в ассоциации с хромшпинелидами, а в образцах перидотитов – также с пироксенами. В отличие от исследованного оливина, характеризующегося относительно выдержанным составом по главным элементам, состав сосуществующих хромшпинелидов довольно изменчив (табл. 2). Вариации состава хромшпинелидов определяются главным образом изменением атомного отношения Cr/(Cr+Al), обычно определяемым как "хромистость" (Cr#).

В масштабе массивов и хромитоносных зон часто отмечается значительный контраст составов хромшпинелидов из перидотитов, с одной стороны, и этих же минералов из хромититов и околорудных дунитов – с другой. Данный контраст иллюстрирует диаграмма в координатах Fo–Cr# (рис. 8), на которую нанесены составы сосуществующих оливина и хромшпинелидов. Фигуративные точки образуют два обособленных поля – перидотитовое и дунитовое. Первое расположено в области составов реститов с минимальной степенью плавления мантийного источника (10–15%), второе – в области составов с предельной степенью плавления (выше 40%). При рассмотрении вариаций состава тех же минералов в микроскопическом масштабе, например внутри образца CK-103-2LB, представляющего собой перидотит с инициальными прожилками дунитов, наблюдается постепенное увеличение хромистости шпинелидов и магнезиальности оливина при переходе от области с высоким содержанием пироксенов к существенно оливиновым участкам.

На основе составов сосуществующих минералов были рассчитаны температуры минеральных равновесий с помощью оливин-хромшпинелевого геотермометра (Ono, 1983; Fabries, 1979; Roeder et al., 1979; O'Neill, Wall, 1987; Ballhaus et al., 1991), двупи-



Рис. 6. Различные типы распределений элементов-примесей в зернах оливина. **Fig. 6.** Different types of trace element distribution in olivine grains.

роксенового геотермометра (Wood, Banno, 1973; Wells, 1977; Brey, Köhler, 1990) и ортопироксенового геотермометра (Brey, Köhler, 1990). Для оценки температуры также использовались измеренные содержания алюминия в оливине (De Hoog et al., 2010). Во



Рис. 7. Корреляционные диаграммы содержаний элементов-примесей (ppm) в оливине. *I*-4 – средние содержания [*I* – перидотит CK-103-2LB, *2* – дунит CK-103-2DA, *3* – дунит ЮК-1382, *4* – дуниты Саксейской площади (CK-1860, 1863-3, 1868-3, 1870)], *5* – анализы оливина из дунитов, *6* – анализы оливина из перидотитов.

Fig. 7. Correlations of trace elements concentrations (ppm) in olivine.

всех случаях для расчетов привлекались анализы внутренних частей зерен размером не менее 50 мкм.

Наиболее высокие температуры дает двупироксеновый геотермометр (рис. 9). Согласно более поздней версии этого геотермометра (Вгеу, Köhler, 1990), для перидотитов СК-103-4 и СК-103-2LВ оценки температуры попадают в интервал 850–1000 °С. Оливин-хромшпинелидовая геотермометрия в перидотитах фиксирует температурный интервал 600–800 °С. Во всех образцах дунитов отмечается увеличение температуры оливин-хромшпинелидового равновесия до 700–950 °С. В то же время оценки температуры, рассчитанные по содержанию в оливине алюминия, демонстрируют обратную направленность: минимальные температуры установлены для дунитов (650– 720 °С, в одном случае до 820 °С), максимальные – для перидотитов (730–915 °С).

Систематическое расхождение полученных оценок объясняется кинетическими особенностями обменных реакций в соответствующих парах, либо процессами переуравновешивания в субсолидусных условиях (Оzawa, 1986). Среди субсолидусных факторов обычно учитывается характер остывания пород и взаимодействие с просачивающимися флюидами (Базылев, Силантьев, 2000, и др.), но совершенно не рассматривается такой фактор перераспределения элементов, как пластическая деформация. Вместе с тем, расхождение показаний "Al-в-оливине" и прочих геотермометров лучше всего объясняется именно истощением алюминием образцов околорудных дунитов, претерпевших наиболее интенсивное пластическое течение.

Новообразованные хромшпинелиды в оливине. В образце CK-103-2LB были выявлены многочисленные новообразованные зерна хромшпинелидов в поликристаллическом оливине (рис. 10), варьирующие по морфологии и размерам. Наиболее тонкие игольчатые выделения (0.3–0.5 мкм толщиной и до 10 мкм длиной) локализованы в объеме зерен оливина, а более крупные удлиненные выделения приурочены к низко-

Table 2. Avera	ge comp.	osition of	chromia	n spinel g	rains fror	n peridot	ites and	dunites of	f Kraka n	lassifs						
№ п/п	1	2	3	4	5	6	7	8	6	10	11	12	13	14	15	16
Число анализов	3	8	2	2	5	4	1	3	7	1	2	4	3	2	5	5
Al ₂ O ₃ , мас. %	40.22	46.81	58.61	35.81	36.18	37.27	37.00	36.54	38.59	35.74	30.63	16.83	10.44	10.40	12.83	8.97
Cr ₂ O ₃	28.96	22.21	9.92	33.19	32.42	31.18	31.44	31.91	29.78	32.10	39.56	50.73	56.73	52.35	50.06	59.06
MgO	16.91	18.52	20.89	15.20	15.30	15.41	15.66	15.59	15.75	14.47	14.54	12.82	11.26	9.90	9.59	11.43
FeO	13.80	12.46	10.43	15.80	16.06	16.01	15.91	15.84	15.83	17.70	15.28	19.45	20.94	26.99	27.10	20.40
TiO ₂					0.05							0.18	0.29	0.36	0.43	0.15
NiO	0.10		0.16													
V_2O_3								0.11	0.04							
ZnO						0.12										
Сумма	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	99.7	100	100	100
АІ (к.ф.)	1.328	1.496	1.773	1.215	1.226	1.256	1.247	1.234	1.291	1.220	1.064	0.626	0.405	0.406	0.497	0.348
Cr	0.642	0.476	0.202	0.756	0.737	0.705	0.711	0.723	0.669	0.735	0.922	1.266	1.474	1.372	1.300	1.538
Mg	0.706	0.748	0.799	0.652	0.655	0.657	0.667	0.666	0.666	0.624	0.639	0.603	0.551	0.489	0.469	0.561
Fe^{+3}	0.024	0.022	0.018	0.028	0.036	0.032	0.041	0.040	0.033	0.059	0.017	0.106	0.114	0.212	0.185	0.109
Fe^{+2}	0.297	0.258	0.204	0.349	0.346	0.346	0.335	0.335	0.339	0.363	0.357	0.396	0.449	0.513	0.538	0.441
Ti					0.001							0.004	0.007	0.009	0.011	0.004
ïZ	0.002		0.003													
>								0.003	0.001							
Zn						0.002										
Cr#	0.33	0.24	0.10	0.38	0.38	0.36	0.36	0.37	0.34	0.38	0.46	0.67	0.78	0.77	0.72	0.82
Mg#	0.70	0.74	0.80	0.65	0.65	0.65	0.67	0.66	0.66	0.63	0.64	0.60	0.55	0.49	0.47	0.56
Примечание. 1 103-2LB-9, 11 -	- CK-103	-103-2LB- -4, 12 – C	-0, 4 – CF K-103-2D	<pre><-103-2LB A, 13 - C)</pre>	:-1, 5 – CI K-1860, 14	<pre><-103-2LJ - CK-18</pre>	8-3, 6 – 0 63-3, 15 -	CK-103-21 - CK-1868	JB-4, 7 – 3-3, 16 – I	CK-103-2 OK-1382.	2LB-5, 8 -	- CK-103-	2LB-6, 9	– CK-103	-2LB-8, 1	0 – CK-

Таблица 2. Средние составы хромшпинелидов из перидотитов и дунитов массивов Крака

115



Рис. 8. Вариации состава сосуществующих оливина и хромшпинелидов в изученных ультрамафитах. I -оливин, 2 -хромшпинелиды. FMM - неистощенный мантийный материал (fertile mantle matter); OSMA - поле составов сосуществующих оливина и шпинелидов в мантийных породах (olvine-spinel mantle assamblages), MOR - поле составов минералов из перидотитов срединно-океанических хребтов (mid-oceanic ridges peridotites); SSZ - поле составов минералов из перидотитов из надсубдукционных зон (supra-subduction peridotites); PM - поле составов минералов из перидотитов пассивных окраин континентов (passive margin peridotite). Цифрами на диаграмме отмечены поля составов минералов из реститов с различной степенью частичного плавления. Поля и тренды проведены по данным опубликованных работ (Jacques, Green, 1980; Dick, Bullen, 1984; Arai, 1994; Pearce et al., 2000; Johnson, 2012).

Fig. 8. Compositional variations of coexisting olivine and spinel in the studied ultramafic rocks.

и высокоугловым границам. Часто игольчатые зерна хромшпинелидов размером от 50 до 200 мкм встречаются как ответвления от более крупных кристаллов (рис. 10, *e*, *e*).

Изучение тонких стержневидных выделений шпинелидов в декорированных образцах ультрамафитов показывает, что они чаще всего располагаются закономерно по отношению к внутренней структуре пластически деформированного оливинового матрикса. На рис. 10, *а* приведен пример расположения параллельных близко расположенных стержневидных выделений шпинелидов на сочленении полос пластического излома внутри интенсивно деформированного участка оливина, в котором развито неоднородное поперечное скольжение. В другом случае (рис. 10, *б*) зафиксированы



Рис. 9. Оценки температур минеральных равновесий в изученных образцах. Квадраты – оливин-шпинелевый геотермометр [1 – O'Neill, Wall, 1987; Ballhaus et al., 1991 без учета (1) и с учетом (2) содержания Ті в хромшпинелидах соответственно, 3 – Fabries, 1979, 4 – Ono, 1983, 5 – Roeder et al., 1979], кружки и ромбы – пироксеновые геотермометры [6 – Brey, Köhler, 1990 (ортопироксеновый геотермометр), 7 – Brey, Köhler, 1990 (двупироксеновый геотермометр), 8 – Wells, 1977, 9 – Wood, Banno, 1973], треугольники – "Al-в-оливине" геотермометр (10 – De Hoog et al., 2010, 11 – Bussweiler et al., 2017). **Fig. 9.** Estimates of temperatures of mineral equilibria in studied samples.

параллельные тонкие выделения шпинелидов, располагающиеся внутри субграницы оливина, разделяющей области с различной плотностью дислокаций.

Во многих случаях наблюдался переход от неправильных выделений хромшпинелидов к более крупным идиоморфным кристаллам. В частности, в одном и том же образце фиксируются различные стадии захвата растущими кристаллами хромшпинелида оливинового матрикса (Савельев и др., 2016; 2020). Игольчатые и стержневидные выделения хромшпинелидов в пластически деформированных кристаллах оливина обнаружены на многих хромитоносных участках массива Крака (рис. 10, *в*-3). Это говорит о том, что выделение новых минеральных фаз (хромшпинелидов) при пластической деформации оливина является весьма распространенным процессом.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изучение микроэлементного состава оливина показало, что имеются существенные различия в поведении некоторых элементов-примесей в оливине из перидотита CK-103-2LB и дунитов внутренних частей мантийного разреза (ЮК-1382, CK-103-2DA), с одной стороны, и в оливине из дунитов вблизи границы с переходным мантийно-коровым комплексом (CK-1860-1870), с другой.



Рис. 10. Тонкие выделения хромшпинелидов внутри зерен пластически деформированного оливина. $a-\partial$ – новообразованные шестоватые выделения хромшпинелидов в объеме зерна оливина (на рис. 10, *a*, *б* видна декорированная дислокационная структура оливина), *e*, \mathcal{K} – удлиненные выделения хромшпинелидов на малоугловой границе деформированного оливина. Изображения в режиме обратно-рассеянных электронов. ol – оливин, CrSpl – хромшпинелиды, spt – серпентин.

Fig. 10. Tiny precipitations of Cr-rich spinel in the plastic deformed olivine grains.

Основным отличием является обогащение оливина из дунитов некоторыми "базальтоидными" элементами, такими как Ca, Na, Mn, по сравнению с оливином из околорудных дунитов мантийного разреза. По-видимому, это связано со взаимодействием рестита и проникающего сквозь него мафического расплава, геолого-петрографическим свидетельством чего являются прожилки клинопироксенитов различного размера (Савельев, 2018). Отсутствие скрытой геохимической расслоенности в разрезе дунитов Саксейской площади, сильная предпочтительная кристаллографическая ориентировка индивидов и многочисленные признаки высокотемпературного пластического течения пород говорят об их тектоническом (реститовом) происхождении.

Данные о содержании элементов-примесей в оливине из мантийных разрезов офиолитовых комплексов в литературе немногочисленны, а имеющиеся обзоры посвящены поведению отдельных групп элементов (Леснов, 2007; Sanfilippo et al., 2017; O'Reily et al., 1997) и разработке геотермобарометров (Bussweiler et al., 2017). Мы провели сравнение состава изученного оливина с составами оливина из мантийного разреза офиолитов Ланцо (Sanfilippo et al., 2014) и перидотитовых ксенолитов (Witt-Eickschen, O'Neil, 2005; De Hoog et al., 2010). Большая часть изученных элементов в сравниваемых выборках присутствует в сопоставимых концентрациях (Ni, Mn, Co, Ca, Al, Sc). При этом отмечается более высокое содержание кальция в оливине из офиолитов Ланцо и дунитов, граничащих с петрологической границей Мохо на массиве Крака, по сравнению с оливином из ксенолитов, а также дунитов и перидотитов внутренних частей мантийного разреза Крака.

Имеет место существенное обеднение оливина из ультрамафитов мантийного разреза офиолитов Крака в отношении Ti, V и Cr. Например, концентрация Ti в кракинском оливине соответствует минимальной концентрации этого элемента в оливине из ксенолитов (1–10 ppm), тогда как оливин из альпийских офиолитов содержит Ti в количестве 10–50 ppm. Близкий характер распределения характерен для V: минимальное содержание этого элемента отмечено в оливине из ультрамафитов Крака (менее 1 ppm), несколько выше оно в ксенолитах шпинелевых лерцолитов (1–3 ppm), тогда как максимальная концентрация ванадия фиксируется в оливине из ультрамафитов Ланцо и ксенолитах гранатовых лерцолитов (2.5–5 ppm). Содержание Cr в изученном оливине массивов Крака также находится на уровне нижнего предела концентрации данного элемента в оливине из ксенолитов и альпийских офиолитов (10–50 ppm). В двух последних комплексах содержания хрома сопоставимы между собой (30–200 ppm).

Из других особенностей поведения элементов-примесей в оливине из дунитов следует отметить высокую вариабельность содержания алюминия и прогрессирующее обеднение оливина алюминием, титаном и натрием от перидотитов к дунитам. Наиболее низкое содержание алюминия в оливине характерно для околорудных дунитов типично подиформных залежей.

Как известно, существуют различные возможности вхождения примесных катионов, отличающихся по размерам и заряду от замещаемых ионов магния и железа, в кристаллическую решетку оливина. Положительная корреляция между содержанием алюминия и некоторых других одно- и трехвалентных катионов объясняется образованием различных комплексных компонентов, сопровождающих гетеровалентные изоморфные замещения в оливине.

В работах ряда авторов (Purton et al., 1997; Spandler et al., 2010; Grant, Wood, 2010) указывается на несколько вариантов изоморфных "комплексов", которые могут возникать в природном магнезиальном оливине: $[Mg_{1.5}Ti_{0.5}]^{VI}Al^{IV}O_4$, $[MgMe^{3+}]^{VI}Al^{IV}O_4$ (где Me – трехвалентные катионы Al, Cr, Fe), $[Me^+Al^{3+}]^{VI}SiO_4$ (где Me⁺ – Na, Li). Для оливина из хондритов рассматривалась возможность замещения по схеме Al⁺³ + Cr⁺³ = Si^{+4} + (Mg, Fe)⁺² (Dodd, 1973). Позднее, исследованиями с применением методов электронного парамагнитного резонанса и электронно-ядерного резонанса было

установлено, что атомы хрома могут располагаться в структуре форстерита преимущественно в октаэдрических позициях М1 и М2 (Rager, 1977), а при наличии в минерале примеси алюминия эти металлы могут образовывать пары Cr^{+3} – Al^{+3} , в которых хром занимает позиции М1 и М2, а алюминий – позиции кремния (Бершов и др., 1981; Bershov et al., 1983; Ryabov, 2012).

С учетом приведенных выше литературных данных, наблюдаемые в изученном оливине положительные связи в парах Al—Ti, Al—Na, Al—Cr могут быть интерпретированы как результат гетеровалентных замещений в кристаллах оливина из перидотитов, образованных на ранних этапах становления мантийных ультрамафитов. Дальнейшая деформационная эволюция структуры поликристаллического оливина вела ко все более значительному обеднению этого минерала указанными элементами.

В большинстве теоретических и экспериментальных работ, посвященных изучению взаимодействия примесных атомов с реальной структурой форстерита, рассматривается система "минерал—минералообразующая среда", где в качестве последней обычно выступает расплав (Дудникова, Урусов, 2014; Минеева и др., 2003; Grant, Wood, 2010). При свободном росте кристаллов наблюдается "эффект улавливания" примесных атомов дефектами, который объясняется тем, что примесь встраивается в уже искаженные собственными дефектами области, и тем самым компенсируется деформация, связанная с различием в размере между примесным и замещаемым ионом.

В отличие от рассмотренного выше варианта, при длительной пластической деформации поликристаллического оливина происходит обратный процесс: первичный мантийный оливин представляет собой "исходный резервуар" примесных атомов, а прогрессирующая деформация ведет к их перераспределению. Привнос материала, как правило, сильно затруднен и возможен лишь в случае "пропитки" оливинового агрегата расплавами, либо флюидами из внешних источников. Как показано выше, лишь в части зерен изученного оливина такой механизм мог быть реализован (СК-1860, 1863, 1868, 1870).

В случае закрытой пластически деформируемой системы происходит перераспределение примесных атомов, концентрация которых должна возрастать в наиболее дефектных областях (вблизи дислокаций, на границах блоков) и уменьшаться на рекристаллизованных участках (Урусов и др., 1997). В предельном случае примеси в дефектных областях могут образовать сегрегации, достаточные для кристаллизации новых фаз. В рассматриваемом нами случае образуются сегрегации атомов алюминия и хрома, достаточные для кристаллизации игольчатых либо стержневидных выделений хромшпинелидов.

Как известно, присутствие дислокаций и их ансамблей ускоряет диффузию и массоперенос в кристаллах (Harris, Schlederer, 1971; Урусов и др., 1997). Особенно большую роль этот фактор играет в условиях высокотемпературной пластической деформации, когда в оливине образуется развитая дислокационная структура. В этом случае вновь образующиеся границы доменов (субзерен) могут служить путями, выводящими примесные атомы из решетки минерала-хозяина.

Пластическая деформация оливина сопровождается рекристаллизацией, которая способствует уменьшению упругой энергии, накапливаемой дислокациями (Урусов и др., 1997; Новиков, 1986). Образующиеся новые зерна свободны от дислокаций, и, соответственно, их емкость в отношении примесных атомов должна быть значительно ниже по сравнению с деформированными исходными кристаллами.

Выделения хромшпинелидов и некоторых других минералов достаточно хорошо изучены на примере мантийных ксенолитов и метеоритов (Arai, 1978; Risold et al., 2001; Zwang et al., 1999; Green, Gueguen, 1983). Наиболее широко в литературе представлены сведения о тончайших выделениях дисперсных фаз в кристаллах оливина, их ориентационных взаимоотношениях, возможных механизмах образования микровключений.

В работе Л. Франца и Р. Верта (Franz, Wirth, 2000) обсуждается возможность того, что оливин при мантийных давлениях и температурах мог содержать значительные количества примесных ионов алюминия и хрома. Количественная оценка растворимости этих элементов в оливине была проведена Т. Колером (Köhler, 1989). Им было показано, что оливин при 1200 °C и 20 кбар может содержать Cr_2O_3 в количестве до 710 ppm, $Al_2O_3 - до$ 450 ppm. Наше исследование околорудных дунитов показало, что породообразующий оливин характеризуется весьма низкими содержаниями алюминия и хрома (<10 ppm). С другой стороны, изучение микроэлементного состава оливина из инициального дунитового прожилка (обр. CK-103-2LB) показало сильные вариации содержаний алюминия. Эта закономерность подтверждает возможность возникновения новообразованного высокоглиноземистого шпинелида за счет синдеформационной сегрегации атомов алюминия.

В отличие от описанных в литературе случаев выделений хромшпинелидов в оливине, не обнаруживающих закономерного изменения морфологических и ориентационных характеристик, в изученных нами образцах наблюдались разнообразные переходные стадии: от первичных полукогерентных выделений до образования макроскопических зерен. В то же время инициальные выделения хромшпинелидов фиксировались значительно реже.

Для объяснения наблюдаемых соотношений хромшпинелидов с оливиновым матриксом мы обратились к обширным фактическим и теоретическим данным, накопленным в материаловедении. Процесс выделения дисперсных фаз из твердых растворов в ходе пластической деформации материалов носит название "динамического старения" (Хоникомб, 1977; Новиков, 1986). Данный процесс характерен не только для металлов, но и для хлоридов щелочных металлов и кристаллов кремния (Vlasak et al., 1979; Борисенко, Гнесин, 2003; Петухов, 2009). Причина выделений частиц второй фазы в подвергнутых пластическому течению металлических системах – нахождение твердого раствора данного состава в двухфазной области диаграммы состояния, которая увеличивается для большинства соединений в условиях деформации (Горелик, 1978; Новиков, 1986).

По аналогии с процессом динамического старения можно предположить, что наблюдаемые в изученных образцах последовательные стадии образования все более кристаллографически ограненных кристаллов хромшпинелидов внутри деформируемого поликристаллического оливинового матрикса сопоставимы по генезису со стадиями коалесценции и сфероидизации. Коалесценция ведет к росту более крупных выделений новой фазы и уменьшению их количества за счет растворения более мелких, что вызвано стремлением системы к уменьшению межзеренной энергии (Бунин, Баранов, 1970). Завершающей стадией образования выделившихся из твердой фазы кристаллов является сфероидизация, которая обусловлена стремлением системы к уменьшению энергии, связанной с неравновесной кривизной поверхности выделений.

В тех случаях, когда частицы новой фазы располагаются вдоль границ зерен главной фазы (в нашем случае — оливина), их растворение может быть энергетически невыгодным из-за того, что это ведет к увеличению площади границ зерен основного минерала, а значит и пограничной энергии. Тогда возможно образование непрерывной оболочки новообразованного минерала вокруг зерен основной фазы (Бунин, Баранов, 1970). В терминах петрографии это означает, что включения могут формироваться не только при захвате минералом, кристаллизующимся из расплава, но и в ходе пластического течения. В изученных образцах встречены многочисленные примеры последовательных стадий захвата хромшпинелидов новыми кристаллами, растущими вдоль границ и субграниц пластически деформируемого оливина, фрагментов минерала-хозяина.

В заключение следует отметить, что ведущая роль деформации в формировании химической неоднородности мантийного оливина из кимберлитов обсуждалась ранее (Хисина, Вирт, 2010). Авторы цитируемой работы показали, что деформация кристалла вызывала механическую неоднородность ввиду формирования в нем сопряженных областей сжатия и растяжения, а это, в свою очередь, вело к "очищению" кристалла от точечно-сопряженных дефектов и формированию химической неоднородности вследствие распада твердого раствора. В отличие от оливина из кимберлитов, испытавшего кратковременную интенсивную деформацию, оливин из мантийных перидотитов испытывал длительное пластическое течение, что и привело к более масштабным структурно-вещественным преобразованиям.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное изучение мантийного оливина из офиолитов Крака позволило установить взаимосвязанные изменения в его структуре и химическом составе. Переход от шпинелевых перидотитов к дунитам сопровождался ростом интенсивности пластического течения и одновременно снижением концентрации большей части примесных элементов в оливине.

Низкие содержания "базальтоидных" элементов (Ca, Ti, V) в оливине из большей части изученных образцов в сочетании с высокой магнезиальностью и высокими концентрациями никеля указывают на реститовую природу этого минерала. Повышенные концентрации кальция в оливине из дунитов вблизи петрологической границы Мохо обусловлены взаимодействием рестита с просачивающимися расплавами, которые фиксируются в виде тонких прожилков клинопироксенита.

Значительные вариации содержания алюминия в изученной выборке зерен оливина связаны, скорее всего, с прогрессирующим истощением оливина в отношении данного элемента в ходе прогрессирующей деформации, ведущей к обособлению дунитовых тел внутри перидотитов. Установлена четкая обратная корреляция между содержанием Al в оливине и содержанием в породе пироксенов.

Подъем на более высокие уровни литосферы сопровождался уменьшением емкости решетки оливина в отношении примесей, в частности хрома и алюминия. Примесные атомы являлись препятствием для движения дислокаций в зернах оливина, которые вызывали их блокование и полигонизацию. Облегченная диффузия вдоль планарных дефектов структуры оливина (границ блоков и зерен) способствовала сегрегации примесных атомов и кристаллизации новой фазы — хромшпинелида. Образование включений оливина в хромшпинелидах могло происходить в твердом состоянии в ходе пластического течения мантийных ультрамафитов по механизму, близкому к процессам коалесценции и сфероидизации, которые сопровождают динамическое старение поликристаллических материалов.

Исследования выполнены в рамках Государственного задания по теме № 0246-2019-0078. Авторы признательны И.И. Мусабирову, С.Н. Сергееву и И.А. Блинову за помощь в проведении электронно-микроскопического изучения ультрамафитов. Аналитические исследования проведены с использованием оборудования Института минералогии Южно-Уральского федерального центра минералогии и геоэкологии УрО РАН и ЦКП ИПСМ РАН "Структурные и физико-механические исследования материалов".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Базылев Б.А., Силантыев С.А. Геодинамическая интерпретация субсолидусной перекристаллизации мантийных шпинелевых перидотитов. 2. Офиолиты и ксенолиты // Петрология. 2000. Т. 8. № 4. С. 347–369.

Бершов С.В., Минеева Р.М., Сперанский А.В., Хафнер С. Вхождение хрома и алюминия в структуру форстерита (по данным ЭПР- и ДЭЯР-исследований) // Минер. журн. 1981. № 3. С. 62–70.

Борисенко Е.Б., Гнесин Б.А. Рекристаллизация и старение после полного полиморфного превращения под давлением нелегированных и легированных стронцием кристаллов КС1 // Физика твердого тела. 2003. Т 45. № 5. С. 826–831.

Бунин К.П., Баранов А.А. Металлография. М.: Металлургия, 1970. 312 с.

Горелик С.С. Рекристаллизация металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1978. 568 с.

Дудникова В.Б., Урусов В.С. Моделирование процессов протонирования форстерита методом межатомных потенциалов // Геохимия. **2014**. № 4. С. 291–301.

Леснов Ф.П. Редкоземельные элементы в ультрамафитовых и мафитовых породах и их минералах. Кн. 1. Главные типы пород. Породообразующие минералы. Новосибирск: Гео, **2007**. 403 с.

Минеева Р.М., Камозин П.Н., Гайстер А.В., Дудникова В.Б., Жариков Е.В., Урусов В.С. Исследование примесных центров Cr⁺³ в кристаллах Mg₂SiO₄:Cr,Li методами ЭПР-спектроскопии и структурного компьютерного моделирования // Геохимия. **2003**. № 2. С. 209–213.

Новиков И.И. Теория термической обработки металлов. М.: Металлургия, 1986. 480 с.

Петухов Б.В. Динамическое старение дислокаций в материалах с высоким кристаллическим рельефом: конкуренция диффузии и увлечение примесей // Кристаллография. **2009**. Т. 54. № 1. С. 85–91.

Пушкарев Е.В., Каменецкий В.С., Морозова А.В., Хиллер В.В., Главатских С.П., Родеманн Т. Онтогения хромшпинелидов и состав включений как индикаторы пневматолито-гидротермального происхождения платиноносных хромититов Кондерского массива (Алданский щит) // Геол. рудн. месторождений. **2015**. Т. 57. С. 394–423.

Савельев Д.Е. Ультрамафитовые массивы Крака (Южный Урал): особенности строения и состава перидотит-дунит-хромититовых ассоциаций. Уфа: Башкирская энциклопедия, **2018**. 304 с.

Савельев Д.Е., Белогуб Е.В., Блинов И.А., Кожевников Д.А., Котляров В.А. Петрологические свидетельства синдеформационной сегрегации вещества при образовании дунитов (на примере офиолитов Крака, Южный Урал) // Минералогия. **2016**. № 4. С. 56–77.

Савельев Д.Е., Пучков В.Н., Сергеев С.Н., Мусабиров И.И. О деформационно-индуцированном распаде энстатита в мантийных перидотитах и его значении для процессов частичного плавления и хромитообразования // Докл. РАН. **2017**. Т. 276. № 2. С. 200–204.

Савельев Д.Е., Федосеев В.Б. Твердофазное перераспределение минеральных частиц в восходящем мантийном потоке как механизм концентрации хромита в офиолитовых ультрамафитах (на примере офиолитов Крака, Южный Урал) // Георесурсы. **2019**. Т. 21. № 1. С. 31–46.

Савельев Д.Е., Шиловских В.В., Сергеев С.Н. Микроструктурные особенности офиолитовых хромититов массивов Крака (Южный Урал). І. Полосчатые вкрапленные руды // ЗРМО. 2020. № 5. С. 59–81.

Урусов В.С., Таусон В.Л., Акимов В.В. Геохимия твердого тела. М.: ГЕОС, 1997. 500 с.

Хисина Н.Р., Вирт Р. Поведение протона при деформации "мокрого" оливина в условиях кимберлитового процесса // Геохимия. **2010**. № 4. С. 357–365.

Хоникомб Р. Пластическая деформация металлов. М.: Мир, 1972. 408 с.

Geochemistry of Plastic Deformed Olivine from Ophiolite Peridotites and Dunites of Kraka Massifs (the Southern Urals)

D. E. Saveliev^{*a*}, * and D. A. Artemyev^{*b*}, **

^aInstitute of Geology, UFRC RAS, Ufa, Russia ^bSouth Urals Research Center of Mineralogy and Geoecology, Ural Branch RAS, Miass, Russia *e-mail: savl71@mail.ru

**e-mail: artemyev@mineralogy.ru

Rock-forming olivines from mantle ultramafic rocks of Kraka massifs have been studied by several methods, including microstructural analysis, scanning electron microscopy and LA-ICP-MS. In all studied samples of peridotites and dunites, olivine demonstrates a strong preferential crystallographic orientation, which testifies for rock formation under high-temperature plastic flow conditions. Olivine from circum-ore dunites at deposits of podiform chromitites is substantially depleted in Al, as compared to olivine from peridotites and thin dunite veinlets in the dunite-peridotite complexe. In olivine aggregates from the primary dunites, there were found numerous newly-formed high-Al chromspinel segregations in form of thin needles and rods, turning into morphologically more complicated forms as they grew larger. Their appearance displays consequence of processes including segregation of

trace elements, coalescence and spheroidization of newly-formed chromspinel grains induced by plastic deformation of olivine.

Keywords: olivine, Cr-rich spinel, ophiolite, ultramafic rocks, plastic flow, deformation-induced processes, segregation of impurities, the South Urals, Kraka

REFERENCES

Anderson D.L. Theory of the Earth. Boston: Blackwell Scientific Publications, 1989. 379 p.

Arai S. Chromian spinel lamellae in olivine from the Iwanai-Dake peridotite mass, Hokkaido, Japan. *Earth Planet. Sci. Lett.* **1978**. Vol. 39. P. 267–273.

Arai S. Characterization of spinel peridotites by olivine-spinel compositional relationships: Review and interpretation. *Chem. Geol.* **1994**. Vol. 113. P. 191–204.

Arai S., Miura M. Podiform chromitites do form beneath mid-ocean ridges. *Lithos.* **2015**. Vol. 232. P. 143–149.

Ballhaus C. Origin of the podiform chromite deposits by magma mingling. *Earth Planet. Sci. Lett.* **1998.** Vol. 156. P. 185–193.

Ballhaus C., Berry R., Green D. High pressure experimental calibration of the olivine-orthopyroxene-spinel oxygen geobarometer: implication for the oxydation state of the upper mantle. *Contrib. Miner. Petrol.* **1991**. Vol. 107. P. 27–40.

Bazylev B.A., Silantiev S.A. Geodynamical interpretation of subsolidus recrystallization of mantle spinel peridotites: II. Ophiolites and xenoliths. *Petrology*. **2000**. Vol. 8. P. 347–369.

Borisenko E.B., Gnesin B.A. Recrystallization and ageing of undoped and strontium-doped potassium chloride crystals after incomplete polymorphic transformation under pressure *// Phys. Solid State.* **2003.** Vol. 45. P. 868–874.

Bershov S.V., Mineeva R.M., Speransky A.V., Khafner S. Incorporation of Cr and Al in the forsterite structure (according to EPR and DENR data). *Miner. J.* **1981**. N 3. P. 62–70 (*in Russian*).

Bershov L.V., Gaite J.-M., Hafner S.S., Rager H. Electron paramagnetic resonance and ENDOR studies of $Cr^{3+}-Al^{3+}$ pairs in forsterite. *Phys. Chem. Miner.* **1983**. Vol. 9. P. 95–101.

Borisova A.Y., Ceuleneer G., Kamenetsky V.S., Arai S., Béjina F., Abily B., Bindeman I.N., Polvé M., De Parseval P., Aigouy T., Pokrovski G.S. A new view on the petrogenesis of the Oman ophiolite chro-

mitites from microanalyses of chromite-hosted inclusions. J. Petrol. 2012. Vol. 53. P. 2411–2440.

Brey G.P., Köhler T. Geothermobarometry in 4-phase lherzolites: 2. New thermobarometers, and practical assessment of existing thermobarometers. *J. Petrol.* **1990**. Vol. 31. P. 1353–1378.

Bunin K.P., Baranov A.A. Metallography. Moscow: Metallurgiya, 1970 (in Russian).

Bussweiler Y., Brey G.P., Pearsona D.G., Stachel T., Stern R.A, Hardmana M.F., Kjarsgaard B.A.,

Jacksonc S.E. The aluminum-in-olivine thermometer for mantle peridotites – Experimental versus empirical calibration and potential applications. *Lithos.* **2017**. Vol. 272–273. P. 301–314.

Carter N.L. Steady state flow of rocks. Rev. Geophys. Space Phys. 1976. Vol. 14. P. 301–360.

- Cassard D., Nicolas A., Rabinowitch M., Moutte J., Leblanc M., Prinzhoffer A. Structural classification of chromite pods in southern New Caledonia. Econ. Geol. **1981.** Vol. 76. P. 805–831.
- *De Hoog J.C.M., Gall L., Cornell D.H.* Trace-element geochemistry of mantle olivine and application to mantle petrogenesis and geothermobarometry. *Chem. Geol.* **2010**. Vol. 270. P. 196–215.
- Dick H.J., Bullen T. Chromian spinel as a petrogenetic indicator in abyssal and alpine-type peridotites and spatially associated lavas. Contrib. Miner. Petrol. **1984**. Vol. 86. P. 54–76.

Dodd R.T. Minor element abundances in olivines of the Sharps (H3) chondrite. *Contrib. Miner. Petrol.* **1973**. Vol. 42. P. 156–167.

Dudnikova V.B., Urusov V.S. Simulation of forsterite protonation by the interatomic potential method. *Geochem. Int.* **2014**. Vol. 52. P. 261–270.

Fabries J. Spinel-olivine geothermometry in peridotites from ultramafic complexes. *Contrib. Miner. Petrol.* **1979**. Vol. 69. P. 329–336.

Franz L., Wirth R. Spinel inclusions in olivine of peridotite xenoliths from TUBAF seamount (Bismarck Archipelago/Papua New Guinea): evidence for the thermal and tectonic evolution of the oceanic lithosphere. *Contrib. Miner. Petrol.* **2000.** Vol. 10. P. 283–295.

Gonzalez-Jimenez J.M., Griffin W.L., Proenza A., Gervilla F., O'Reilly S.Y., Akbulut M., Pearson N.J., Arai S. Chromitites in ophiolites: how, where, when, why? Part II. The crystallisation of chromitites. Lithos. **2014**. Vol. 189. P. 148–158.

Gorelik S.S. Recrystallization of metals and alloys. Moscow: Metallurgiya, **1978**. 568 p. (*in Russian*).

Grant K.J., Wood B.J. Experimental study of the incorporation of Li, Sc, Al and other trace elements into olivine. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **2010**. Vol. 74. P. 2412–2428.

Green H.W., Gueguen Y. Deformation of peridotite in the mantle and extraction by kimberlite: a case history documented by fluid and solid precipitates in olivine. *Tectonophysics.* **1983**. Vol. 92. P. 71–92.

Harris L.B., Schlederer J.L. Mass transport along grain boundary pipelines in KBr. *Acta Metall.* **1971.** Vol. 19. P. 577–588.

Honeycombe R.W.K. The plastic deformation of metals. Edward Arnold (Publ.) Ltd., 1968. 477 p.

Jacques J.L., Green D.H. Anhydrous melting of peridotites at 0–15 kb pressure and the genesis of tholeiitic basalts. *Contrib. Miner. Petrol.* **1980**. Vol. 73. P. 287–310.

Johan Z., Martin R.F., Ettler V. Fluids are bound to be involved in the formation of ophiolitic chromite deposits. Europ. J. Miner. 2017. Vol. 29. P. 543–555.

Johnson C. Podiform chromite at Voskhod, Kazakhstan. Ph.D. thesis. Cardiff University, 2012.

Karato S.-I. Deformation of Earth Materials. An introduction to the rheology of solid Earth. Cambridge University Press, **2008**.

Kelemen P.B., Dick H.J.B., Quick J.E. Formation of harzburgite by pervasive melt/rock reaction in the upper mantle. *Nature*, **1992**. Vol. 358. P. 635–641.

Khisina N.P., Wirt P. The behavior of protons during wet olivine deformation under the conditions of the kimberlite process. *Geochem. Int.* **2010**. Vol. 48(4). P. 338–345.

Köhler T. Der Ca-Gehalt von olivin in Gleichgewicht mit Clinopyroxen als Geothermometer. Ph.D. Thesis. University of Mainz, **1989**.

Kohlstedt D. L., Goetze C., Durham W.B., Van der Sande J.B. A new technique for decorating dislocations in olivine. Science. **1976**. Vol. 191. P. 1045–1046.

Lago B.L., Rabinowicz M., Nicolas A. Podiform chromite ore bodies: a genetic model. J. Petrol. 1982. Vol. 23. P. 103–125.

Leblanc M., Ceuleneer G. Chromite crystallization in a multicellular magma flow: evidence from a chromitite dike in the Oman ophiolite. *Lithos.* **1992.** Vol. 27. P. 231–257.

Lesnov F.P. Rare earth elements in ultramafic rocks and their minerals. Vol. I: Main types of rocks. Rock-forming minerals. Novosibirsk: Geo, **2007**. 403 p. (*in Russian*).

Mineeva R.M., Kamozin P.N., Gayster A.V., Dudnikova V.B., Zharikov E.V., Uusov V.S. Investigation of Cr⁺³ impurity centers in the Mg₂SiO₄:Cr,Li crystals by EPR spectroscopy methods and structural computer modeling. *Geochem. Int.* **2003**. N 2. P. 209–213.

Novikov I.I. Theory of thermal processing of metals. Moscow: Metallurgiya, **1986**. 480 p. (*in Russian*).

O'Neill H.St.C., Wall V.J. The olivine-spinel oxygen geobarometer, the nickel precipitation curve and the oxygen fugacity of the upper mantle. J. Petrol. **1987**. Vol. 28. P. 1169–1192.

Ono A. Fe-Mg partitioning between spinel and olivine. *J. Japan. Assoc. Min. Petr. Econ. Geol.* **1983**. Vol. 78. P. 115–122.

Ozawa K. Partitioning of elements between constituent minerals in peridotites from the Miyamori ultramafic complex, northeast Japan: Estimation of *P*–*T* condition and igneous composition of minerals. *J. Faculty Sci. Univer. Tokyo, Sec. II.* **1986**. Vol. 21(3). P. 115–137.

Paton C., Hellstrom J., Paul B., Woodhead J., Hergt J. Iolite: Freeware for the visualisation and processing of mass spectrometric data. J. Anal. Atomic Spectr. 2011. Vol. 26. P. 2508–2518.

Pearce J., Barker P.F., Edwards S.J., Parkinson I.J., Leat P.T. Geochemistry and tectonic significance of peridotites from the South Sandwich arc-basin system, South Atlantic. *Contrib. Miner. Petrol.* **2000.** Vol. 139. P. 36–53.

Petukhov B.V. Dynamic aging of dislocations in materials with a high crystalline relief: Competition between diffusion and impurity entrainment. *Crystall. Rep.* **2009**. Vol. 54. N 1. P. 82–88.

Poirier J.-P. Creep of crystals. High-temperature deformation processes in metals, ceramics and minerals. Cambridge University Press, **1985**.

Purton J.A., Allan N.L., Blundy J.D. Calculated solution energies of heterovalent cations in forsterite and diopside: implications for trace element partitioning. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **1997**. Vol. 61. P. 3927–3936.

Pushkarev E.V., Kamenetsky V.S., Morozova A.V., Khiller V.V., Glavatskykh S.P., Rodemann T. Ontogeny of ore Cr-rich spinel and composition of inclusions as indicators of the pneumatolytic-hydrothermal origin of PGM-bearing chromitites from Kondyor massif, the Aldan Shield. *Geol. Ore Deposits*. **2015**. Vol. 57. P. 352–380.

Rager H. Electron spin resonance of trivalent chromium in forsterite Mg₂SiO₄. *Phys. Chem. Miner.* **1977**. Vol. 1. P. 371–379.

Risold A.-C., Trommsdorff V., Grobety B. Genesis of ilmenite rods and palisades along humite-type defects in olivine from Alpe Arami. *Contrib. Miner. Petrol.* **2001**. Vol. 140. P. 619–628.

Roeder R.L., Campbell I.H., Jamieson H.E. A Re-evaluation of the olivine-spinel geothermometer. Contrib. Miner. Petrol. 1979. Vol. 68. P. 325–334.

Ryabov I.D. EPR study of chromium-doped forsterite crystals: $Cr^{3+}(M1)$ with associated trivalent ions Al³⁺ and Sc³⁺. *Phys. Chem. Miner.* **2012**. Vol. 39. P. 725–732.

Sanfilippo A., Tribuzio R, Tiepolo M. Mantle-crust interactions in the oceanic lithosphere: Constraints from minor and trace elements in olivine. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **2014**. Vol. 141. P. 423–439.

Sanfilippo A., Tribuzio R., Ottolini L., Hamada M. Water, lithium and trace element compositions of olivine from Lanzo South replasive mantle dunites (Western Alps): New constraints into melt migration processes at cold thermal regimes. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **2017**. Vol. 214. P. 51–72.

Saveliev D.E. Kraka ultramafic massifs (the Southern Urals): features of structure and composition of peridotite-dunite-chromitite assemblages. Ufa: Bashkirskaya encyclopedia, **2018**, 304 p. (*in Russian*).

Saveliev D.E., Blinov I.A. Compositional variations of chrome spinels in the ore-bearing zones of the Kraka ophiolite and the chromitite origin. Bull. Perm Univer. Geol. 2017. Vol. 16(2). P. 130–156 (in Russian).

Saveliev D.E., Fedoseev V.B. The solid-state redistribution of mineral particles in the upwelling mantle flow as a mechanism of the chromite concentration in the ophiolite ultramafic rocks (on the example of Kraka ophiolite, the Southern Urals). *Georesources.* **2019.** Vol. 21(1). P. 31–46 (*in Russian*).

Saveliev D.E., Puchkov V.N., Sergeev S.N., Musabirov I.I. Deformation-induced decomposition of enstatite in mantle peridotite and its role in partial melting and chromite ore formation. *Dokl. Earth Sci.* **2017**. Vol. 476(1). P. 1058–1061.

Saveliev D.E., Belogub E.V., Blinov I.A., Kozhevnikov D.A., Kotlyarov V.A. Petrological evidences of syndeformation segregation of chromites during dunite formation process: example of Kraka ophiolites, Southern Urals). *Mineralogy*. **2016.** N 2(4). P. 56–77 (*in Russian*).

Saveliev D.E., Shilovskykh V.V., Sergeev S.N. Microstructural features of ophiolitic chromitites in the Kraka massif, Southern Urals. I. Banded disseminated ores. Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.). 2020. N 5. P. 59–81 (in Russian).

Spandler C., O'Neill H.S.C. Diffusion and partition coefficients of minor and trace elements in San Carlos olivine at 1300 °C with some geochemical implications. *Contrib. Miner. Petrol.* **2010**. Vol. 159. P. 791–818.

Spandler C., O'Neill H.St.C., Kamenetsky V.S. Survival times of anomalous melt inclusions: constraints from element diffusion in olivine and chromite. Nature. 2007. Vol. 447. P. 303–306.

Urusov V.S., Tauson V.L., Akimov V.V. Solid state geochemistry. Moscow: GEOS, 1997. 500 p. (in Russian).

Vlasak G., Hartmanova M., Besedikova S. The kinetics of barium precipitation at dislocations in NaCl monocrystals. Czech. J. Phys. B. 1979. Vol. 29. P. 658–668.

Wells P.R.A. Pyroxene thermometry in simple and complex systems. *Contrib. Miner. Petrol.* **1977**. Vol. 62. P. 129–139.

Witt-Eickschen G., O'Neill H.S. The effect of temperature on the equilibrium distribution of trace elements between clinopyroxene, orthopyroxene, olivine and spinel in upper mantle peridotite. *Chem. Geol.* **2005**. Vol. 221. P. 65–101.

Wood B.J., Banno S. Garnet-orthopyroxene and orthopyroxene-clinopyroxene relationships in simple and complex systems. *Contrib. Miner. Petrol.* **1973**. Vol. 42. P. 109–124.

Zwang R.Y., Su J.F., Mao H.K., Liou J.G. Magnetite lamellae in olivine and clinohumite from Dabie UHP ultramafic rocks, Central China. Amer. Miner. 1999. Vol. 84. P. 564–569.

= МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛОГРАФИЯ —

ПИРАМИДЫ РОСТА ГРАНЕЙ {110} В ПРИРОДНОМ АЛМАЗЕ

© 2021 г. д. члены И. В. Клепиков^{1,} *, Е. А. Васильев², А. В. Антонов¹, А. А. Кудрявцев³

¹ВСЕГЕН, Средний пр., 74, Санкт-Петербург, 199106 Россия ²Санкт-Петербургский горный университет, 21-я линия, 2, Санкт-Петербург, 199106 Россия ³ООО "Тескан", Гражданский пр., 11, Санкт-Петербург, 195220 Россия *e-mail: klepikov_igor@mail.ru

> Поступила в редакцию 22.10.2020 г. После доработки 14.12.2020 г. Принята к публикации 14.12.2020 г.

Приводятся результаты изучения внутреннего строения двух значительно растворенных кристаллов алмаза из россыпей Красновишерского района (Западное Приуралье). Внутреннее строение визуализировано как с поверхности кристалла, так и на плоскопараллельной полированной пластине. Обнаружена секториальная неоднородность: в общем пространстве пирамиды роста граней {100} по люминесценции выявляются фигуры в виде трех лучей, исходящих из одной точки. Показано, что эти фигуры соответствуют пирамидам роста граней {110}. Таким образом, установлена возможность сосуществования в одном кристалле алмаза слоев роста граней {110}, {100} и {111}.

Ключевые слова: алмаз, внутреннее строение, секториальность, пирамиды роста граней {110}, кубоид

DOI: 10.31857/S0869605521010068

введение

Кристаллы алмаза в большинстве своем имеют октаэдрическую морфологию. В их внутреннем строении доминирует прямолинейная зональность, которая соответствует тангенциальному механизму роста граней {111} (Орлов, 1984; Бескрованов, 2000). В подчиненном количестве встречаются кубоиды и кристаллы с совместным ростом пирамид граней {111} и {100} (Rakovan et al., 2014). Больше ростовых граней выделено в микрокристаллах (Квасница и др., 1999), но на поверхности макрокристаллов эти формы не выявляются (Ракин, 2013). Значительная часть природных кристаллов имеет признаки растворения. Форма их зависит от исходного габитуса и степени растворения. При потере более 50% массы такие кристаллы не имеют реликтов исходной поверхности и ограничены поверхностями эллипсоида (Ракин, 2013). Также существуют алмазы "в оболочке" с поверхностями, субпараллельными {110}, они являются результатом волокнистого роста в направлении [111] (Machado et al., 1985). Случаи описания кристаллов с ростовой зональностью пирамид граней {110} единичны (Pavlushin et al., 2017).

В отличие от природных кристаллов алмаза, синтетические могут иметь сингулярные грани {111}, {100}, {110}, {113}, {115} (Welbourn et al., 1996). Эти грани формируют соответствующие пирамиды роста, которые прекрасно визуализируются из-за диспропорционирования в распределении примесей — азота и бора. В природных индивидах пирамиды роста разных граней тоже проявляются во внутреннем строении. Об-



Рис. 1. Фотографии изученных кристаллов: a – кубоид 223-76, δ – сильно растворенный кристалл 605-66. **Fig. 1.** Morphology of studied crystals: a – cuboid 223-76, δ – strongly dissolved crystal 605-66.

щей особенностью природных кристаллов со сложным внутренним строением является их переогранение на последних стадиях роста за счет регенерационного нарастания слоев {111} (Klepikov et al., 2020). Этот эффект не позволяет выявлять возможные случаи роста граней других простых форм при изучении поверхности кристаллов. Только изучая конституционные особенности алмаза, можно заключить, какие поверхности являются индивидуальными гранями (Pavlushin et al., 2017), какие – их микроступенчатыми комбинациями (Миронов, 2017).

В настоящей работе исследованы случаи внутреннего строения кристаллов алмаза, которые могут указывать на реализацию тангенциального механизма роста граней {110} в природном алмазе.

ОБРАЗЦЫ И АППАРАТУРА

При исследовании кристаллов алмаза из россыпей Красновишерского района (Клепиков и др., 2019) были обнаружены два значительно растворенных кристалла желтой (образец 605-66 массой 30 мг) и коричневой (223-76, 206 мг) окраски (рис. 1). Эти кристаллы содержат азот в форме *C*-центров, которые характерны для кубических кристаллов. В спектрах фотолюминесценции выявляются системы S1, 575, 637 нм, линии 800, 820.5, 823, 840, 843, 847, 860, 869, 884, 890, 912 нм. По морфологическим и спектроскопическим критериям индивиды соответствуют II разновидности по классификации Ю.Л. Орлова. Из кристалла 223-76 была выпилена пластина по {100} для детального изучения его внутреннего строения. Неоднородности в строении образцов были визуализированы монохромной катодолюминесценцией (КЛ) на сканирующем электронном микроскопе CamScan MX2500 S с приставкой CLI/QUA 2 при ускоряющем напряжении 12 КэВ. Для выявления неоднородностей, связанных с разориентировкой структуры, были зарегистрированы карты EBSD на сканирующем электронном микроскопе MIRA III (Teskan) с детектором Symmetry (Oxford Instruments) с шагом 5 µm при ускоряющем напряжении 20 КэВ при токе 5 нА.

РЕЗУЛЬТАТЫ

При КЛ визуализации внутреннего строения кубоидов обнаружены неоднородности в форме лучей. В общем пространстве пирамид роста граней {100} по люминесценции проявляются неоднородности: три исходящих из одной точки луча (рис. 2, 3). Лучи видны на КЛ изображении поверхности целого кристалла 605-66 (рис. 2, a, δ) и на КЛ изображении плоско-параллельной полированной пластины из кристалла 223-76 (рис. 3, e-d). Кристаллы с аналогичными секториальными неоднородностями и спектроскопическими особенностями ранее отмечены в трубке Орапа (Ботсвана) (Timmerman et al., 2018). Природа такого внутреннего строения в цитируемой работе не обсуждается.

На поверхности кристалла 605-66 по люминесценции выявлены следующие особенности. На КЛ изображении (рис. 2, *a*) присутствуют следы постростовых воздействий. Постростовое облучение проявляется в виде ярких однородных пятен, а в случае большой дозы облучения в центре пятна появляется темная область (Vasilev et al., 2018). Также отчетливо видна люминесценция секущих весь кристалл слоев {111}, индуцированных пластической деформацией (Vasilev et al., 2019). На схеме (рис. 2, δ) показаны основные ростовые неоднородности данного кристалла: 1) основной объем сформирован кубоидом; 2) на поверхности кристалла обнаружены 4 участка в форме лучей, исходящих из определенных точек в трех направлениях, а также несколько фрагментов таких лучей; 3) в трех участках наблюдаются светлые участки, по характерной зональности (Klepikov et al., 2020) соответствующие пирамидам роста граней {111}. Таким образом, на первом этапе формирования кристалла происходил совместный рост кубоида и лучей, а на последнем этапе происходило нарастание октаэдрических ступеней. При этом расположение участков с тремя лучами достаточно строго ориентировано относительно участков с октаэдрической зональностью.

На пластине кристалла 223-76 лучи проходят в объем кристалла, что видно в проходящем свете. На КЛ изображении (рис. 3, e, e) видно, что основная часть поверхности однородна, и есть три четко выделяющихся луча, исходящих из точки (очевидно, под углом 120°). В отраженном свете (рис. 3, a) видна незначительная неоднородность распределения желто-коричневой окраски. При сравнении изображения КЛ с изображением в отраженном свете (рис. 3, a, e) видно, что светлому участку соответствует крупный луч. В проходящем свете (рис. 3, δ) выявляется множество микровключений, расположенных цепочками в направлении [111]. В пределах лучей микровключений намного меньше, что указывает на их ростовую природу.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Можно предположить несколько вариантов интерпретации выявленной секториальной неоднородности: 1) сечение двойникового сростка по {111}; 2) лучи являются секторами роста граней {111} в скелетных кристаллах; 3) лучи являются секторами роста граней {110}. Первый вариант был отклонен после исследования кристалла 223-76 методом EBSD. В кристалле не обнаружено двойниковых границ и разориентированных блоков. Второй вариант исключается благодаря тому, что сечение из трех лучей, исходящих из одной точки, для октаэдрических секторов в кубоиде должно проходить через центр кристалла и не может встречаться на поверхности кристалла сразу в нескольких участках.

Третий вариант рассматривается нами как наиболее вероятный. При совместном росте граней {110} и {100} могут возникать кристаллы, форма которых показана на схеме (рис. 4). Как видно, габитус кристаллов остается кубическим, а на месте ребер возникают грани ромбододекаэдра. Кристаллы такой формы описаны в аллювиальных россыпях северо-востока Сибирской платформы (Pavlushin et al., 2017) и среди микрокристаллов (Квасница и др, 1999). При сечении такого кристалла вблизи поверхности в направлении [111] будут наблюдаться секториальные неоднородности в виде лучей, исходящих из одной точки. В зависимости от относительной площади граней {110} и сечения картина неоднородностей будет меняться в широких пределах (рис. 4, δ –e).



Рис. 2. КЛ изображение (*a*) кристалла 605-66 и схема (*б*) поверхностных неоднородностей. На КЛ поверхности кристалла (*a*) проявляются: следы природного облучения в виде светлых изометричных пятен (*I*); плоскости пластической деформации в виде ярких слоев {111}, секущих весь кристалл (*2*). На схеме (*б*) серым показаны выделяющиеся в КЛ лучи (*3*) и их фрагменты. Пунктиром обведены (*4*) три области тангенциального роста граней {111}.

Fig. 2. CL image of crystal 605-66 (*a*) and the scheme of superficial heterogeneities (δ). Light isometric spots of natural irradiation (*I*) and bright {111} layers of plastic deformation, crossing the entire crystal (*2*) appears on its CL surface. Growth heterogeneities in form of rays (*3*) and their fragments (gray) are visible on the scheme (δ). Dotted line (*4*) delineates three areas of tangential regenerative growth of {111} faces.



Рис. 3. Изображения пластины кристалла 223-76: (*a*) в отраженном свете; (*б*) темнопольное в проходящем свете; (*в*) монохромная КЛ; (*c*) увеличенный фрагмент монохромной КЛ; (*d*) схема выявляемых ростовых неоднородностей в виде лучей (*1*). На поверхности кристалла проявляются следы пластической деформации в виде ярких слоев {111}, секущих весь кристалл.

Fig. 3. Image of plate from the 223-76 crystal: (*a*) in reflected light; (δ) dark field in transmitted light; (ϵ) monochrome CL; (ϵ) an enlarged fragment of the monochrome CL; (∂) scheme of revealed growth heterogeneities in form of rays (*1*). Bright layers {11} – traces of plastic deformation crossing the entire crystal appear on its surface.



Рис. 4. Схема огранения кристалла с совместным ростом граней {110} и {100} (*a*) и сечения в плоскости {111} (δ , ϵ) при разном соотношении площадей соответствующих граней. Пунктирная линия маркирует сечение (δ , ϵ). **Fig. 4.** Scheme of the crystal facing with mixed-habit growth of faces {110} and {100} (*a*) and sections in the {111} plane (δ , ϵ) with different ratios of areas of corresponding faces. The dotted line marks the section (δ , ϵ).

При такой интерпретации можно объяснить множественность фигур в виде трех лучей (рис 4, *б*) на поверхности кристалла 605-66. В кристаллах с такой морфологией 8 вершин с симметрией L3, каждой из которых может соответствовать обсуждаемая фигура. Изучаемый кристалл сильно растворен и не имеет реликтов граней куба, а распределение пирамид роста в объеме кристаллов алмаза очень неравномерно, поэтому на КЛ изображении поверхности проявляются сразу 4 фрагмента с симметрией L3.

В синтетических кристаллах алмаза развитие граней {110} наблюдается при наличии небольшого количества H_2O в расплаве (Kanda et al., 1982). Сонахождение граней {110}, {100} и {111} наблюдается при использовании в качестве катализатора Fe–Co–Ni расплавов. Появление и развитие граней {110} и {113} связано с металлами, которые имеют более сильное сродство к азоту, чем Ni (Kanda et al., 1989). Изученные кристаллы характеризуются низкой концентрацией азота и наличием систем $\Phi Л$, в структуру которых входит Ni, что, возможно, говорит о присутствии в глубинных флюидах элементов, аналогичных тем, которые участвуют в процессах алмазообразования, воспроизводимых в лаборатории.

Таким образом, полученные результаты показывают возможность совместного роста пирамид граней {110} и {100} в природном алмазе и возможность сосуществования в одном кристалле слоев роста граней {110}, {100} и {111}. Слои роста граней {111} возникли на последнем этапе роста кристалла и соответствуют быстрому регенерационному переогранению с образованием переходных форм ромбододекаэдр—октаэдр.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Бескрованов В.В. Онтогения алмаза. Новосибирск: Изд-во Наука, 2000. 264 с.

Квасница В.Н., Зинчук Н.Н., Копиль В.И. Типоморфизм микрокристаллов алмаза. М.: Недра, **1999**. 224 с.

Клепиков И.В., Васильев Е.А., Антонов А.В. Особенности дефектно-примесного состава кристаллов алмаза с пирамидами роста (100) из россыпей Красновишерского района // ЗРМО. **2019**. № 5. С. 59–73.

Кухаренко А.А. Алмазы Урала. М.: Госгеолтехиздат, 1955. 510 с.

Миронов В.П. Эволюция формы природного алмаза в процессе роста / Алмазы. М.: ЭС-ТЭ пресс, **2001**. С. 97–100.

Орлов Ю.Л. Минералогия алмаза. М.: Наука, 1984. 170 с.

Ракин В.И. Морфология алмазов уральского типа. Екатеринбург: Рио УрО РАН, 2013. 396 с.

Growth of Pyramids {110} in Natural Diamonds

I. V. Klepikov^{*a*, *}, E. A. Vasilev^{*b*}, A. V. Antonov^{*a*}, and A. A. Kudryavtsev^{*c*}

^aVSEGEI, Saint Petersburg, Russia ^bSaint Petersburg Mining University, Saint Petersburg, Russia ^cTESCAN Ltd, Saint Petersburg, Russia *e-mail: klepikov igor@mail.ru

The internal structure of two significantly dissolved cuboid diamond from placers of the Krasnovisherskiy region (the Urals) has been studied. This internal structure was visualized both from the crystal surface and on a plane-parallel polished plate. There were revealed heterogeneities in sectorial shape: areas appear as three rays emanating from one point in the general space of the growth pyramid of {100} faces. It is shown that these areas belong to growth pyramids of {110} faces. Thus, there was revealed the possibility of coexisting growth layers of {110}, {100} and {111} faces in one natural crystal.

Keywords: diamond, internal structure, sectorial structure, growth pyramids of {110} faces, cuboid

REFERENCES

Beskrovanov V.V. Ontogeny of diamonds. Novosibirsk: Nauka, 2000. 165 p. (in Russian).

Kanda H., Ohsawa T., Fukunaga O., Sunagawa I. Effect of solvent metals upon the morphology of synthetic diamonds. J. Cryst. Growth. **1989.** Vol. 74. P. 115–124.

Kanda H., Setaka N., Ohsawa T. Fukunaga O. Growth condition for the dodecahedral form of synthetic diamonds. J. Cryst. Growth. **1982.** Vol. 60. P. 441–444.

Klepikov I.V., Vasilev E.A., Antonov A.V. Growth nature of negative relief forms of diamonds from Ural placer deposits. *Crystallogr. Rep.* **2020**. Vol. 65. N 2. P. 300–306.

Klepikov I.V., Vasilev E.A., Antonov A.V. Defect and admixture composition of diamond crystals with growth pyramids (100) from placers of the Krasnovishersky district, the Urals. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.).* **2019**. N 5. P. 59–73.

Kukharenko A.A. The Ural diamonds. Moscow: Gosgeoltehizdat, 1955. 516 p. (in Russian).

Kvasnitsa V.N. Zintchouk N.N., Koptil V.I. Tipomorphism of diamond microcrystals. Moscow: Nedra, **1999**. 224 p.

Machado W.G., Moore M., Woods G.S. On the dodecahedral growth of coated diamonds. J. Cryst. Growth. 1985. Vol. 71. P. 718–727.

Mironov V.P. Evolution of morphology of natural diamond during growth. In: *Diamonds*. Moscow: M.: AS-TA Press, **2001**. P. 97–100 (*in Russian*).

Orlov Yu.L. Mineralogy of diamond. Moscow: Nauka, 1973. 221 p. (in Russian).

Pavlushin A.D. Pirogovskaya K., Zedgenizov D.A. Crystal morphological evolution of growth and dissolution of curve-faced cubic diamonds from placers of the Anabar diamondiferous region. *Geochem. Int.* **2017**.Vol. 55. N 17. P. 1193–1203.

Rakin V.I. Morphology of Ural-Type diamonds. Yekaterinburg: UrB RAS, 2013 (in Russian).

Rakovan J., Gaillou E., Post J.E., Jaszczak J.A., Betts J.H. Optically sector-zoned (star) diamonds from Zimbabwe. Rocks and Minerals. 2014. Vol. 89. N 2. P. 173–178.

Timmerman S. Formation of unusual yellow Orapa diamonds. Miner. Petrol. 2018. Vol. 112. P. 209–218.

Vasilev E.A., Kozlov A.V., Petrovsky V.A. Volume and surface distribution of radiation defect in natural diamonds. *J. Mining Inst.* **2018**. Vol. 230. P 107–115.

Vasilev E.A., Klepikov I.V., Kozlov A.V., Antonov A.V. The nature of the elongated form of diamond crystals from Urals placers. *J. Mining Inst.* **2019**. Vol. 239. P. 492–496.

Welbourn C.M., Cooper M., Spear P.M. De Beers natural versus synthetic diamond verification instruments. Gems. Gemol. 1996. Vol. 32. N 3. P. 156–169.

— ХРОНИКА —

V РОССИЙСКОЕ СОВЕЩАНИЕ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛОГИИ РМО

© 2021 г. д. чл. Е. Н. Котельникова*

Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия *e-mail: kotelnikova.45@mail.ru

Дана информация о V Российском совещании по органической минералогии, проходившем 7–10 октября 2020 г. в г. Пущино. В совещании приняли участие более 80 специалистов из России, а также Германии и Франции. Представлена тематика докладов и список участников.

Ключевые слова: Российское минералогическое общество, органическая минералогия, шунгит, почва

DOI: 10.31857/S086960552101007X

С 7 по 10 октября 2019 года в г. Пущино Московской области состоялось очередное V Российское совещание по органической минералогии с международным участием. Совещание проходило на базе Института физико-химических и биологических проблем почвоведения (ИФХ и БПП) РАН и Федерального исследовательского центра "Пущинский научный центр биологических исследований" (ФИЦ ПНЦБИ) РАН. В организации и проведении Совещания приняли участие Комиссия по органической минералогии Российского минералогического общества, Комиссия по минералогии почв Общества почвоведов им. В.В. Докучаева и Санкт-Петербургский государственный университет.

Совещание было созвано с целью обмена информацией и объединения усилий российских ученых в получении новых знаний о минералогии природных органических соединений, находящихся в различных фазовых и агрегатных состояниях и испытывающих разнообразные химические, термические и барические преобразования (твердые битумы, нефти, угли, органические минералы, шунгиты, янтари, органо-минеральные образования почв и др.). Значительное внимание было уделено прикладным исследованиям, связанным с добычей, переработкой и использованием органических полезных ископаемых.

В Совещании приняли участие более 80 специалистов из Москвы, Санкт-Петербурга, Пущино, Сыктывкара, Петрозаводска, Екатеринбурга, Казани, Мирного, Новосибирска, Омска, Перми, Ухты, Якутска, Ярославля, Магдебурга (Германия), Клермон-Феррана (Франция). Было заслушано 48 устных докладов и представлено около 25 стендовых сообщений.

Программный комитет. Сопредседатели: чл.-корр. РАН А.О. Алексеев (Пущино) и д. г. м. н. Е.Н. Котельникова (СПб), заместители сопредседателей: чл.-корр. РАН Ю.Б. Марин (СПб) и д. б. н. Д.Л. Пинский (Пущино). Организационный комитет. Председатель: чл.-корр. РАН А.О. Алексеев (Пущино), заместители председателя: д. б. н. Д.Л. Пинский (Пущино) и к. б. н. Т.В. Алексеева (Пущино), ученые секретари: к. б. н. И.Ю. Кудреватых (Пущино) и к. г. м. н. Н.В. Платонова (СПб).

Совещание открыл директор Института физико-химических и биологических проблем почвоведения (ИФХ и БПП) РАН чл.-корр. РАН **А.О. Алексеев**. На пленарных заседаниях А.М. Асхабов сообщил о неклассических механизмах зарождения и роста кристаллов; Е.Н. Котельникова – о систематике органических минералов; А.О. Алексеев (соавтор Т.В. Алексеева) – об органо-минеральных комплексах современных и погребенных почв; Т.К. Баженова – об иерархии углеродных веществ и закономерностях органической геохимии; О.В. Франк-Каменецкая (соавторы: Д.Ю. Власов, К.В. Сазанова, М.С. Зеленская, А.Д. Власов и А.В. Русаков) – о минералообразовании, индуцированном бактериями и бактериально-грибными ассоциациями; Т.В. Алексеева (соавтор Б.Н. Золотарева) – о фракционировании гуминовых кислот в ходе адсорбции на монтмориллоните и палыгорските; В.В. Ковалевский (соавторы: И.В. Кочнева, Ю.А. Марковский и В.С. Рожкова) – об особенностях бактериального выщелачивания шунгитовых пород.

В программе Совещания нашла отражение тематика 6 секций.

Секция 1 была посвящена минералогии, кристаллохимии и диагностике природных органических соединений. Е.А. Голубев (соавторы: М.Ю. Сокерин, С.И. Исаенко, Н.В. Сокерина и А.А. Уткин) рассказал о проявлении шунгитоподобного углерода на Приполярном Урале; М.Ю. Поваренных (соавторы: Е.Н. Матвиенко, А.В. Кнотько и А.В. Шумянцев) – об опыте классификации углеродных фуллеренов, фуллереноидов, нанотрубок и графенов; Н.С. Биске – об использовании рамановской спектроскопии для классификации антрацитов; В.П. Морозов – о термическом анализе органического вещества доманикитов; В.В. Гуржий (соавтор С.В. Кривовичев) – о кристаллохимии и топологических особенностям органо-неорганических композитных соединений уранила; Е.Н. Котельникова (соавторы: А.И. Исаков, Л.Ю. Крючкова, А.А. Золотарев мл. и Х. Лоренц) – о твердофазовых взаимоотношениях в бинарных системах энантиомеров; А.И. Исаков (соавторы: Х. Лоренц, А.А. Золотарев мл. и Е.Н. Котельникова) – о кристаллохимии гетеромолекулярных соединений аминокислот.

Секция 2 была посвящена органическому веществу осадочных пород и природных битумов. А.А. Баренбаум сообщил об участии геосинтеза в нефтегазообразовании; Е.А. Фурсенко – о геохимии органического вещества отложений разреза р. Оленек; М.Т. Деленгов (соавторы: Г.Г. Ахманов и Н.П. Фадеева) – об особенностях нефти в районе оз. Байкал (мыс Горевой утес); И.Ф. Юсупова (соавторы: Л.А. Абукова и О.П. Абрамова) – об органическом веществе горючих сланцев; Т.В. Антоновская – о роли цианобактерий в формировании нефти в районе Ухты; А.Г. Калмыков (соавторы: Н.С. Балушкина, Н.В. Пронина, Р.А. Хамидуллин, М.С. Тихонова, Д.А. Иванова, М.С. Топций, Ю.А. Карпов и Г.А. Калмыков) – о характере распределения органического вещества в породах баженовской свиты.

Секция 3 была посвящена почве как биокосной системе и органо-минеральным взаимодействиям в почвах. Д.Л. Пинский (соавторы: Т.В. Алексеева, С. Forano и Р. Besse-Hoggan) обсудил механизмы сорбции меди, свинца и цинка контрастными почвами; И.И. Толпешта (соавторы: Т.А. Соколова, Ю.Г. Изосимова и М.К. Постнова) – трансформацию монтмориллонита и почвенного хлорита в подзолистой почве; Н.О. Ковалева (соавтор И.В. Ковалев) – роль лигниновых фенолов в органо-минеральных взаимодействиях; А.Н. Мальцева – минеральную среду как абиотический фактор формирования почвенного органического вещества; Т.А. Зубкова (соавторы: О.А. Гуторова и А.Х. Шеуджен) – особенности почвенной матрицы в рисовых агроценозах Кубани.

Секция 4 была посвящена биоминералогии и биоминерализаци. О.А. Голованова рассказала об адсорбции-десорбции аминокислот на брушите; А.Р. Изатулина (соавторы: В.В. Гуржий, М.Г. Кржижановская и О.В. Франк-Каменецкая) – о кристаллохимии органических минералов мочевой системы человека; И.В. Ковалев (соавтор Н.О. Ковалева) – о биоминералогии Fe-Mn конкреций в суглинистых почвах; В.В. Ковалевский (соавторы: Н.А. Сидорова, А.И. Савушкин и С.А. Трофимова) – о воздействии бактерий на минеральные компоненты шунгитовых пород; Л.В. Леонова (соавторы: Л.Ю. Кузьмина, А.С. Рябова, Ю.С. Симакова и О.Я. Червяцова) – о специфичных формах бактериального кальцита; С.Ю. Чаженгина (соавторы: С.Н. Сергина, В.А. Илюха и С.А. Светов) – о многообразии кальцинированных конкреций из пинеальной железы млекопитающих; В.И. Силаев (соавторы: С.М. Слепченко, С.Н. Шанина, Д.В. Киселёва, И.В. Смолева и О.В. Мартиросян) – об исследовании волос ямало-ненецких мумий XIX в.; Т.В. Литвинова – о минерализации цианобактериальных матов; И.А. Томашевский (соавтор О.А. Голованова) – о количественных характеристиках координационных соединений ионов кальция и аминокислот.

Секция 5 была посвящена генезису органических минералов и углеродсодержащих пород. Н.В. Шеховцова (соавтор Г.А. Осипов) сообщила о липидных биомаркерах в породах пучеж-катункской кольцевой структуры; К.М. Седаева – об органо-биохемогенном карбонатонакоплении в нефтематеринских толщах северного полушария Земли; А.И. Антошкина – о кальцитовой органоминерализации, продуцируемой микробами; А.Ф. Сметанников (соавтор С.Н. Шанина) – об органическом веществе эвапоритовых отложений Верхнекамского месторождения.

Секция 6 была посвящена органическим минералам и углеродсодержащим породам в минерально-сырьевом потенциале и в современных технологиях. Е.А. Голубев (соавтор И.В. Антонец) познакомил с оценкой СВЧ-свойств шунгитовых геоматериалов; П.Е. Белоусов (соавторы: А.С. Семенкова, А.Ю. Романчук и В.В. Крупская) – с возможностями органических природных сорбентов для очистки радиоактивно-загрязненных растворов; С.Х. Лифшиц – со способами извлечения углеводородов из нетрадиционного углеродсодержащего сырья; В.А. Пономарчук (соавторы: С.М. Жмодик, Е.В. Лазарева, А.В. Толстов и А.Н. Пыряев) – со свидетельствами биогенно-индуцированной минерализации в латеритах месторождения Томтор; Ю.Е. Дейнес (соавтор А.Е. Ромашкин) – с региональным репером в шунгитоносных осадках заонежской свиты; Ю.Е. Дейнес презентовала монографию: М.М. Филиппов и Ю.Е. Дейнес "Субпластовый тип месторождений шунгитов Карелии".

Авторы стендовых сообщений: Г.М. Ахмеджанова и А.Р. Котельников, Н.И. Сук, К.В. Мартынов, О.К. Криночкина, В.В. Ананьев, З.А. Котельникова (шунгиты Заонежья); Н.С. Биске и Л.С. Скамницкая (Ихальский графит); Г.Н. Курочкина (почвенные минералы); О.В. Мартиросян (ископаемые и современные смолы); Е.В. Машина и О.Е. Амосова, С.Н. Шанина (аминокислоты холелитов); Т.И. Правильникова и О.А. Голованова (альбумин в плазме крови); Т.К. Баженова (биогенная кристаллизация); К.В. Сазанова и Д.Ю. Власов, О.В. Франк-Каменецкая, М.С. Зеленская, О.А. Голованова (литобионтные сообщества микроорганизмов); Т.В. Фадеева и О.А. Голованова (синтез гидроксилапатита в хитозане); И.И. Черноусова и О.А. Голованова (синтез в системе CaCl₂–(NH₄)₂C₂O₄–КH₂PO₄); Е.С. Чиканова (модельный раствор слюны); Т.Г. Шумилова (органические продукты импактного метаморфизма).

Заочные участники (тезисы опубликованы): О.Б. Азовскова, М.Ю. Ровнушкин, В.Г. Петрищева и Т.А. Одинцова (органическое вещество некоторых Уральских руд); Т.К. Баженова (горючие сланцы); В.С. Балицкий, Л.В. Балицкая, М.А. Голунова, Т.М. Бубликова и Т.В. Сеткова (водно-углеводородные системы); Н.С. Бурдельная, Д.А. Бушнев и А.А. Деревесникова (асфальтены тяжелых нефтей); Дж. Вильсон (минерализация лишайников); А.А. Галеев, А.В. Костерин и О.А. Софинская (исследование поверхности глин); Н.Н. Зинчук (алмазы кимберлитовых диатрем); Н.Н. Зинчук (алмазы верхнепалеозойских россыпей); В.И. Каткова и С.Н. Шанина (аминокислоты в биоапатите); В.А. Каширцев (секогопаны в нафтидах); Е.А. Костырева, В.А. Каширцев и В.И. Москвин (органическое вещество Северного Байкала); С.Н. Лессовая (щебнистые почвы); С.А. Мачулина (антраксолиты Донбасса); Т.Н. Мороз, Н.А. Пальчик и С.М. Жмодин (биогенный фактор в образовании Fe, Mn пород); А.В. Первухина и Ю.Е. Дейнес (кремнезем шунгитов докембрия); А.В. Первухина и О.В. Мясникова (свойства высокоуглеродистых пород); Р.В. Садовничий (генезис шунгитовых пород); Э.П. Солотчина, П.А. Солотчин, В.Д. Страховенко и Е.А. Овдина (аутигенные карбонаты донных осадков); И.А. Томашевский, О.А. Голованова и Д.В. Беспалов (константы устойчивости соединений меди и аминокислот); Дж. Вильсон (минерализация лишайников); Е.Ф. Шека (графеновые молекулы).

Во время работы *Круглого стола* **И.В. Рождественская** рассказала о сиреневом чуде Сибири – об истории открытия и разгадке кристаллической структуры чароита, а **Ю.В. Ванде-Кирков** и **Д.Ю. Ванде-Кирков** представили видоизмененную форму Периодической таблицы Д.И. Менделеева.

На заключительном заседании поступило предложение кооптировать в состав Комиссии по органической минералогии к. г.-м. н. Т.В. Алексееву (Пущино), д. г.-м. н. О.А. Голованову (Омск), д. г.-м. н. Е.А. Голубева (Сыктывкар), к. г.-м. н. В.В. Гуржия (СПб) и к. г.-м. н. А.Р. Изатулину (СПб). Предложение принято единогласно.

Материалы V Всероссийского совещания опубликованы в сборнике "Органическая минералогия" (ред. коллегия: Е.Н. Котельникова, А.О. Алексеев, Т.В. Алексеева, С.Н. Удальцов). 2019. 120 с. ISBN 978-5-907213-24-1.

Совещание проведено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ. Оргкомитет Совещания выразил также благодарность ООО "Ока-БиоЛаб" за спонсорскую поддержку.

The 5th All-Russian Conference on Organic Mineralogy

E. N. Kotelnikova*

Saint-Petersburg State University, Saint-Petersburg, Russia *e-mail: kotelnikova.45@mail.ru

Information is given about the 5th Russian meeting on organic mineralogy, which took place on October 7-10, 2020 in Pushchino. More than 80 specialists from Russia, as well as Germany and France took part in the meeting. The topics of the reports and the list of participants are presented.

Keywords: Russian Mineralogical Society, organic mineralogy, shungite, soil

= ХРОНИКА =

ПРИСУЖДЕНИЕ ПОЧЕТНОГО ОТЗЫВА РМО В 2020 ГОДУ

© 2021 г. д. чл. А. М. Минибаев*

Санкт-Петербургский горный университет, 21-я линия, 2, Санкт-Петербург, 199106 Россия *e-mail: rmo@rusminsoc.org

> Поступила в редакцию 11.12.2020 г. После доработки 11.12.2020 г. Принята к публикации 11.12.2020 г.

Представлены порядок выдвижения кандидатуры на соискание Почетного отзыва РМО, процедуры обсуждения и результаты голосования. В 2019 г. поступила одна заявка от Московского отделения РМО на монографию д. г.-м. н. Н.Е. Саввы. По итогам рассмотрения заявки принято решение о присуждении Почетного отзыва РМО Н.Е. Савве.

Ключевые слова: Российское минералогическое общество, Почетный отзыв РМО, научная работа, монография

DOI: 10.31857/S0869605521010081

"Почетный отзыв Всесоюзного минералогического общества присуждается членам ВМО или авторским коллективам, включающим членов ВМО, а также иностранным почетным членам ВМО за лучшие оригинальные работы, имеющие важное значение для науки и практики и способствующие развитию минералогии (в том числе минералогической кристаллографии), петрографии (в том числе петрологии и литологии), учения о полезных ископаемых и геохимии. Почетный отзыв сопровождается настольной памятной медалью ВМО" (п. 1 Положения о Почетном отзыве ВМО)¹.

В 2019 г. от чл.-корр. РАН А.А. Сидорова и д. г.-м. н. А.В. Волкова (Московское отделение РМО) в Президиум Общества поступило мотивированное представление на соискание Почетного отзыва РМО на монографию Н.Е. Саввы "Минералогия серебра Северо-Востока России", опубликованной в том же году. Наталья Евгеньевна Савва является действительным членом Общества, доктором геолого-минералогических наук, известным минералогом в производственной (Колыма) и научной (СВКНИИ ДВО РАН) организациях, автором более 200 научных работ.

В соответствии с Положением о Почетном отзыве была сформирована экспертная комиссия (председатель – вице-президент РМО, д. г.-м. н. Ю.Л. Войтеховский, члены – д. г.-м. н. А.Н. Евдокимов, д. г.-м. н. М.А. Иванов, к. г.-м. н. С.В. Сендек, к. г.-м. н. В.В. Смоленский). Далее по решению Комиссии монография Н.Е. Саввы была направлена на рецензирование д. г.-м. н. А.В. Козлову и д. г.-м. н. А.И. Брусницину. Оба рецензента отметили высокое научное и практическое значение работы и рекомендовали присудить Н.Е. Савве Почетный отзыв РМО. Также в Комиссию поступило 12 отзывов от действительных членов РМО (д. г.-м. н. Ш.К. Балтыбаев, чл.-корр. Н.А. Горячев, к. г.-м. н. А.А. Гребенникова, д. г.-м. н. Ю.Л. Гульбин, д. г.-м. н. М.А. Иванов, д. г.-м. н.

Приводится "Всесоюзное минералогическое общество", а не "Российское минералогическое общество", так как Положение о Почетном отзыве Общества принято на годичном собрании Ученого совета 11 декабря 1985 г. и с тех пор остается неизменным.



РОССИЙСКОЕ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОЕ ОБЩЕСТВО

ПОЧЕТНЫЙ ОТЗЫВ

Ученый совет Российского минералогического общества присудил

Савве Наталье Евгеньевне

за монографию «Минералогия серебра Северо-Востока России»

*	ПРЕЗИДЕНТ РОССИЙСКОГО МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО ОБЩЕСТВА	John t
ŝ	И.О. УЧЁНОГО СЕКРЕТАРЯ ПРЕЗИДИУМА РМО	AHA
	« 26 » ноября 2020 года	
	CA	нкт-петербург
	1	

Рис. 1. Почетный отзыв РМО Н.Е. Савве. **Fig. 1.** Honorary Mention of the RMS to N.E. Savva.

Е.Н. Котельникова, д. г.-м. н. В.Г. Кривовичев, чл.-корр. Ю.Б. Марин, д. г.-м. н. З.С. Никифорова, д. г.-м. н. Е.Г. Ожогина, к. г.-м. н. Д.А. Петров, д. г.-м. н. С.С. Потапов), все положительные. Обсудив Представление на соискание Почетного отзыва, монографию, результаты рецензирования и отзывы, экспертная комиссия на заседа-

нии 28 июня 2019 г. путем тайного голосования единогласно приняла решение рекомендовать Ученому совету РМО присудить Н.Е. Савве Почетный отзыв РМО.

В соответствии с положением п. 4.1.3 Устава Общества Почетный отзыв РМО присуждается Ученым советом Общества по результатам тайного голосования. Экспертная комиссия приняла решение о проведении данного голосования в рамках XIII Съезда РМО и Федоровской сессии, запланированных на 6–9 октября 2020 г. В связи с нестабильной эпидемиологической обстановкой в стране сроки проведения XIII Съезда Российского минералогического общества и Федоровской сессии перенеслись на 5–8 октября 2021 г.

С целью подведения итогов по вопросу присуждения Почетных отзывов РМО в 2020 г. президентом Общества Юрием Борисовичем Мариным внесено предложение о проведении голосования дистанционно. По итогам голосования 30 членов Совета проголосовали "за", 19 воздержались. Большинством голосов предложение было принято. Вторым этапом на голосование о присуждении Почетного отзыва РМО была выдвинута кандидатура Н.Е. Саввы с монографией "Минералогия серебра Северо-Востока России": 28 членов Совета проголосовали "за", 21 воздержались.

Таким образом, Ученым советом РМО принято решение о присвоении Почетного отзыва Общества Н.Е. Савве (рис. 1) и ее торжественного награждения на XIII Съезде РМО в октябре 2021 г.

Awarding the Honorary Mention of the RMS in 2020

A. M. Minibaev*

Saint-Petersburg Mining University, Saint-Petersburg, Russia *e-mail: rmo@rusminsoc.org

The procedure for nominating a candidate for the Honorary Mention of the RMS, discussion procedures and voting results are presented. In 2019, one application was received from the Moscow branch of the RMS for a monograph by Dr. N.Ye. Savva. Based on the results of consideration of the application, it was decided to award N.Ye. Savva.

Keywords: Russian Mineralogical Society, Honorary Mention of the RMS, scientific work, monograph

— ХРОНИКА —

"ЗАПИСКИ РОССИЙСКОГО МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО ОБЩЕСТВА" В 2015–2019 ГОДАХ: БИБЛИОМЕТРИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ И МЕСТО В РЕФЕРАТИВНЫХ И БИБЛИОГРАФИЧЕСКИХ БАЗАХ ДАННЫХ

© 2021 г. д. члены Д. А. Петров^{1, *}, Ю. Л. Гульбин¹

¹Санкт-Петербургский горный университет, 21-я линия, 2, Санкт-Петербург, 199106 Россия *e-mail: da petrov@list.ru

> Поступила в редакцию 10.12.2020 г. После доработки 25.12.2020 г. Принята к публикации 25.12.2020 г.

Статья содержит сведения о библиометрических показателях журнала "Записки РМО" в реферативных и библиографических базах данных "Российский индекс научного цитирования" (РИНЦ) и Scopus за период 2015–2019 гг. Согласно рейтингу SJR, отражающему престижность журнала в научном сообществе, "Записки РМО" являются журналом второго квартиля (Q2).

Ключевые слова: Записки РМО, РИНЦ, Scopus, импакт-фактор, индекс Херфиндаля, CiteScore, SJR

DOI: 10.31857/S086960552101010X

В 2015–2019 гг. в журнале "Записки РМО" было опубликовано более 260 статей, при этом у журнала, как и у многих академических журналов, четыре раза сменился издатель. С начала 2019 г. редакция полностью перешла на электронный документооборот. Это, а также расширение круга рецензентов позволило уменьшить среднее время от поступления рукописи до публикации статьи с 11 мес. в 2014–2015 гг. до 4– 5 мес. в первом полугодии 2020 г.

В последние годы оценка уровня российских журналов и динамики их развития проводится с использованием различных библиометрических показателей, в частности в Российском индексе научного цитирования (РИНЦ). Ряд таких показателей для "Записок РМО" приведен в табл. 1.

Заслуживает внимания динамика изменения следующих показателей.

1. Двухлетний и пятилетний импакт-факторы РИНЦ – число ссылок в текущем году из других журналов на статьи в "Записках...", опубликованные за предыдущие два года или пять лет, поделенное на число этих статей. При подсчете по ядру РИНЦ учитываются только ссылки из журналов, включенных в WoS, Scopus или RSCI. При подсчете без самоцитирования не учитываются ссылки на "Записки...", сделанные в самом журнале. Как следует из табл. 1 и рис. 1, эти показатели с 2015 по 2019 год возросли в 3–6 раз, т.е. увеличилось, прежде всего, число ссылок на недавние публикации, сделанные из других (высокорейтинговых) журналов.

2. Показателем разнообразия цитирующих "Записки РМО" журналов выступает пятилетний индекс Херфиндаля. Он рассчитывается как сумма квадратов процентных долей журналов, цитирующих данный, по отношению к общему количеству цитирований. При расчете учитываются ссылки из текущего года на предыдущие 5 лет, в том числе самоцитирования. Чем больше количество цитирующих журналов и чем равномернее распределены по ним ссылки на данный журнал, тем меньше величина этого показателя. Максимальное значение равно 10000 и достигается, когда все ссылки сде-

Исараниа наугазатана	Год					
пазвание показателя	2015	2016	2017	2018	2019	
Показатель журнала в рейтинге SCIENCE INDEX	0.219	0.448	0.635	1.491	0.917	
Двухлетний импакт-фактор РИНЦ	0.462	0.4	0.417	0.79	0.794	
Двухлетний импакт-фактор по ядру РИНЦ без са- моцитирования	0.094	0.3	0.38	0.55	0.676	
Пятилетний импакт-фактор РИНЦ	0.332	0.254	0.243	0.229	0.436	
Пятилетний импакт-фактор по ядру РИНЦ без са- моцитирования	0.173	0.117	0.182	0.214	0.383	
Число авторов	142	131	129	134	116	
Число новых авторов	40	34	28	34	32	
Среднее число авторов в статье	3.3	3.7	3.3	3.4	2.7	
Средний индекс Хирша авторов	7.6	8.4	8.5	7.9	9.5	
Средний возраст авторов	56.4	54.6	55.7	55.7	56.9	
Пятилетний индекс Херфиндаля по цитирующим журналам	1540	645	455	382	640	
Индекс Херфиндаля по организациям авторов	705	748	627	622	488	
Индекс Джини	0.58	0.51	0.71	0.65	0.79	

Таблица 1. Избранные библиометрические показатели "Записок РМО" в РИНЦ за 2015-201	9 гг.
Table 1. Selected bibliometric indicators of "Zapiski RMO" in the RSCI at 2015–2019 years	

Примечание. Полный список показателей можно посмотреть на странице журнала на сайте e-library https://www.elibrary.ru/title_profile.asp?id=8689.

ланы из одного журнала. Для "Записок..." этот показатель снижался с 2015 г., достиг минимума в 2018 г., но в 2019 г. снова вырос. По данным сайта e-library, в 2015–2019 гг. "Записки..." активнее всего цитировались следующими журналами: "Mineralogical Magazine", "Minerals", "Geology of Ore Deposits", "European Journal of Mineralogy", "Доклады Академии наук", "Минералогия" и ряд других.

3. Заметно снизился с 2015 г. индекс Херфиндаля по организациям авторов. Он рассчитывается как сумма квадратов процентных долей количества статей, опубликованных различными организациями, по отношению к общему количеству статей в журнале в текущем году, в которых организация идентифицирована. Чем больше различных организаций, авторы из которых публикуются в журнале, и чем равномернее распределены между ними публикации, тем меньше величина этого показателя.

4. Следует обратить внимание на повышение индекса Джини, который отражает степень неравномерности распределения статей в журнале по числу их цитирований. Этот индекс может принимать значения от нуля до единицы. Нулевое значение соответствует ситуации, когда все статьи в журнале за год получили одинаковое количество цитирований. Таким образом, имеется явная неравномерность – одни статьи цитируются чаще, другие – гораздо реже, либо вообще не цитируются.

5. Средний индекс Хирша авторов журнала показал небольшой рост – с 7.5 до 9.3 (рис. 1, *г*).

В качестве иллюстрации посмотрим на список 10 наиболее цитируемых статей за последние 5 лет (доступен по ссылке https://www.elibrary.ru/title_infographics.asp?id=8689), в котором первое место занимает опубликованная в 3 выпуске за 2017 г. статья "Программный пакет для обработки рентгеновских порошковых данных, полученных с цилиндрического детектора дифрактометра Rigaku RAXIS Rapid II" (авторы – С.Н. Бритвин, Д.В. Доливо-Добровольский, М.Г. Кржижановская). Эта небольшая (4 страницы) заметка активно цитировалась затем многими российскими (и не только) минералогами и кристаллохимиками и к настоящему моменту набрала 58



Рис. 1. Динамика изменения библиометрических показателей журнала "Записки РМО" в РИНЦ. *a* – показатель журнала в рейтинге Science Index, *б* – двухлетний импакт-фактор по ядру РИНЦ без самоцитирования, *в* – пятилетний импакт-фактор по ядру РИНЦ без самоцитирования, *е* – средний индекс Хирша авторов. **Fig. 1.** Evolution of bibliometric indicators of "Zapiski RMO" in the RSCI.

цитирований. Для сравнения — другие статьи из "лучшей десятки" набрали по 7— 10 цитирований. Вероятно, именно с этим связан "выброс" в 2018 г. на графике рейтинга SCIENCE INDEX (в основе которого опять же лежат показатели цитирования) (рис. 1, *a*).

Дополнительную информацию к размышлению может дать сравнение показателей "Записок..." с аналогичными показателями других журналов, в которых публикуются статьи, так или иначе относящиеся к тематике журнала (т.е. минералогии, кристаллографии, геохимии, петрографии и учению о месторождениях полезных ископаемых).

"Записки Российского минералогического общества" занимают в общем среднюю позицию по отношению к "конкурирующим" журналам. По ключевым показателям (прежде всего – импакт-факторам) выше "Записок..." находятся академические журналы, имеющие англоязычные версии, а ниже – вузовские и региональные издания, статьи из которых не переводятся на английский. Минимальный по сравнению даже с ведущими академическими журналами индекс Херфиндаля (488) по организациям авторов отражает важнейшее преимущество журнала как издания Российского минералогического общества – среды профессионального общения геологов-"вещественников" вне зависимости от региональной и ведомственной принадлежности.

С 2016 г. "Записки..." индексируются в международных реферативных и библиографических базах данных Web of Science (платформа Russian Science Citation Index) и Scopus. Рассмотрим главные библиометрические показатели журнала за 2019 г., приводимые в базе данных Scopus.

1. Рейтинг CiteScore, равный количеству цитирований статей, опубликованных в журнале за 4-летний период (от 2016 до 2019 гг.), деленному на общее количество публикаций за тот же период, составил:

2. Рейтинг SCImago Journal Rank, отражающий престижность журнала в научном сообществе и учитывающий не только число цитирований, но и весомость конкретного цитирования в зависимости от престижности журнала, в котором статья цитируется, оказался равным 0.39. Для сравнения приводим рейтинги SJR ведущих российских академических изданий со сходной тематикой публикаций: Петрология 0.80, Геология и геофизика 0.63, Вулканология и сейсмология 0.46, Геохимия 0.42, Геология рудных месторождений 0.42, Литология и полезные ископаемые 0.31, Кристаллография 0.30, Тихоокеанская геология 0.27.

В соответствии с рейтингом SJR, "Записки..." в 2019 г. по двум категориям (Economic Geology, Materials Chemistry) являлись журналом второго квартиля (Q2) и еще по двум категориям (Geochemistry and Petrology, Geology) – журналом третьего квартиля (Q3).

Одним из факторов, ограничивающих рост библиометрических показателей и, следовательно, объективную оценку научного уровня "Записок РМО", является отсутствие у журнала собственной переводной версии. С 2007 г. избранные статьи из "Записок..." переводятся на английский язык и публикуются в специальных (7-м и 8-м) выпусках журнала Geology of Ore Deposits (GOD), издающегося компанией Pleiades Publishing. При этом "Записки..." теряют приоритет на свои статьи, которые, будучи опубликованы в GOD, цитируются как статьи из этого журнала. Приведем только один пример, иллюстрирующий масштаб "потерь": пять из десяти наиболее цитируемых авторов, статьи которых опубликованы в GOD в 2016–2019 гг., являются авторами переводных статей из "Записок...".

Одним из путей успешного развития "Записок РМО" в данной ситуации может стать увеличение доли статей, публикуемых в журнале, которые изначально готовятся авторами на английском языке и ориентированы на международную аудиторию. (Согласно правилам для авторов, журнал публикует статьи российских и иностранных ученых как на русском, так и на английском языках). Будучи российским изданием, и, напомним читателю, старейшим из ныне существующих минералогических журналов, который не так давно отпраздновал свой 150-летний юбилей, "Записки..." в 2020 г. взяли курс на публикацию англоязычных статей по разделам, наиболее востребованным международным научным сообществом (таких как раздел "новые минералы"), и статей с обзорами последних достижений в области минералогии, написанных ведущими отечественными и зарубежными специалистами.

Zapiski RMO (Proceedings of the Russian Mineralogical Society) at 2015–2019 Years: Bibliometric Indicators and the Place of the Journal in Abstract and Citation Databases

D. A. Petrov^{*a*}, * and Yu. L. Gulbin^{*a*}

^aSaint Petersburg Mining University, Saint Petersburg, Russia *e-mail: da_petrov@list.ru

The paper delivers data on bibliometric indicators of the journal "Zapiski RMO" in abstract and citation databases "Russian Science Citation Index" (RSCI) and Scopus. According to SCImago Journal Rank (SJR) indicator, the journal quartile of "Zapiski RMO" is Q2 in 2019.

Keywords: Zapiski RMO, RSCI, Scopus, impact-factor, Herfindahl-Hirschman Index, CiteScore, SJR