

СОДЕРЖАНИЕ

Том 63, номер 4, 2021

Пострудные процессы миграции урана в месторождениях “песчаникового” типа: $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ и U–Pb-изотопная систематика руд месторождения Намару, Витимский район, Северное Забайкалье <i>В. Н. Голубев, Н. Н. Тарасов, И. В. Чернышев, А. В. Чугаев, Г. В. Очирова, Б. Т. Кочкин</i>	297
Исследование поведения урана, ниобия и тантала в системе гранитный расплав – фторидный флюид при 800–950°C, 2300 бар <i>А. Ф. Редькин, В. И. Величкин, Ю. Б. Шаповалов</i>	311
Источник рудоносных флюидов и Sm–Nd возраст сидеритов крупнейшего Бакальского месторождения, Южный Урал <i>М. Т. Крупенин, А. Б. Кузнецов, М. В. Червяковская, Т. Я. Гуляева, Г. В. Константинова</i>	336
Полигенная (магматогенно-гидротермальная) сульфидно-платинометальная минерализация Худолазовского комплекса, Южный Урал <i>И. Р. Рахимов, А. В. Вишнеvский, Д. Е. Савельев, Д. Н. Салихов, А. Г. Владимиров</i>	354
Месторождения довизейских бокситов и железо-алюминиевых руд КМА и перспективы их освоения <i>И. И. Никулин, В. И. Старостин, А. А. Самсонов</i>	382

УДК 550.93:553.495

ПОСТРУДНЫЕ ПРОЦЕССЫ МИГРАЦИИ УРАНА В МЕСТОРОЖДЕНИЯХ “ПЕСЧАНИКОВОГО” ТИПА: $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ И U–Pb-ИЗОТОПНАЯ СИСТЕМАТИКА РУД МЕСТОРОЖДЕНИЯ НАМАРУ, ВИТИМСКИЙ РАЙОН, СЕВЕРНОЕ ЗАБАЙКАЛЬЕ

© 2021 г. В. Н. Голубев^{а, *}, Н. Н. Тарасов^а, И. В. Чернышев^а,
А. В. Чугаев^а, Г. В. Очирова^а, Б. Т. Кочкин^а

^аИнститут геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН,
Старомонетный пер., 35, Москва, 119017 Россия

*e-mail: golub238@gmail.com

Поступила в редакцию 20.07.2020 г.

После доработки 15.04.2021 г.

Принята к публикации 23.04.2021 г.

Для оценки характера пострудного поведения урана в рудной залежи месторождения Намару (Хиагдинское рудное поле) проведено изучение U–Pb-изотопных систем и изотопного состава урана ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ и $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$) серий образцов, отобранных на различных участках вертикального сечения и поперечного профиля этой залежи. Установлены широкие вариации изотопного состава урана и U–Pb-изотопного возраста. Отклонения отношений $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ от равновесных, которые для отдельных проб превышают 50%, наряду с существенными вариациями изотопного возраста, свидетельствуют о том, что развитие слоя многолетнемерзлых пород, перекрывших примерно 2.5 млн лет назад область питания палеодолин метеорными кислородсодержащими водами, не обеспечило консервацию урановых руд, и на месторождении имела место миграция U, в том числе в течение четвертичного периода. Показана эффективность сочетания U–Pb-изотопного датирования и данных определения изотопного отношения $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ при оценке пострудного перераспределения урана: выноса урана из одних участков формирующейся рудной залежи и сопряженное его перемещение в других. Широкий диапазон вариаций отношения $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ (137.484–137.851) на всех участках исследуемого профиля может объясняться различным положением образцов по отношению к фронту рудоотложения и сменой окислительно-восстановительных условий при продвижении этого фронта. Обеднение легким изотопом ^{235}U нижней зоны залежи может быть связано с воздействием установленных в фундаменте региона восходящих углекислых вод. Воздействие таких вод на урансодержащие породы приводит к преимущественному выщелачиванию легкого ^{235}U .

Ключевые слова: урановые месторождения “песчаникового” типа, U–Pb возраст, изотопный состав U, фракционирование изотопов ^{238}U и ^{235}U , пострудное перераспределение U

DOI: 10.31857/S001677702104002X

ВВЕДЕНИЕ

Повышенный интерес к изучению условий формирования рудных концентраций “месторождений в песчаниках” определяется тем обстоятельством, что урановые месторождения, относящиеся к “песчаниковому” промышленному типу, составляют около 30% мировых ресурсов урана (Cuney, Kyser, 2008) и обеспечивают 53% его мировой добычи (Живов и др., 2012). В последние годы доля этих месторождений в общей базе уранового сырья Российской Федерации существенно увеличилась и в настоящее время составляет не менее 38% (Святецкий и др., 2017). Рудные тела этих месторождений образуются в проницаемых (песчаники, гравелиты, паттумы) слоях терригенно-

осадочных пород, во впадинах (предгорных, межгорных, долинных), за счет инфильтрации по ним подземных вод. Насыщенные кислородом атмосферные воды выщелачивают рассеянный в породах уран, который, поступая в глубокие горизонты терригенно-осадочных пород этих впадин, отлагается на восстановительных барьерах вдоль границы зоны окисления со стороны исходно сероцветных пород.

Известные в мире районы распространения месторождений “песчаникового” типа расположены в различных климатических зонах, что определяет поведение урана в окислительно-восстановительных процессах, с которыми связано образование и последующее изменение рудных

концентраций. Месторождения Витимского урановорудного района (ВУР) — одного из основных урановорудных районов России — в отличие от большинства других месторождений “песчаникового” типа, расположенных преимущественно в зонах с умеренным или жарким климатом, находятся в зоне с многолетнемерзлыми грунтами. Считается, что развитие многолетней мерзлоты приводит к тому, что в течение продолжительных промежутков времени в толщах с урановой минерализацией миграция метеорных кислородсодержащих вод не происходит. Это обстоятельство во многом определяет взгляды на особенности поведения урана на месторождениях ВУР.

В последнее время, начиная с работы (Stirling et al., 2007), открылась возможность изучения природных вариаций изотопного отношения $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$. Подытоженные в недавнем обзоре (Andersen et al., 2017) многочисленные определения этого отношения в различных природных средах показали, что данные по $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ можно использовать в качестве информации о процессах формирования природных объектов. Изучение вариаций изотопного отношения $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ на урановых месторождениях “песчаникового” типа позволило сделать вывод, что смена окислительно-восстановительных условий при последовательном продвижении фронта отложения урана является причиной значительного фракционирования изотопов ^{238}U и ^{235}U как в самих урановых рудах (Голубев и др., 2013; Murphy et al., 2014), так и в водах, мигрирующих в рудовмещающих породах (Murphy et al., 2014; Vasu et al., 2015; Placzek et al., 2016). Эти исследования способствовали получению дополнительной информации относительно условий формирования месторождений урана “песчаникового” типа.

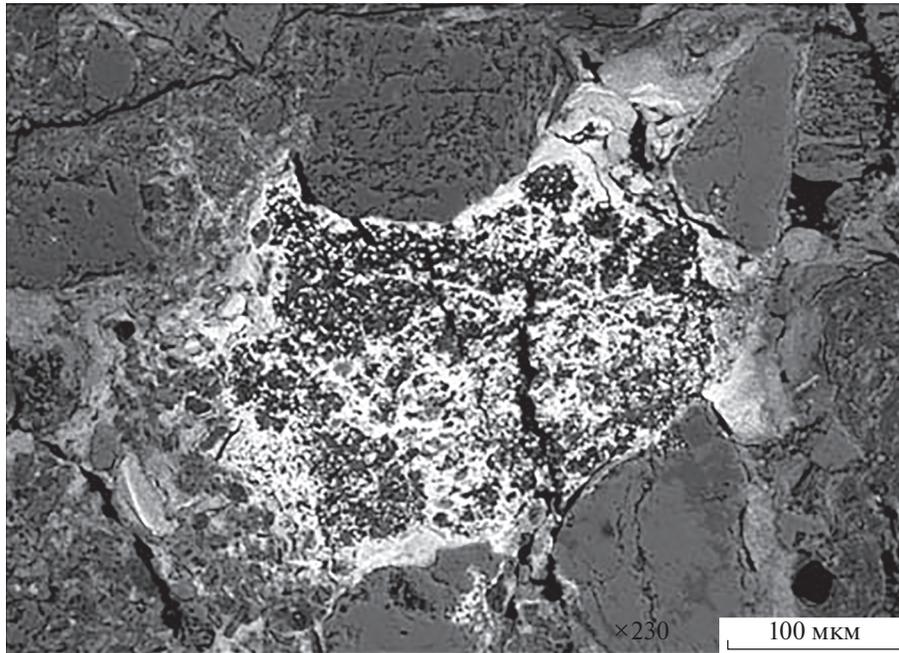
В работе (Голубев и др., 2013) при изучении U–Pb-изотопных систем и изотопного состава урана образцов из скважины, пройденной в продуктивной толще уранового месторождения Дыбырин в Хиагдинском рудном поле (ХРП) ВУР, была показана возможность использования этих данных при оценке пострудного перераспределения урана. В настоящей работе представлены результаты изучения U–Pb-изотопных систем и изотопного состава урана ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ и $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$) серий образцов, отобранных на различных участках поперечного разреза через рудную залежь № 5 уранового месторождения Намару в ХРП. Это исследование, проводившееся в лаборатории изотопной геохимии и геохронологии ИГЕМ РАН, было ориентировано на получение данных, позволяющих оценить характер поведения урана в рудной залежи месторождения на примере изучения различных участков ее вертикального сечения и поперечного профиля. Наряду с новым подходом — изучением распределения величины изотопного

отношения $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ — был использован метод, ставший традиционным при исследовании экзогенных урановых месторождений, — анализ вариаций изотопного отношения $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, вызываемых сдвигом содержания изотопа ^{234}U относительно равновесного $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$.

КРАТКАЯ ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Месторождение Намару расположено на южном фланге Амалатского плато в северо-западной части ХРП. Месторождение относится к подтипу “палеодолинных” или “песчаниковому в палеодолинах” промышленному типу (Машковцев и др., 2010), составляющему основной потенциал урана в ВУР. Месторождение содержит шесть палеодолин северо-западного простирания, входящих в состав Аталангинской речной палеосистемы. Долины протягиваются от истоков на расстояние до 3–5 км при ширине от 400–700 м в верховьях до 1300 м в местах слияния. Поперечный профиль всех палеодолин — V-образный с углами уклонов от 15° до 25°. Вмещающие породы на месторождении — терригенно-вулканогенные джиллиндинской свиты (N_1dz), залегающие на породах фундамента, сложенного преимущественно гранитами витимканского комплекса (γPZ_1v). Мощность терригенной толщи, слагающей нижнюю часть свиты (в ней сосредоточены почти все рудные залежи месторождения), резко меняется от первых метров в верховьях палеодолин до 40–50 м в их нижних частях. Образования верхней части джиллиндинской свиты представлены различными породами основного состава. Самые верхние части сложены потоками базальтов. Общая мощность вулканогенно-осадочной части свиты достигает 200–240 м (Машковцев и др., 2010).

Месторождения ХРП интересны тем, что, согласно геологическим данным, рудоконтролирующая окислительная зональность практически полностью преобразована наложенными процессами вторичного восстановления и современные гидрохимические условия в рудовмещающей среде кардинально отличаются от тех, которые присущи классическим гидрогенным месторождениям. Эти особенности связаны с ограничением (прекращением) инфильтрации кислородных ураноносных вод в рудовмещающую среду при продолжающихся процессах восстановления. Ограничение поступления метеорных вод в рудовмещающую толщу связывают со следующими процессами: 1) перекрытием терригенной толщи базальтами; 2) развитием слоя многолетнемерзлых пород (средняя мощность около 72 м), который начал формироваться примерно 2.5 млн лет назад и полностью перекрывает область питания системы палеодолин; 3) поступлением восстановительных вод по



Фиг. 1. Месторождение Намару, обр. 5461/316.4. Формы выделений Са-фосфата четырехвалентного урана (белый) в породах терригенно-осадочной толщи. BSE-изображение.

зонам разломов из фундамента (Машковцев и др., 2010; Кочкин и др., 2014); в рудовмещающих горизонтах установлены очаги поступления холодных углекислых вод с pH около 5 (Кочкин и др., 2017₁). С учетом этих особенностей ХРП в развитии его рудоформирующей системы выделяют два этапа: первый – инфильтрационное рудообразование с участием метеорных кислородсодержащих вод; второй – консервация урановых руд (Кочкин и др., 2017₂).

Урановая минерализация на месторождении Намару представлена минералом, который по составу близок к нингиониту – Са-фосфату четырехвалентного урана. Под микроскопом он наблюдается в виде тонких (обычно не более 5 мкм) выделений неправильной формы или корковидных образований вокруг обломочного материала вмещающих пород. На отдельных участках отмечается концентрация множества выделений этого минерала различной морфологии (фиг. 1).

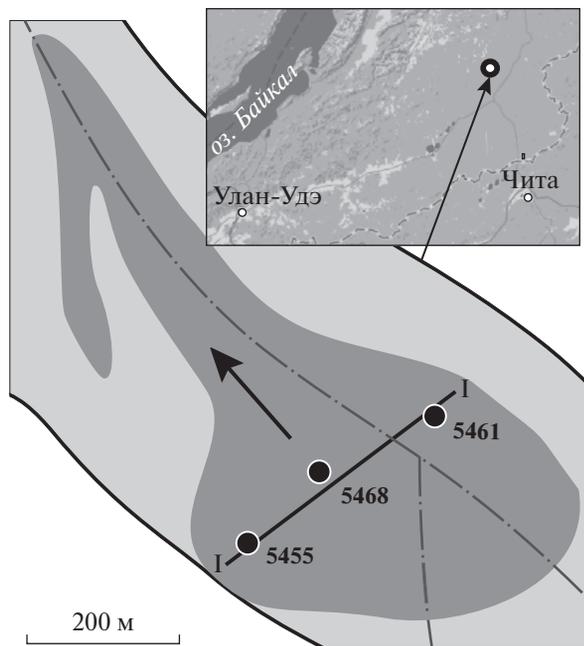
МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Учитывая преимущественно тонкодисперсный характер урановой минерализации, U–Pb-изотопные системы и изотопный состав урана изучали не по отдельным минералам, а по образцам, характеризующим различные участки рудных интервалов исследуемых скважин. Для этого использовали отквартовки образцов керна. Для всех проб был изучен их химический состав. Анализ выполнялся методом рентгенофлуоресцент-

ной спектрометрии на спектрометре последовательного действия Philips PW2400 (аналитик А.И. Якушев, ИГЕМ РАН). При калибровке спектрометра используются отраслевые и государственные стандартные образцы химического состава минерального сырья. Содержания Fe₂O₃ и FeO определяли традиционным химическим методом (аналитик С.И. Коган, ИГЕМ РАН).

При подготовке проб для последующих изотопных исследований использовали следующую методику. Разложение проб велось в медленно кипящем растворе смеси концентрированных HF и HNO₃ в соотношении 5 : 1. Из полученного раствора отбирали три аликвоты: 1 – для определения содержаний U и Pb методом изотопного разбавления с использованием смешанного трасера ²³⁵U + ²⁰⁸Pb; 2 – для измерений изотопного состава общего Pb и отношения ²³⁴U/²³⁸U; 3 – для высокоточных измерений отношения ²³⁸U/²³⁵U с использованием двойного трасера ²³⁶U + ²³³U. В аликвоты для определения содержаний U и Pb и отношения ²³⁸U/²³⁵U трасеры добавляли до хроматографического выделения элементов. Для масс-спектрометрического анализа исследуемые элементы выделяли методом ионнообменной хроматографии на анионите BioRad®AG 1 × 8, 200–400 меш. Суммарный уровень лабораторного фона при химической подготовке образцов не превышал 0.1 нг для Pb и 0.02 нг – для U.

Изотопные исследования проведены в лаборатории изотопной геохимии и геохронологии



Фиг. 2. Месторождение Намару. План фрагмента урановорудной залежи № 5. Оттенки серого отражают различное содержание U в метро-процентах: темно-серый – ≥ 0.075 , светло-серый – < 0.075 . Черными кружками показано положение скважин, из керна которых отбирались пробы. I–I – линия разреза. Штрих-пунктиром обозначены осевые линии палеодолин. Большая стрелка показывает направление понижения склона палеодолины, маленькая – положение месторождения в регионе. Пунктирная линия на врезке – административная граница Республики Бурятия и Забайкальского края.

ИГЕМ РАН. Изотопный анализ урана и свинца, разбавленных смешанным трасером $^{235}\text{U} + ^{208}\text{Pb}$, а также общего свинца выполняли на термоионизационном 7-коллекторном масс-спектрометре Micromass Sector 54. Для урана использовали трехленточный режим источника ионов с двумя танталовыми испарителями и рениевым ионизатором. Изотопный состав свинца анализировали в одноленточном режиме с силикагелевым активатором на рениевой подложке. Правильность результатов масс-спектрометрических измерений контролировали по данным анализа Международных стандартных образцов N.I.S.T. Pb (SRM 981) и U (U 500). Коэффициент приборной масс-дискриминации, на который корректировали результаты анализов образцов, составлял 1.0008 на единицу разности масс изотопов свинца. В геохронологических расчетах использовали общепринятые значения констант распада урана (Steiger and Jager, 1977) и значения $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ исследуемых образцов, полученные в результате настоящей работы.

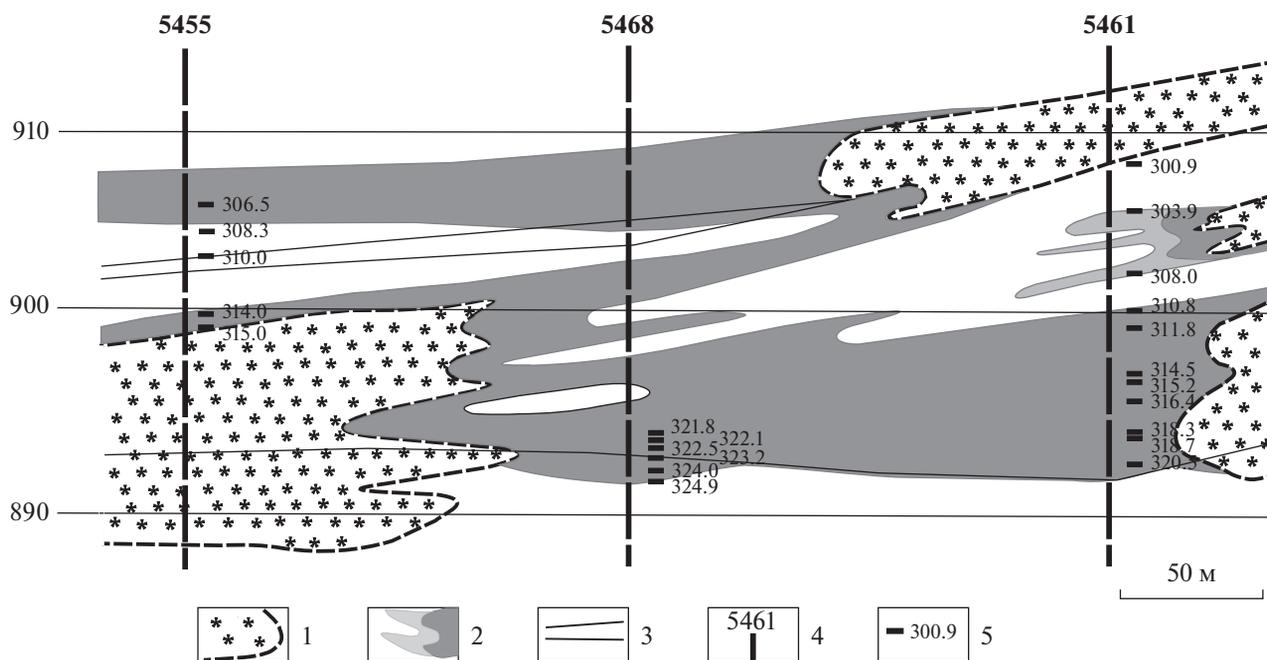
Изотопный состав урана изучался методом многоколлекторной масс-спектрометрии с иони-

зацией вещества в индуктивно-связанной плазме (MC-ICP-MS) на приборе NEPTUNE (Thermo-Finnigan). Анализ осуществлялся из растворов, содержащих уран, хроматографически отделенный от других элементов при химической подготовке образцов. Измерения изотопного отношения $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ проводили с использованием двойного изотопного трасера $^{233}\text{U} + ^{236}\text{U}$ для корректирования результатов измерений на эффект приборной масс-дискриминации изотопов урана (Stirling et al., 2007). Измерение отношения $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, не требующее применения двойного трасера, выполнялось из отдельной (не трасированной) аликвоты образца. Используемые в настоящей работе конкретные методики изотопного анализа ранее нами были подробно описаны (Чернышев и др., 2014₂).

РЕЗУЛЬТАТЫ

Характеристика образцов. Исследования проводили по образцам из скв. 5455, 5461 и 5468, характеризующих поперечный разрез залежи в ее наиболее широкой части на участке сочленения двух палеодолин (фиг. 2). Рудная залежь сформирована несколькими языками пластового окисления, развивавшимися в латеральном направлении друг над другом. Вертикальное сечение (фиг. 3) вскрывает чередование участков с различным содержанием U. Вмещающие породы в большинстве образцов из скв. 5455 и 5461 представлены песком, окраска которого изменяется в различных оттенках серого и зеленовато-серого цвета. Во всех образцах из скв. 5468, а также в обр. № 3 и 13 вмещающие породы представлены алевритом и песчаным углефицированным алевритом.

Абсолютные отметки границы пород джиллиндинской свиты и пород фундамента в скв. 5461, 5468 и 5455 находятся на уровне 896.2, 896.3 и 886.5 м, а с перекрывающими базальтами – на уровне 920.6, 912.9 и 904.2 м соответственно. По данным рентгеновского изучения, главные минералы во всех исследуемых образцах – кварц, альбит и микроклин. Отмечаются также кальцит, доломит, иллит и 7 Å-галлузит. Химический состав образцов, по данным рентгено-флуоресцентного анализа, варьирует в широком диапазоне (табл. 1 и 2). Наиболее существенные вариации основных петрогенных элементов (Si и Al) отмечаются на крыльях залежи. Хорошая корреляция графиков изменения содержаний Al_2O_3 и потери при прокаливании (ППП) в исследуемых интервалах скважин (фиг. 4) дают основание считать, что эти изменения в основном обусловлены вариациями содержания в образцах глинистой компоненты. В обр. № 13 с самым высоким содержанием U (7657 мкг/г) содержание P, S, Ni, Rb, Zr в несколько раз, а для Zn – почти на полтора порядка



Фиг. 3. Месторождение Намару. Разрез урановорудной залежи № 5 по линии I—I.

1 – зона окисления (восстановленная) и ее граница с исходно сероцветными породами; 2 – рудные тела: оттенки серого отражают различное содержание U в метро-процентах: темно-серый – ≥ 0.075 , светло-серый – < 0.075 ; 3 – литологические границы; 4 – скважины и их номера; 5 – места отбора образцов и глубина их отбора от поверхности.

выше, чем в других образцах (см. табл. 2). Высокий уровень минерализации в этом образце можно объяснить повышенным содержанием органического вещества и значительной долей пеплового материала основного состава.

Изотопные отношения. Изотопные исследования были ориентированы на получение данных, позволяющих оценить характер поведения урана на различных участках вертикального сечения и поперечного профиля (см. фиг. 3 и 2) рудной залежи № 5 месторождения Намару. Для всех отобранных образцов, наряду с измерением изотопного состава урана, изучено состояние их U–Pb-изотопных систем (табл. 3).

В таблицах и на графиках измеренные значения изотопных отношений $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ и $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ дополнительно представлены в относительных единицах $\delta^{238}\text{U}$ и $K_{234/238}$, соответственно:

$$\delta^{238}\text{U} = \left[\frac{(^{238}\text{U}/^{235}\text{U})_{\text{обр}}}{(^{238}\text{U}/^{235}\text{U})_{\text{ст}}} - 1 \right] \times 1000\text{‰},$$

$$K_{234/238} = \frac{(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})_{\text{обр}}}{(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})_{\text{п}}},$$

где $(^{238}\text{U}/^{235}\text{U})_{\text{обр}}$ и $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})_{\text{обр}}$ – измеренные величины изотопных отношений в образце; $(^{238}\text{U}/^{235}\text{U})_{\text{ст}}$ – отношение $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ в стандартном образце CRM-112A, принимаемое по данным работы (Richter et al., 2010) и равное 137.837 ± 0.015 ;

$(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})_{\text{п}}$ – отношение, отвечающее вековому равновесию ^{234}U и ^{238}U и равное $(5.497 \pm 0.019) \times 10^{-5}$ (Cheng et al., 2013).

Рассматривая полученные результаты, отметим, что значения U–Pb-изотопного возраста образцов отягощены большой погрешностью, так как в них присутствует значительное количество примесного (обыкновенного) свинца. Даже в образце с максимальным содержанием урана (обр. № 13) доля примесного ^{206}Pb в общем количестве ^{206}Pb составляла около 60%, а примесного ^{207}Pb в общем количестве ^{207}Pb – 97.3%. В пробах же с низким содержанием урана (около 40 нг/г) доля примесного ^{206}Pb достигала 97.2%, а ^{207}Pb – 99.96%. В этих условиях расчет содержаний радиогенных изотопов ^{206}Pb и ^{207}Pb и далее – значений U–Pb-возраста по индивидуальным пробам особенно критичен к принимаемому в расчетах изотопному составу свинца, вводимому в качестве поправочного на обыкновенный свинец.

Достаточно корректной была бы поправка по изотопному составу свинцовых или свинецсодержащих минералов непосредственно из исследуемых образцов, но ни в одном из образцов такие фазы не были обнаружены. Поэтому поправки на обыкновенный свинец введены в соответствии с модельными величинами (Stacey, Kramers, 1975). Реальный же изотопный состав обыкновенного свинца в разных образцах может несколько отличаться, в частности, из-за неоднородности состава

Таблица 1. Химический состав проб из скв. 5455, 5461 и 5468 месторождения Намару. Основные элементы

№, п/п	Глубина отбора образцов, м	Содержание, мас. %													
		ППП	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	FeO	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	S	C _{орг.}	CO ₂
<i>Скважина 5455</i>															
1	306.5	2.67	2.18	0.33	15.08	71.86	4.24	0.49	0.58	0.62	1.41	0.31	0.12	Не обн.	0.71
2	308.3	5.35	0.92	0.79	18.84	66.66	4.04	0.25	0.91	0.58	1.87	0.04	0.06	0.21	0.65
3	310.0	6.70	1.01	0.82	20.82	62.74	3.91	0.24	1.03	0.68	1.61	0.04	0.05	0.15	0.65
4	314.0	6.45	0.57	0.38	15.02	72.06	3.53	0.15	0.50	0.50	0.46	0.04	0.06	Не обн.	2.22
5	315.0	10.39	0.62	0.47	20.81	59.89	3.12	0.22	0.68	Не опр.	3.42*	0.05	0.02	Не опр.	Не опр.
<i>Скважина 5461</i>															
6	300.9	0.71	1.45	0.17	9.10	83.86	3.56	0.19	0.17	0.35	0.16	0.03	0.04	Не обн.	0.57
7	303.9	3.99	2.10	0.20	13.71	74.05	3.48	0.32	0.47	0.14	0.90	0.03	0.28	Не обн.	Не опр.
8	308.0	3.52	1.55	0.23	13.80	75.35	4.18	0.18	0.35	0.20	0.41	0.02	0.02	0.17	0.70
9	310.8	6.52	2.13	0.33	19.21	64.63	3.86	0.51	0.73	0.25	0.99	0.11	0.10	Не опр.	Не опр.
10	311.8	1.01	1.40	0.17	8.47	84.23	3.32	0.20	0.18	0.39	0.36	0.03	0.04	Не опр.	Не опр.
11	314.5	2.71	1.69	0.23	10.19	76.86	4.06	0.39	0.31	1.72	1.06	0.04	<0.02	Не обн.	1.35
12	315.2	2.24	2.18	0.16	12.03	77.75	3.92	0.34	0.28	0.34	0.30	0.08	0.07	Не опр.	Не опр.
13	316.4	13.08	1.03	0.47	20.55	52.70	3.03	0.65	0.63	Не опр.	1.31*	0.81	1.61	2.58	1.92
14	318.3	4.46	1.55	0.33	17.84	69.38	4.40	0.22	0.49	0.27	0.69	0.04	<0.02	Не обн.	0.32
15	318.7	1.56	3.57	0.08	13.13	75.90	4.27	0.39	0.27	0.16	0.33	0.08	<0.02	Не опр.	Не опр.
16	320.5	2.57	2.41	0.15	18.46	66.64	8.38	0.17	0.37	0.33	0.19	0.04	<0.02	Не обн.	0.30
<i>Скважина 5468</i>															
17	321.8	2.96	1.40	0.39	14.23	74.31	4.33	0.24	0.48	0.46	0.72	0.07	0.04	Не обн.	0.43
18	322.1	3.11	2.01	0.39	14.34	73.58	4.02	0.33	0.47	0.47	0.64	0.10	0.06	Не обн.	0.41
19	322.5	7.13	1.05	0.58	17.84	65.00	3.73	0.32	0.85	0.82	1.83	0.10	0.20	0.40	0.69
20	323.2	1.98	2.81	0.25	13.65	75.11	4.58	0.39	0.31	0.41	0.10	0.08	0.03	Не обн.	0.54
21	324.0	5.37	1.51	0.73	15.84	70.67	2.69	0.35	0.37	0.47	1.67	0.06	0.03	Не обн.	0.25
22	324.9	9.11	0.82	0.78	17.32	65.72	2.64	0.37	0.21	0.49	2.09	0.09	<0.02	Не обн.	0.29

Таблица 2. Химический состав образцов из скв. 5455, 5461 и 5468 месторождения Намару. Микроэлементы

№ п/п	Глубина отбора образцов, м	Содержание, мкг/г												
		Cr	V	Co	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr	Zr	Ba	U	Th	Pb
<i>Скважина 5455</i>														
1	306.5	21	55	23	55	88	62	162	168	267	647	2950	<5	69
2	308.3	31	123	15	27	35	59	164	102	310	633	40	14	27
3	310.0	42	147	10	19	70	61	169	104	244	638	76	14	26
4	314.0	21	86	10	15	17	331	165	60	208	437	110	13	32
5	315.0	25	88	46	50	32	60	151	76	458	501	401	29	49
<i>Скважина 5461</i>														
6	300.9	<5	14	<5	<5	<5	34	131	96	86	585	34	<5	10
7	303.9	14	64	308	84	27	102	159	127	183	657	138	16	33
8	308.0	14	54	12	6	8	70	217	60	169	377	83	14	25
9	310.8	16	98	23	34	8	61	212	124	407	531	1297	22	45
10	311.8	10	17	<5	<5	<5	48	145	91	87	552	98	<5	16
11	314.5	33	39	11	6	14	72	170	119	124	580	81	<5	15
12	315.2	<5	29	13	12	16	67	176	136	220	539	1045	10	35
13	316.4	32	115	292	354	24	12334	328	263	968	616	7657	21	80
14	318.3	14	50	15	8	119	78	215	103	281	675	258	22	31
15	318.7	<5	18	<5	<5	<5	24	186	192	265	806	1221	<5	30
16	320.5	<5	29	<5	5	15	16	293	108	495	519	165	30	30
<i>Скважина 5468</i>														
17	321.8	17	44	<5	11	84	69	157	108	280	671	540	<5	22
18	322.1	23	42	19	27	133	92	168	131	283	634	1151	14	29
19	322.5	38	106	45	76	67	164	181	111	544	510	943	14	58
20	323.2	<5	20	<5	<5	<5	19	140	106	304	360	595	<5	28
21	324.0	<5	87	<5	<5	<5	32	96	88	233	280	225	27	17
22	324.9	<5	82	<5	11	<5	41	124	85	230	299	1011	22	43

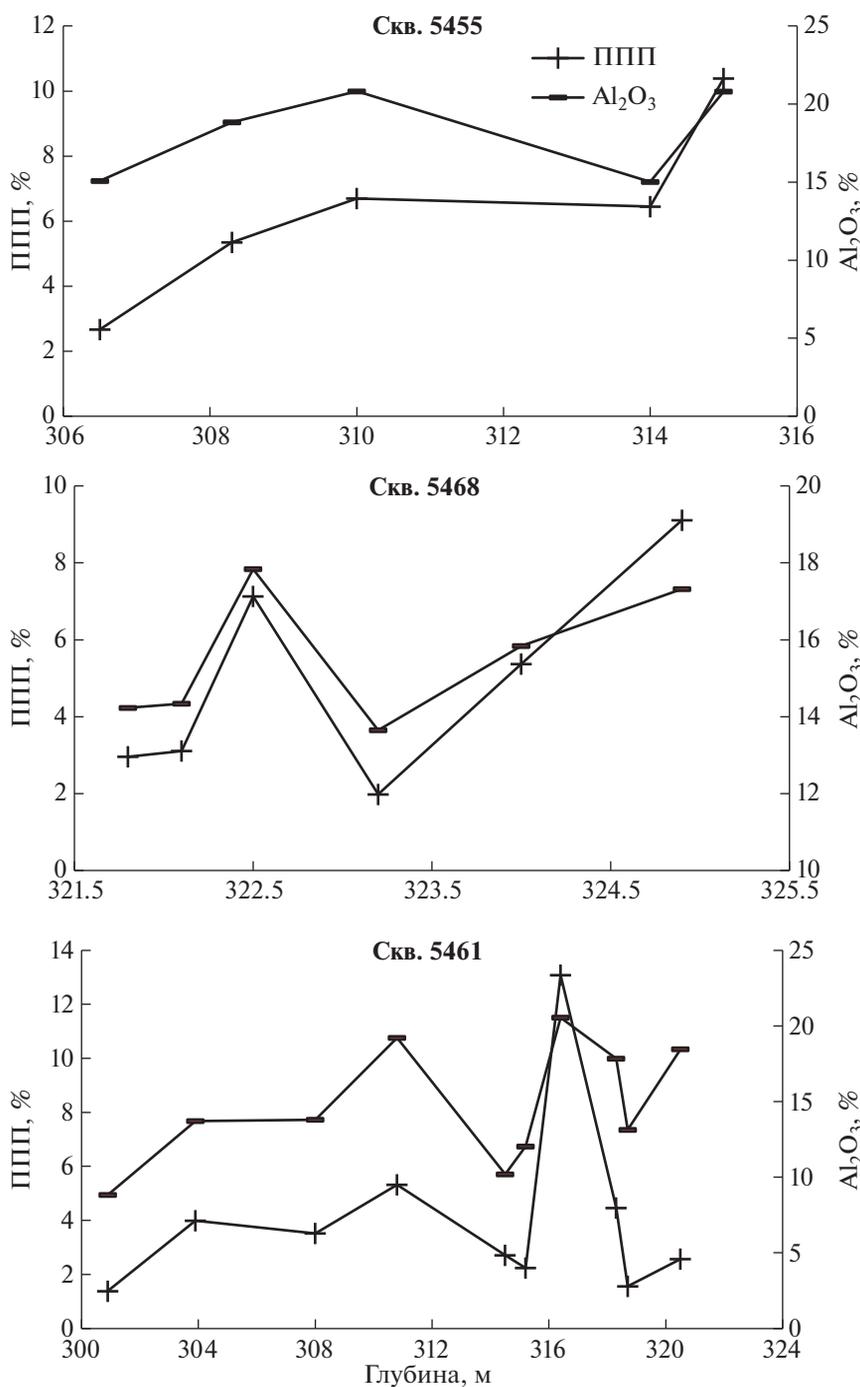
рудовмещающей толщи. Для проб с низким содержанием урана даже относительно небольшие отличия изотопного состава обыкновенного свинца от того, который принят при расчетах изотопного возраста (около 0.02% для отношения $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$), приводят к изменению возраста $T(^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U})$ в несколько миллионов лет. Учитывая последнее обстоятельство, приведенные в табл. 3 данные для $T(^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U})$ рассматриваются только для оценки степени дискордантности значений U–Pb-возраста, которая определяется разницей величин $T(^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U})$ и $T(^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U})$, отнесенной к средней величине этих двух значений.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сопоставление направленности изменения содержания урана и величины $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ в последовательных сериях образцов из рудных интервалов исследуемых скважин показало хорошее согласие

этих характеристик для большинства образцов (фиг. 5). Такое согласие, учитывая относительно молодой возраст начала формирования урановой минерализации (около 12 млн лет, Голубев и др., 2013), дает основание считать, что рудная залежь в основном сохранила очертания, приобретенные на раннем этапе ее формирования. Вместе с тем значения U–Pb-изотопного возраста образцов, отобранных из разных скважин и на различных уровнях вертикального сечения рудной залежи, находятся в широком диапазоне (см. табл. 3).

Почти для половины образцов полученные значения возраста заметно выше 12 млн лет. Наибольший разброс (от 12.4 до 26.1 млн лет) установлен для образцов с низким (не более 40 мкг/г) содержанием урана. Для образцов с высоким содержанием урана и степенью дискордантности возраста не более 10% диапазон значений T существенно меньше – 8.0–10.8 млн лет. Высокая степень дискордантности возраста ряда образцов (несколько десятков процентов) свидетель-



Фиг. 4. Изменение содержания Al₂O₃ и величины ППП в рудном интервале скв. 5461, 5468 и 5455.

ствует о заметной роли процессов миграции промежуточных продуктов распада в ряду ²³⁸U (RD²³⁸U). Дополнительный аргумент в пользу миграции RD²³⁸U в пределах исследуемого разреза — результаты определения в пробах отношения ²³⁴U/²³⁸U. Для большинства образцов оно отличается от равновесного отношения содержаний этих изотопов (см. табл. 3). Это связано с тем, что из-за

более слабой связи в веществе породы ²³⁴U (как продукта распада) по сравнению с ²³⁸U при воздействии на породу природных вод изотоп ²³⁴U в большей степени, чем изотоп ²³⁸U, переходит в водную фазу, и в результате нарушается соотношение ²³⁴U/²³⁸U (Thurber et al., 1962; Cherdyntsev, 1971).

Отличие измеренного в образцах значения ²³⁴U/²³⁸U от равновесного связано как с дефици-

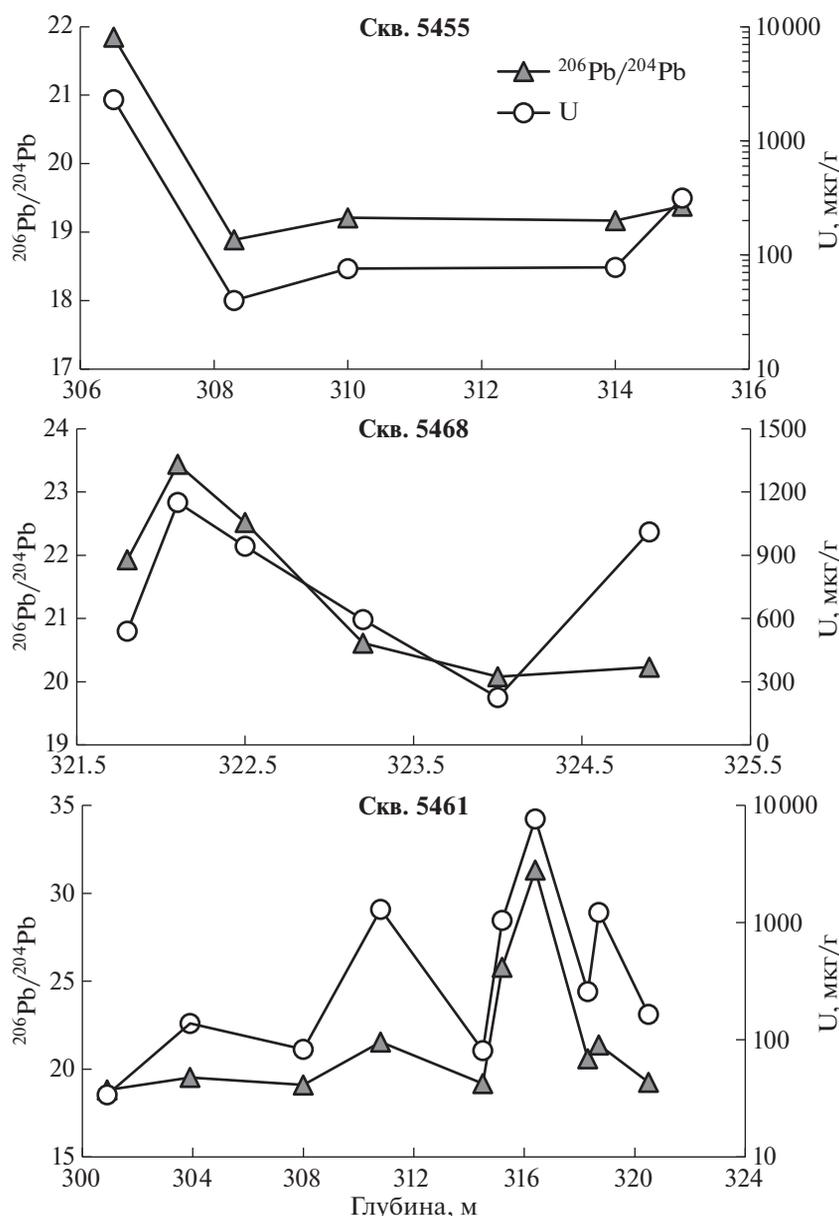
Таблица 3. Результаты изотопного U–Pb, ^{238}U – ^{234}U и ^{238}U – ^{235}U изучения проб из скв. 5455, 5461 и 5468 месторождения Намару

№ п/п	Глубина отбора образцов, м	$^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$	$\delta^{238}\text{U}$, ‰	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ($\times 10^5$)	$K_{234/238}$	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$T(^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U})$, млн лет	$T(^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U})$, млн лет
<i>Скважина 5455</i>								
1	306.5	137.649	–1.36	6.68	1.215	21.85	8.0	(8.8)
2	308.3	137.683	–1.12	5.53	1.006	18.99	26.1	(7.6)
3	310.0	137.691	–1.06	5.48	0.997	19.21	22.4	(72.3)
4	314.0	137.699	–1.00	3.85	0.700	19.17	19.8	(10.5)
5	315.0	137.799	–0.28	7.55	1.373	19.38	8.1	(9.6)
<i>Скважина 5461</i>								
6	300.9	137.651	–1.35	5.80	1.056	18.82	12.4	(6.9)
7	303.9	137.598	–1.73	6.82	1.241	19.53	21.5	(18.5)
8	308.0	137.592	–1.78	4.62	0.840	19.10	17.3	(21.0)
9	310.8	137.484	–2.56	7.32	1.332	21.54	6.7	(5.9)
10	311.8	137.514	–2.34	5.01	0.911	19.06	9.3	(9.0)
11	314.5	137.523	–2.28	5.37	0.977	19.18	18.4	(22.9)
12	315.2	137.707	–0.94	6.06	1.103	25.79	13.4	(10.6)
13	316.4	137.688	–1.08	5.78	1.051	31.32	8.0	(8.1)
14	318.3	137.797	–0.29	7.00	1.273	20.59	12.1	(6.6)
15	318.7	137.742	–0.69	8.41	1.529	21.37	10.5	(7.8)
16	320.5	137.778	–0.43	2.62	0.477	19.25	6.6	(3.2)
<i>Скважина 5468</i>								
17	321.8	137.770	–0.49	4.82	0.877	21.97	12.7	(13.3)
18	322.1	137.730	–0.78	5.08	0.924	23.44	10.8	(11.1)
19	322.5	137.786	–0.37	5.70	1.037	22.52	19.6	(20.7)
20	323.2	137.836	–0.01	3.61	0.657	20.61	10.4	(12.0)
21	324.0	137.851	0.10	5.29	0.963	20.12	13.2	(8.5)
22	324.9	137.833	–0.03	8.19	1.489	20.26	7.1	(4.9)

том ^{234}U , так и с его избытком. Величина отклонения отношения $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ от равновесного значения для большинства образцов превышает 5%. В том случае, когда вместе с легкоподвижным ^{234}U мигрировал общий уран и направленность его миграции имела тот же знак, что и для ^{234}U , дефицит ^{234}U относительно равновесного $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ в исследованных образцах должен сопровождаться увеличением значений U–Pb-изотопного возраста, а избыток – его уменьшением. Такая корреляция изотопного возраста наблюдается в обр. № 3–5, 8, 9, 11 и 21 (см. табл. 3). Однако в ряде образцов с высокими значениями U–Pb-изотопного возраста (около 20 млн лет) отмечается избыток ^{234}U (обр. № 2, 7, 12 и 19; см. табл. 3), а с низкими значениями (менее 8 млн лет) – его дефицит (обр. № 16; см. табл. 3).

Характерные для рудного вещества месторождения Намару вариации значений U–Pb-возраста и отношения $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ свидетельствуют о ми-

грации урана, происходившей в рудной залежи месторождения после ее формирования, и о весьма вероятном изменении рудных концентраций. Рассмотрим возможные сценарии процессов, приведших к наблюдаемым соотношениям значений U–Pb-возраста и отношения $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$. Фиксируемые на отдельных участках рудной залежи “древние” значения U–Pb-возраста (около 20 млн лет), сочетающиеся с избытком ^{234}U , представляют собой результат двух последовательных и продолжительных процессов – потери общего урана и привноса ^{234}U . Первый процесс привел к увеличению в рудном веществе отношения Pb/U и “удревнению” его U–Pb-возраста, второй – к избытку изотопа ^{234}U . Этот существующий в настоящее время избыток ^{234}U показывает, что процесс его привноса если и закончился, то не раньше момента времени 1 млн лет назад. Для оценки общей продолжительности этого процесса решающее значение имеет харак-



Фиг. 5. Изменение содержания урана и величины $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ в рудном интервале скв. 5461, 5468 и 5455.

тер дискордантности значений возраста, вычисленных по изотопным отношениям $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ и $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ (см. табл. 3). В значительной части образцов (7 из 11), уран которых характеризуется избытком ^{234}U , наблюдается довольно редкое для практики U–Pb-геохронологии соотношение $T(^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}) > T(^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U})$. Оно указывает на поступление в U–Pb-геохронологическую систему, которую представляют эти образцы, долгоживущего нуклида – члена радиоактивного семейства ^{238}U , каким в данном случае и является ^{234}U . Чтобы распад ^{234}U , в свою очередь, мог обеспечить избыток радиогенного изотопа ^{206}Pb , процесс привноса ^{234}U должен был продолжаться в течение вре-

мени, соизмеримого с величиной определяемого возраста, в нашем случае – в течение нескольких миллионов лет.

Для объяснения дефицита ^{234}U на участках рудной залежи с низкими значениями U–Pb-изотопного возраста (менее 8 млн лет) следует предположить, что после проходившего в прошлом привноса общего урана имел место более поздний процесс потери легкоподвижного ^{234}U .

Молодой U–Pb-возраст (8.1 и 7.1 млн лет) и высокие (1.37 и 1.49) значения $K_{234/238}$ в обр. № 5 и 22 из нижней части сечения скв. 5455 и 5468 (см. табл. 3) указывают на недавний (моложе 1 млн лет), возможно современный, привнос сюда общего

урана. Источниками урана, скорее всего, были ближайшие участки рудной залежи. В качестве таких источников могут рассматриваться расположенные выше породы, из которых отобраны обр. №№ 4 и 21 (см. табл. 3). В них отмечается дефицит ^{234}U и общего урана, на что указывают низкие (меньше 1) значения $K_{234/238}$ и высокие значения $U-Pb$ -изотопного возраста.

Для обр. № 16 из нижней части сечения скв. 5461, как и для обр. № 5 и 22, получен молодой $U-Pb$ -возраст (6.5 млн лет), что также может указывать на сравнительно недавний привнос общего урана. Однако значение $K_{234/238}$ очень низкое -0.477 . Дефицит ^{234}U в этом образце может быть связан с проявлением предполагаемого молодого гидротермального воздействия, которое привело, в частности, к увеличению на этом участке содержания K_2O до 8.38, что в 1.8–3.1 раза выше, чем в других образцах из исследуемого профиля (см. табл. 1). В расположенных выше образцах (№ 13–15) значения $K_{234/238}$ больше 1, а $U-Pb$ -возраст (8.0, 10.4 и 12.1 млн лет) меньше (обр. № 13 и 15) или близок (обр. № 14) к возрасту главной фазы уранового оруденения в ХРП (Голубев и др., 2013). В качестве возможного источника избыточного ^{234}U и общего U в этой части разреза мог служить материал из нижележащей части терригенно-осадочной толщи, в котором, как показали результаты изучения образца № 16, отмечается дефицит ^{234}U и общего U .

В других местах разреза отмечается чередование участков с дефицитом и избытком ^{234}U . При этом не всегда увеличение содержания ^{234}U по отношению к равновесному $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ сопровождается одновременным привносом общего урана и, соответственно, уменьшением $U-Pb$ -возраста, а дефицит ^{234}U – одновременным выносом общего урана и увеличением $U-Pb$ -возраста.

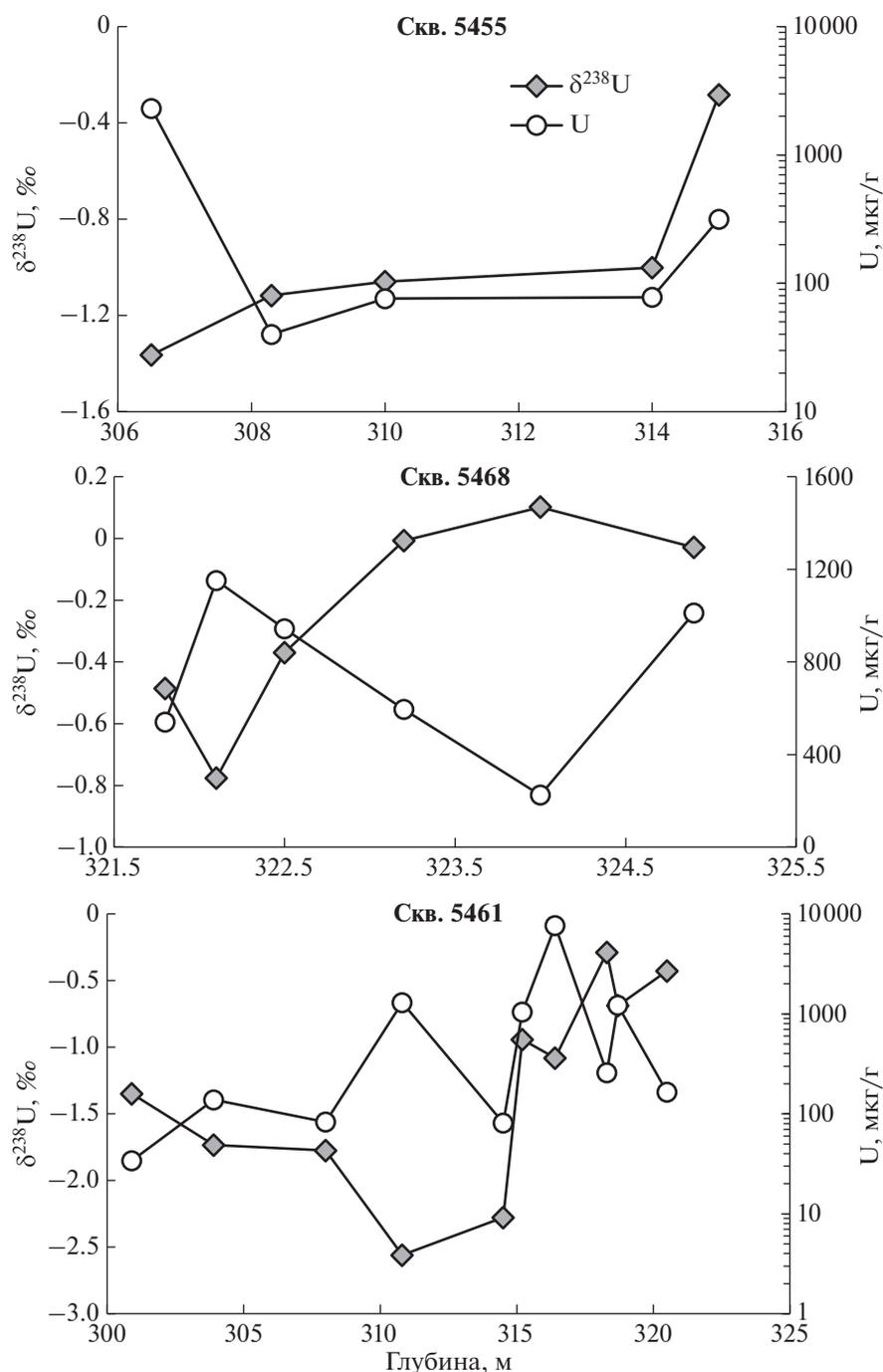
Значения $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$, полученные по отобраным образцам, лежат в диапазоне 137.484–137.851, или 2.66‰ (см. табл. 3). Наиболее тяжелый уран со значениями $\delta^{238}\text{U}$ от -0.68 до 0.10 ‰ (среднее -0.26 ‰) характерен для образцов из центральной части разреза, в скв. 5468. В образцах из скв. 5455 и 5461 значения $\delta^{238}\text{U}$ варьируют в более широком диапазоне: от -1.36 до -0.28 ‰ (среднее -0.96 ‰) и от -2.56 до -0.29 ‰ (среднее -1.41 ‰) соответственно. Сопоставление графиков изменения $\delta^{238}\text{U}$ и содержания урана в вертикальных сечениях исследуемых скважин (фиг. 6) показывает, что в скв. 5461 и 5468 направленность изменения этих двух величин от образца к образцу противоположна (исключение – интервалы 314.5–315.2 и 320.5–322.4 м в скв. 5461). Это означает, что на большей части вертикального сечения с увеличением содержания урана в образцах отмечается уменьшение в них доли тяжелого ^{238}U . В верти-

кальном сечении скв. 5455 направленность изменения $\delta^{238}\text{U}$ и содержания урана такая же только в верхней части сечения. На других участках скважины изменение этих величин от образца к образцу иное: с увеличением содержания урана в образцах в них растет и доля тяжелого ^{238}U (см. фиг. 6). Однако если в нижней части сечения эта направленность весьма отчетлива, то в средней она проявлена очень слабо. Характер изменения содержания урана, значений $U-Pb$ -возраста и величины $K_{234/238}$ в нижней части сечения скважины указывает на привнос в эту область (обр. № 5) общего урана, источником которого может рассматриваться материал вышележащих пород. Этот процесс сопровождается обогащением тяжелым изотопом ^{238}U твердой фазы, в которую входит восстановленный уран (Чернышев и др., 2014). Аналогичные изменения содержаний урана, значений $U-Pb$ -возраста и величины $K_{234/238}$ отмечаются в верхней части сечения скв. 5455, но здесь привнос общего урана сопровождается обогащением твердой фазы легким изотопом ^{235}U . Такая направленность фракционирования изотопов ^{238}U и ^{235}U может иметь следующие объяснения: 1) при последовательном отложении твердой фазы из урансодержащего раствора в нем по мере его исчерпания происходит последовательное “облегчение” изотопного состава урана; 2) в процессе замещения (растворения) ранее образовавшихся урановых фаз происходит фракционирование изотопов ^{238}U и ^{235}U , выражающееся в обогащении легким изотопом ^{235}U более поздних минеральных фаз (раствора).

Рассмотренные здесь варианты изменения $U-Pb$, $^{238}\text{U}-^{234}\text{U}$ и $^{238}\text{U}-^{235}\text{U}$ изотопных систем в рудном интервале скв. 5455 в том или ином виде реализуются и в рудных интервалах скв. 5461 и 5468. Отметим, что на всех участках разреза (во всех скважинах) в нижней зоне залежи содержание легкого изотопа ^{235}U меньше, чем в расположенной выше зоне (фиг. 7). Обеднение легким изотопом ^{235}U нижней зоны залежи может быть связано с функционированием установленных в фундаменте региона восходящих углекислых вод. В работе (Чернышев и др., 2019) было показано, что воздействие таких вод на урансодержащие породы приводит к преимущественному выщелачиванию легкого ^{235}U .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

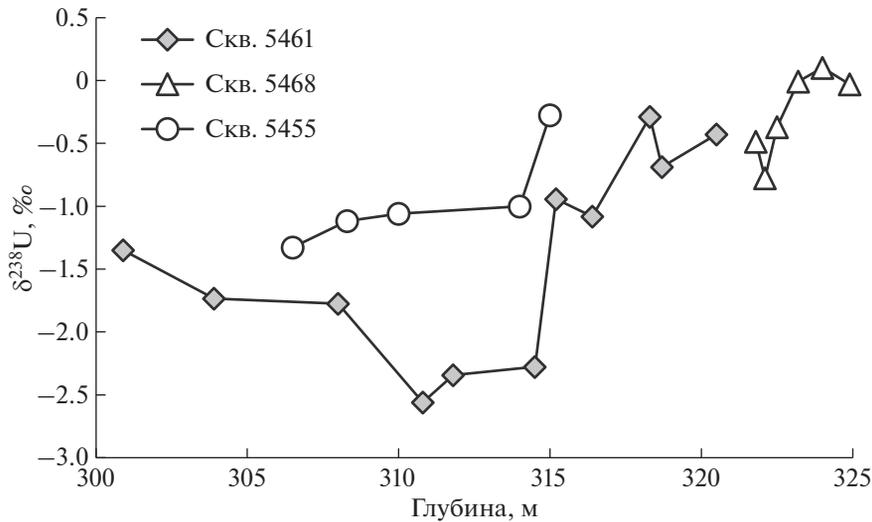
В результате изучения $U-Pb$ -изотопных систем и изотопного состава урана ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ и $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$) серий образцов, отобранных на различных участках вертикального и поперечного сечения рудной залежи №5 месторождения Намару, установлены широкие вариации $U-Pb$ -изотоп-



Фиг. 6. Изменение изотопного отношения $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ ($\delta^{238}\text{U}$) и содержания урана в рудном интервале скв. 5461, 5468 и 5455.

ного возраста и изотопного состава урана. Во всех образцах измеренное отношение $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ отличается от равновесного, что связано как с дефицитом ^{234}U , так и с его избытком в образцах. Значения U–Pb-возраста образцов варьируют от 6.6 до 26.1 млн лет. Минимальное из полученных значений существенно моложе возраста главной фазы уранового оруденения ХРП (около 12 млн

лет (Голубев и др., 2013)), а максимальное – на 9 млн лет древнее времени начала отложения пород джилдинской свиты (Кочкин и др., 2017₂), вмещающих урановую минерализацию. Характерные для рудного вещества месторождения Намару вариации значений U–Pb-возраста и отношения $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ свидетельствуют о миграции урана, происходившей в рудной залежи месторождения



Фиг. 7. Сопоставление изменений $\delta^{238}\text{U}$ в вертикальном разрезе рудного интервала на различных участках рудной залежи № 5.

после ее формирования, и о возможном изменении рудных концентраций. Отсюда следует, что развитие слоя многолетнемерзлых пород, перекрывших примерно 2.5 млн лет назад область питания палеодолин метеорными кислородсодержащими водами, не обеспечило предполагавшуюся (Кочкин и др., 2017) консервацию урановых руд и на месторождении имели место процессы миграции U, в том числе в течение четвертичного периода. Это может быть связано с возможным оживлением в недавнем прошлом гидродинамического режима при частичном оттаивании многолетнемерзлой зоны (Палеоклимат..., 2009; Vaks et al., 2013).

В ряде образцов с избыточным содержанием ^{234}U значения $T(^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U})$ больше, чем $T(^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U})$. Это указывает на поступление в U–Pb-геохронологическую систему, которую представляют эти образцы, долгоживущего нуклида – члена радиоактивного семейства ^{238}U , каким в данном случае и является ^{234}U . Чтобы распад ^{234}U , в свою очередь, мог обеспечить избыток радиогенного изотопа ^{206}Pb , процесс привноса ^{234}U должен был продолжаться в течение времени, соизмеримого с величиной определяемого возраста, в нашем случае – в течение нескольких миллионов лет.

Широкий диапазон вариаций отношения $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ (137.484–137.851) на всех участках исследуемого профиля может объясняться различным положением образцов по отношению к фронту рудоотложения и сменой окислительно-восстановительных условий при продвижении этого фронта. Заметное обеднение легким изотопом ^{235}U нижней зоны залежи может быть связано с воздействием установленных в фундаменте региона восходящих углекислых вод.

Проведенное изучение месторождения Намару, наряду с полученными ранее данными по месторождению Дыбрын (Голубев и др., 2013), показало эффективность сочетания U–Pb-изотопного датирования и определения изотопного состава урана ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ и $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$) для оценки пострудного перераспределения урана: выноса урана из одних участков формирующейся рудной залежи и сопряженное его переотложение в других.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят рецензентов за полезные замечания. Статья подготовлена в рамках Государственного задания НИР.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Голубев В.Н., Чернышев И.В., Чугаев А.В., Еремينا А.В., Баранова А.Н., Крупская В.В. U–Pb-системы и изотопный состав U в урановом месторождении “песчаникового” (палеодолинного) типа: месторождение Дыбрын, Витимский урановорудный район, Россия // Геология руд. месторождений. 2013. Т. 55. № 6. С. 467–480.
- Живов В.Л., Бойцов А.В., Шумилин М.В. Уран: геология, добыча, экономика. М.; ОАО “Атомредметзолото”, 2012. 301 с.
- Кочкин Б.Т., Тарасов Н.Н., Величкин В.И., Нестерова М.В., Новгородцев А.А., Шулик Л.С. Перераспределение железа в пострудную стадию на урановых месторождениях Хиагдинского рудного поля, Витимский район // Геология руд. месторождений. 2014. Т. 56. № 2. С. 131–147.
- Кочкин Б.Т., Солодов И.Н., Ганина Н.И., Рекун М.Л., Тарасов Н.Н., Шугина Г.А., Шулик Л.С. Геохимические особенности рудовмещающей среды на месторождениях урана Хиагдинского рудного поля // Геология руд. месторождений. 2017. Т. 59. № 5. С. 349–362.

- Кочкин Б.Т., Тарасов Н.Н., Андреева О.В., Асадулин Э.Э., Голубев В.Н. Полигенность и полихронность урановой минерализации на месторождениях Хиагинского рудного поля (Бурятия) // Геология руд. месторождений. 2017₂. Т. 59. № 2. С. 124–140.
- Машковцев Г.А., Константинов А.К., Мигула А.К., Шумилин М.В., Щеточкин В.Н. Уран российских недр. М.: ВИМС, 2010. 850 с.
- Палеоклимат и палеоландшафты внетропического пространства Северного полушария. Поздний плейстоцен–голоцен. Атлас-монография. М.: ГЕОС, 2009. 120 с.
- Святецкий В.С., Полонянкина С.В., Ермаков А.Г. Уранодобывающая отрасль России: состояние и перспективы развития // Разведка и охрана недр. 2017. № 12. С. 22–26.
- Чернышев И.В., Дубинина Е.О., Голубев В.Н. Численная оценка коэффициента фракционирования изотопов урана ^{238}U и ^{235}U в процессе гидротермального образования настурана // Геология руд. месторождений. 2014₁. Т. 56. № 5. С. 355–361.
- Чернышев И. В., Голубев В.Н., Чугаев А.В., Баранова А.Н. Вариации изотопного отношения $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ в минералах гидротермальных урановых месторождений // Геохимия. 2014₂. № 12. С. 1059–1078.
- Чернышев И.В., Голубев В.Н., Чугаев А.В., Манджиева Г.В., Гареев Б.И. Поведение изотопов ^{238}U , ^{235}U , ^{234}U в процессах выветривания вулканических пород с урановой минерализацией (на примере месторождения Тулукуевское, Восточное Забайкалье) // Петрология. 2019. Т. 2. № 4. С. 446–467.
- Andersen M.B., Stirling C.H., S.Weyer. Uranium Isotope Fractionation // Rev. Mineral. Geochem. 2017. V. 82. P. 799–850.
- Basu A., Brown S.T., Christensen J.N., DePaolo D.J., Reimus P.W., Heikoop J.M., Woldegabriel G., Simmons A.M., House B.M., Hartmann M., Maher K. Isotopic and Geochemical Tracers for U(VI) Reduction and U Mobility at an in Situ Recovery U Mine // Environ. Sci. Technol. 2015. V. 49. P. 5939–5947.
- Cheng H., Lawrence E.R., Shen C.C., Polyak V.J., Asmerom Y., Woodhead J., Hellstrom J., Wang Y., Kong X., Spötl C., Wang X., Alexander Jr E.C. Improvements in ^{230}Th dating, ^{230}Th and ^{234}U half-life values, and U–Th isotopic measurements by multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry // Earth Planet. Sci. Lett. 2013. V. 371–372. P. 82–91.
- Cherdynitsev, V.V. Uranium-234. Jerusalem, Israel Program for Scientific Translations, 1971. 338 p.
- Cuney M., Kyser K. Recent and not-so-recent developments in uranium deposits and implications for exploration // Short Course Series. Quebec City, Quebec, 2008. V. 39. 257 p.
- Murthy M.J., Stirling C.H., Kaltenbach A., Turner S.P., Schaefer B.F. Fractionation of $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ by reduction during low temperature uranium mineralization processes // Earth Planet. Sci. Lett. 2014. V. 388. P. 306–317.
- Placzek C.J., Heikoop J.M., House B., Linhoff B.S., Pelizza M. Uranium isotope composition of waters from South Texas uranium ore deposits // Chem. Geol. 2016. V. 437. P. 44–55.
- Richter S., Eykens R., Kuhn H., Köhn H., Aregbe Y., Verbruggen A., Weyer S. New average values for the $n(^{238}\text{U})/n(^{235}\text{U})$ isotope ratios of natural uranium standards // Int. J. Mass Spectrometry. 2010. V. 295. P. 94–97.
- Stacey J.S., Kramers I.D. Approximation of terrestrial lead isotope evolution by a two-stage model // Earth Planet. Sci. Lett. 1975. V. 26. P. 207–221.
- Steiger R.H., Jager E. Subcommission on Geochronology: convention on the use of decay constants in geo- and cosmochronology // Earth Planet. Sci. Lett. 1977. V. 36. P. 359–362.
- Stirling C.H., Andersen M.B., Potter E.K., Halliday A.N. Low-temperature isotopic fractionation of uranium // Earth Planet Sci. Lett. 2007. V. 264. P. 208–225.
- Thurber, D.L. Anomalous $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ in nature // J. Geophys. Res. 1962. V. 67. P. 4518–4520.
- Vaks A., Gutareva O.S., Breitenbach S.F.M. Avirmed E., Mason A.J., Thomas A.L., Osinzev A.V., Kononov A.M., Henderson G.M. Speleothems Reveal 500000-year history of Siberian Permafrost // Science. 2013. V. 340. № 6129. P. 183–186.

УДК 550.89

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ УРАНА, НИОБИЯ И ТАНТАЛА В СИСТЕМЕ ГРАНИТНЫЙ РАСПЛАВ – ФТОРИДНЫЙ ФЛЮИД ПРИ 800–950°C, 2300 БАР

© 2021 г. А. Ф. Редькин^а, *, В. И. Величкин^б, **, Ю. Б. Шаповалов^а, ***

^аИнститут экспериментальной минералогии им. академика Д.С. Коржинского РАН, ул. Академика Осипьяна, 4, Черноголовка, Московская область, 142432 Россия

^бИнститут геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Старомонетный пер., 35, Москва, 119017 Россия

*e-mail: redkin@iem.ac.ru

**e-mail: vel@igem.ru

***e-mail: shap@iem.ac.ru

Поступила в редакцию 11.08.2020 г.

После доработки 05.11.2020 г.

Принята к публикации 26.01.2021 г.

Проведены экспериментальные исследования растворимости урана, ниобия и тантала в кислых расплавах Li–F-гранитов и преимущественно фторидных флюидах при 800–950°C, 2300 бар, с целью уточнения генезиса руд уникального Мо–U Стрельцовского рудного поля (Восточное Забайкалье). Эксперименты выполнены с модельным гомогенным стеклом состава (мас. %): 72.18 SiO₂, 12.19 Al₂O₃, 1.02 FeO, 0.2 MgO, 0.33 CaO, 4.78 Na₂O, 3.82 K₂O, 1.44 Li₂O, 2.4 F (LiF, NaF, KF, CaF₂, MgF₂), синтетической двуокисью урана и природным колумбитом. Исходные растворы содержали 3.85 мас. % хлоридов и 5–30 мас. % фторидов (Na, K, Li, Al, Si). Фугитивность O₂ (H₂) задавалась буферами Co–CoO и Ag–H₂ смесью. Растворимость Nb в F–Cl-растворах зависела от концентрации фторидов, их состава и была в интервале 10⁻⁴–10⁻³ моль · кг⁻¹ H₂O при 800°C и 10⁻³–10⁻² моль · кг⁻¹ H₂O при 950°C, тогда как Ta практически не растворим в исследуемых растворах. Растворимость U составляет 10⁻⁴–10⁻² моль · кг⁻¹ H₂O. Анализ продуктов опытов на электронном микроскопе позволил установить, что колумбит растворялся в гранитном расплаве инконгруэнтно с образованием U- и F-содержащих пироксенов. Взаимодействие высоко-фторидных растворов в области флюидной несмеси с расплавом гранита приводит к обогащению последнего щелочами, ураном и ниобием без заметного привнесения фтора.

Ключевые слова: уран, ниобий, тантал, растворимость, колумбит, пироксен, флюидная несмесь

DOI: 10.31857/S0016777021040079

ВВЕДЕНИЕ

Настоящие исследования являются продолжением работ по проблеме источника рудного вещества для уникальных Мо–U-месторождений (Антей, Аргунское, Красный Камень и др.) Стрельцовского рудного поля, расположенного в Восточном Забайкалье (Алешин и др., 2007; Крылова и др., 2008; Редькин и др., 2009; Редькин, Величкин, 2020). Многие исследователи предполагают генетическую связь урановых руд с магматизмом, т.е. с расплавами, с исходными высокими температурами, давлениями, а также с рудосытными растворами. По представлениям Ф.И. Вольфсона, В.И. Казанцева, Н.П. Лаверова (Вольфсон, 1974; Казанский и др., 1978), такие соотношения магматических и рудообразующих процессов

свидетельствовали о том, что одним из источников гидротермальных ураноносных растворов могли служить глубинные очаги гранитной магмы в наиболее поздних стадиях их эволюции. Высокие содержания фтора в риолитах тургинской свиты (расплавные включения в кварце (Chabignon et al., 2001)), в биотитах вмещающих пород (трахибазальтах), присутствии флюорита, одновременного со стадией рудообразования и в пострудных стадиях, указывают на важную роль фтора в рудообразующем процессе (Алешин и др., 2007). Тесная ассоциация урана с фтором на рассматриваемых месторождениях определила специфику рассматриваемой системы.

Роль фтора в мобилизации урана высокотемпературными гидротермальными растворами рас-

смачивалась ранее в ряде работ (Calas, 1979; Жариков и др., 1987; Юдинцев, 1990; Keppler, Wyllie, 1990, 1991; Peiffert et al., 1996). Было показано, что в сходных физико-химических условиях замена хлора на фтор в растворе приводила к увеличению растворимости уранинита в однофазном гидротермальном растворе примерно на один порядок. Однако увеличение концентрации фтора в растворе сопровождалось ростом содержания фтора в расплаве. Особый случай представляют многофазные водно-солевые флюиды. В области несмесимости флюидов изменение валовой концентрации соли приводит к изменению весовых долей флюидных фаз, тогда как химический потенциал фтора остается практически постоянным. Принимая во внимание, что главными солевыми компонентами флюида, равновесного с модельным расплавом, являются NaF и LiF, очевидно, что водно-солевой флюид будет вести себя как система второго типа с двумя критическими точками p и Q . Область температур до точки p ($T_p < 400^\circ\text{C}$) не представляет практического интереса, ввиду низкой растворимости указанных солей и отсутствия плавления кислого Li–F-гранитного стекла. Точка Q , согласно данным Котельниковой З.А. и Котельникова А.Р. (2002, 2008), находится при температуре не ниже 710°C и давлении выше 2 кбар. В интервале $T_p < T < T_Q$ растворимость NaF в воде ограничена. При $T > T_Q$ водно-солевой раствор распадается на две флюидные фазы L_1 и L_2 разной плотности. В кварц-содержащей системе параметры точки Q могут несколько измениться, поскольку фаза тяжелого флюида будет представлена дополнительно существенно силикатно-водно-солевой фазой L_{SiO_2} (или HSL фазой, согласно (Смирнов, 2015)). В связи с вышесказанным для наших исследований представляет интерес область параметров $T \geq 750^\circ\text{C}$ и $P \geq 2000$ бар. Геофизические исследования в районе уникальных Mo–U месторождений Стрельцовского рудного поля указывают на то, что на глубинах 7–10 км могут располагаться кислые батолиты, которые могли служить источником тепла, высокотемпературных магм и растворов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Эксперименты по растворимости U, Ta и Nb в модельном расплаве и фторидно-хлоридном растворе проводили при давлении 2300 (± 50) бар, температурах $750\text{--}800^\circ\text{C}$ ($\pm 5^\circ\text{C}$) на гидротермальной установке высокого давления (УВД-6М) в реакторах из нержавеющей стали марки ЭП-455, при 950°C — на установке высокого газового давления. Используемые установки позволяли в режиме реального времени контролировать и регулировать общее давление в реакторе с помощью мультипликатора. Парциальное давление кисло-

рода (водорода) в системе задавалось металл-оксидными смесями Co–CoO, взаимодействующими с водой, и Ag–H₂ смесью с $X(\text{H}_2) = 0.1$. В опытах было использовано стекло, полученное плавлением в Pt ампулах при 1300°C тщательно перетертой смеси (мас. %) NaAlSi₃O₈ — 35.66, KAlSi₃O₈ — 28.39, SiO₂ — 30.34, MgF₂ — 0.077, NaF — 0.38, CaF₂ — 0.28, LiF — 2.5, Fe₂O₃ — 1.02. Химический состав стекла соответствует составу включений риолита в кристаллах кварца (Chabiron et al., 2001) и Li–F-гранитам, широко распространенным в окрестностях Монголо-Охотской геосинклинали, к которой приурочены месторождения урана, ниобия, тантала. Силикатно-фторидная составляющая в составе стекла выбрана в соответствии с данными анализа расплавных включений в кварце риолитовой магмы, которые, согласно (Chabiron et al., 2001, 2003), могли служить прототипом магматогенного источника урана на Стрельцовском рудном поле (месторождениях Стрельцовское, Тулукуевское и Красный камень). Стекло, прозрачное и гомогенное по составу (на основании микрозондового анализа), перетирали и использовали в опытах. Ввиду ограниченной растворимости некоторых фторидов (LiF, CaF₂, Na₃AlF₆), были приготовлены при 1300°C гомогенные стекла смесей фторидов, которые затем перетирались и вводились в виде порошка в реакционную смесь. В качестве сольванта использовали раствор состава $0.373m\text{NaCl} + 0.107m\text{KCl} + 0.117m\text{LiCl} + 0.0187m\text{AlCl}_3 + 0.00667m\text{CaCl}_2 + 0.018m\text{HF}$, который соответствовал равновесному составу раствора, полученному в предыдущих опытах (Редькин и др., 2009; Редькин, Величкин, 2020) при 750°C и 1000 бар. Отдельно были приготовлены фторидные стекла, содержащие (в моль. %):

F1: NaF — 59.96, KF — 17.13, LiF — 18.84, AlF₃ — 3.00, CaF₂ — 1.07.

F2: NaF — 87.47, AlF₃ — 11.03, CaF₂ — 1.50.

F3: NaF — 69.48, KF — 4.63, LiF — 2.32, AlF₃ — 23.16, CaF₂ — 0.42.

F4: NaF — 59.81, KF — 11.93, LiF — 1.98, AlF₃ — 19.94, CaF₂ — 0.37, SiF₄ — 5.97.

F5: NaF — 53.44, KF — 7.11, LiF — 17.27, AlF₃ — 18.62, SiF₄ — 3.55.

Смеси фторидов “сушили” при 650°C в течение 2 ч в полуоткрытой Pt ампуле, затем ампулу зажимали и содержимое плавляли при 1100°C в течение 1 ч. Охлажденные стекла перетирали в агатовой ступке.

Варьирование мольных отношений фторидных солей имело целью найти тот состав, который при взаимодействии с модельным силикатным расплавом не изменял или слабо изменял бы состав последнего. В Pt ампулу $(4\text{--}5) \times 0.1 \times 40$ мм

одновременно помещали 65 мг стекла, 5–6 мг колумбита (природного из месторождения Улут Танзек, Восточные Саяны), 5–10 мг UO_2 , заданное количество стекол фторидов (примерно 5, 15, 25 и 30 мас. % от массы раствора) и 130 мг раствора. Часть опытов по растворимости синтетического уран-пирохлора $(Na_{1.28}Ca_{0.39}U_{0.25})(Nb,Ta)O_{6.20}F_{0.66}$ проведена без участия лейкогранитового расплава, но с фторидным стеклом F4, F5 и хлоридным сольвантом, имеющим pH 1 и 2. Эти растворы в наибольшей степени соответствовали составу концентрированного фторидного раствора, равновесного с расплавом лейкогранита. В экспериментах, проведенных на газовом сосуде высокого давления, брались две заваренные Pt капсулы (ампулы), которые вместе с кислородным буфером (600–700 мг) и водой (300 мг) помещались в Pt пробирку (10 × 0.2 × 50 мм). В гидротермальный реактор, с внутренним диаметром 6–8 мм, помещалась только одна Pt ампула и небольшой полуоткрытый контейнер с Co–CoO (ССО) кислородным буфером. Охлаждение ампул до комнатной температуры осуществлялось в течение 20–30 мин путем отключения нагревателя газового сосуда и сброса излишнего давления. Реакторы гидротермальной установки охлаждали с 800 до 20°C за 3–5 мин устройством воздушно-капельного охлаждения.

Мы специальных кинетических опытов для установления химического равновесия между гранитным расплавом и F–Cl-флюидом не проводили. В.Ю. Чевычелов и М.Б. Эпельбаум (1985), В.А. Жариков и др. (1987), исследуя распределение рудных и петрогенных компонентов в системе рудные компоненты – гранитный расплав – флюид, показали, что оптимальная продолжительность опытов при 750°C, 1 кбар составляет 7 сут. Х. Кеплер и Р. Вайле (1991) свои опыты выдерживали при 750°C, 2 кбар в течение 13–42 сут. Согласно (Peiffert et al., 1996), 5–7 сут может быть недостаточно для установления полного равновесия в системе оксид урана – лейкогранитный расплав – флюид при 720–770°C, 2 кбар, и авторы, основываясь на этих выводах, проводили опыты длительностью ≥14 сут. Очевидно, что повышение температуры способствует более быстрому установлению равновесия в рассматриваемой системе. Поэтому длительность опытов в наших экспериментах при 800 °C составляла 7–10 сут.

Продукты опытов извлекались из Pt ампул по методике, детально описанной нами ранее (Редькин и др., 2009). С целью уменьшить степень разбавления раствора, для ICP-анализа отбирали 4 мл раствора первого разбавления, подкисляли 0.2 мл крепкой (20%) особо чистой HNO_3 . ICP-AES- и ICP-MS-анализы, как правило, дают точность 5–10%. Для отдельных элементов (Si, Ca) точность анализа значительно ниже ввиду при-

сутствия этих элементов в комнатной пыли. В процессе подготовки растворов и их последующего разбавления вносимая ошибка не превышала 2–5%.

Учитывая то, что растворы после опытов вымывали и разбавляли 0.01 моляльной соляной кислотой, определение хлора проводили дифференциально-потенциометрическим методом с помощью Cl-селективного электрода. В качестве стандартных растворов для калибровки электрода использованы растворы, содержащие различные количества исходного хлоридного раствора в 5 мл 0.01*m* раствора HCl, который использовался при вымывании (при первом разбавлении). Калибровка проводилась по графику “вес исходного раствора – mV”, и результаты анализа аппроксимировались квадратичной функцией “веса” от потенциала электрода. Данные потенциометрических измерений проб после опытов были пересчитаны на вес раствора.

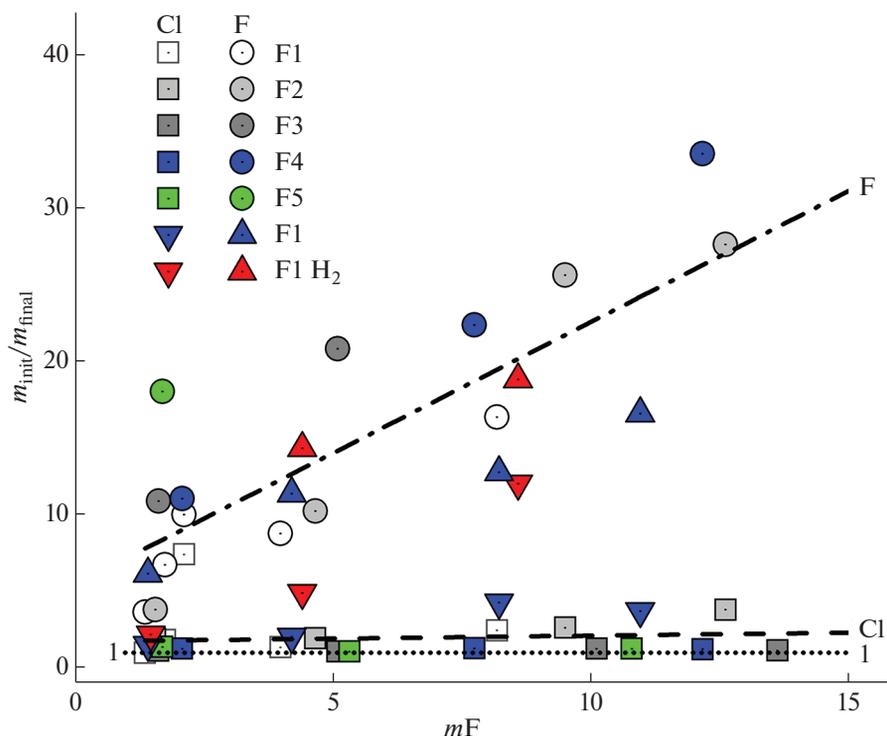
При анализе раствора на фтор, как и ранее (Редькин и др., 2009), использовались калибровочные графики с известным содержанием алюминия в растворе. Фторидные комплексы алюминия очень устойчивы, и их присутствие в растворах после опытов значительно сказывалось на результатах потенциометрического анализа на F^- . Т.к. анализ на фтор проводился после ICP-AES-анализа растворов, то, имея данные по содержанию алюминия в растворе, мы могли вносить соответствующую поправку в результаты измерения F-селективным электродом (т.е. использовать калибровочный график с необходимой концентрацией Al).

Твердые фазы исследовались на электронном сканирующем микроскопе VEGA-TESCAN (ЭСМ) с использованием энергодисперсионного метода анализа. При подготовке шлифов, в том числе при очистке поверхности от абразивного материала и веретенного масла, использовался этиловый спирт, в котором фториды натрия, калия, лития и алюминия имеют очень низкую растворимость и сохранялись на шлифованной поверхности. Т.к. самые интенсивные спектры линий $K\alpha$ Si и $M\alpha$ Ta (Блохин, Швейцер, 1982) в электронных спектрах Al–Si стекла имели близкие значения, при анализе расплава лейкогранита была использована L-серия линий Ta. При анализе рудных Ta-содержащих минералов (колумбита, пирохлора) содержание тантала определяли по наиболее интенсивной серии линий $M\alpha$ Ta.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Кислородные буферы

Во всех опытах, проведенных на гидротермальной установке при 750–800°C, в буферных навесках сохранились оба компонента буфера,



Фиг. 1. Зависимость отношения (коэффициент несоответствия) исходных (init) концентраций хлора и фтора во фторидных растворах F1–F5 к $m\text{Cl}$ и F в растворах после опытов (final) при 800°C (\square , \circ), 950°C (∇ , \triangle), от исходной концентрации фтора. В опытах F1 H₂ – давление в газовом сосуде задавалось смесью аргона с водородом в мольном отношении 0.9/0.1. Линии – линейные аппроксимации данных для F, Cl и 1-1 равенства $m_{\text{init}} = m_{\text{final}}$.

однако содержание металлического Co значительно уменьшилось. Несмотря на то, что длительность опытов в газовом сосуде при 950°C составляла 2–3 сут, металлический Co (~0.5 г), находящийся в запаянной Pt толстостенной (0.2 мм) ампуле, полностью превратился в CoO. Известно, что фугитивность кислорода внутри газового сосуда примерно на 2.0–3.5 порядка выше, чем у Ni–NiO буфера (Chevichelov et al., 2008; Симакин и др., 2019). Поэтому мы точно не знаем величину $f\text{O}_2$ в опытах при 950°C. Однако присутствие крупных кристаллов (>50 мкм) двуокиси урана в продуктах опытов указывает на то, что окислительно-восстановительные условия опытов соответствовали области стабильности UO₂.

Раствор

Условия проведения опытов и результаты анализа растворов после опытов при 750–950°C и давлении 2300–3000 бар представлены в табл. 1. Большинство экспериментов проведено в области несмесимости водно-солевого флюида, поэтому концентрации элементов характеризуют раствор, полученный при смешении охлажденных флюидных фаз. Содержание элементов в каждой из сосуществующих фаз может существенно отличаться от концентрации, получен-

ной в результате анализа закаленного раствора. Величины растворимости рудных компонентов, полученные таким методом, соответствуют кажущейся растворимости.

Хлор и фтор. В результате проведенных измерений было установлено, что концентрация хлора в пробах была ниже, чем исходная (фиг. 1). Содержание хлора в гомогенных участках стекла не превышало 0.6 мас. %, так что значительные потери хлора (до 50%) в опытах были связаны с захватом газово-жидких включений силикатным расплавом.

Согласно результатам анализа (табл. 1), измеренная концентрация фтора в растворах после опыта в 2–100 раз была ниже, чем в исходном растворе ввиду образования малорастворимых соединений (Na₃AlF₆ – криолит, CaF₂ – флюорит, LiF – грисеит) при закалке и в связи с захватом F-содержащих включений L₂-фазы Al–Si-стеклом.

Щелочи. В результате взаимодействия фторидных растворов с алюмосиликатным стеклом произошли существенные изменения в остаточном закаленном растворе, т.е. в той части раствора, который нам удалось вымыть из пробирки примерно 80-кратным объемом 0.01 *m*HCl. Отношение $m\text{Na}/m\text{K}/m\text{Li}$ в растворах после опытов зависело от исходной концентрации фтора, темпера-

Таблица 1. Продолжение

№ опыта	Т		Р	Длительность		Смесь фторидов	Исх. конц. фторидов мас. %	$\lg m_i$, моль · кг ⁻¹ Н ₂ О в закаленных растворах						
	°С	сутки		бар	сутки			Na	K	Li	Al	Ca	Fe	Mn
1	2	4	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	
69U	800	7	2300	7	F4	27.62	-0.32	-0.77	-1.12	-1.02	-3.32	-4.16	-3.33	
126U	800	7	2300	7	F5	29.94	0.24	-0.63	-1.09	-3.44	-3.00	-3.95	-5.72	
59U	800	11	2300	11	F2	30.71	-0.43	-1.22	-1.63	-1.21	-3.95	Не опр.	-3.96	
78U	800	7	2300	7	F3	30.85	-0.66	-0.91	-1.79	-0.97	-3.74	-4.48	-3.51	
131U	800	7	2300	7	F5	34.82	-1.04	-1.12	-1.61	-1.67	-3.19	-4.55	-5.19	
70U	800	7	2300	7	F4	37.63	-0.24	-1.45	-1.59	-1.05	-3.21	-4.01	-4.11	
91U	800	7	2300	7	F5	4.73	-0.39	-0.94	-0.96	-2.18	-3.97	-4.75	-6.31	
92U	800	7	2300	7	F5	12.91	-0.40	-0.75	-1.14	-2.06	-4.22	-4.82	-5.94	
101U	800	7	2300	7	F5	15.03			-0.90			<-3.8	-4.86	
93U	800	7	2300	7	F5	19.70	-0.42	-0.67	-1.24	-2.21	<-4.7	<-5	-5.52	
96U	800	7	2300	7	F5	25.58	-0.462	-0.66	-1.02	-1.81	-3.89	Не опр.	-5.04	
102U	800	7	2300	7	F5	30.68			-1.14			<-3.8	-5.02	
94U	800	7	2300	7	F5	4.741	-0.38	-0.91	-1.00	-1.84	-4.00	Не опр.	Не опр.	
95U	800	7	2300	7	F5	12.852	-0.31	-0.73	-1.15	-1.84	-4.14	Не опр.	-5.25	
97U	800	7	2300	7	F5	19.74	-0.37	-0.62	-1.17	-2.07	-3.86	Не опр.	Не опр.	
98U	800	7	2300	7	F5	25.70	-0.40	-0.54	-0.94	-1.72	-3.72	-3.65	Не опр.	
49U	950	3	2300	3	F1	5.10	-0.47	-0.81	-0.96	-1.29	-2.47	-3.42	-2.98	
53U*	950	3	2300	3	F1	5.29	-0.47	-1.14	-0.89	-1.45	-2.55	-3.25	-3.11	
51U	950	3	2300	3	F1	13.61	-0.56	-0.72	-1.12	-1.19	-2.50	-3.84	-3.46	
54U*	950	3	2300	3	F1	14.17	-0.66	-0.98	-1.26	-1.30	-2.53	-3.72	-3.85	
50U	950	3	2300	3	F1	23.49	-0.45	-0.76	-1.30	-1.09	-2.61	-3.43	-3.67	
55U*	950	3	2300	3	F1	24.28	-0.65	-1.02	-1.50	-1.13	-2.49	-3.91	-3.79	
52U	950	3	2300	3	F1	29.02	-0.34	-0.78	-1.39	-1.05	-2.54	-3.32	-4.07	
46U	800 → 620	2 + 9	2300 → 1800	2 + 9	-	Не опр.	-1.28	-2.43	-2.05	-1.61	-1.59	-3.14	-4.72	
48U	800 → 620	2 + 9	2300 → 1800	2 + 9	-	Не опр.	-0.55	-2.19	-2.12	-1.67	-1.31	-3.29	-5.01	

Таблица 1. Продолжение

№ опыта	lgm _i , моль · кг ⁻¹ · Н ₂ O											
	U	Nb	Ta	Rb	Cs	Mg	Ti	Si	Cl	F		
I	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23		
43U	-4.47	-4.34	-6.49	-3.91	-6.14	<-4	<-5	-1.87	-0.43	-0.26		
34U	-4.87	-4.23	<-7	-3.83	-6.06	-3.66	-4.59	-1.93	-0.16	-0.35		
39U	-4.791	-4.33	-6.41	-3.64	-5.82	-3.59	<-5	-1.53	-0.21	-0.22		
40U	-5.56	-4.70	<-7.5	-4.06	-6.30	-3.94	<-5	-2.05	-0.46	-0.13		
37U	-4.40	-4.28	-6.50	-4.03	-6.22	-3.70	-4.66	-1.53	-0.50	0.31		
41U	-4.21	-3.64	-5.66	-3.99	-6.34	-3.55	<-5	-1.23	-0.64	0.39		
42U	-3.98	-3.82	-5.70	-4.25	-6.38	-3.57	<-5	-1.84	-0.86	-0.20		
38U	-5.29	-4.31	<-7.5	-4.01	-6.05	-3.94	<-5	-1.46	-0.14	-0.42		
56U	-4.60	-3.49	He опр.	-4.87	He опр.	-4.55	-4.54	-1.48	-0.42	-0.38		
75U	-5.10	-4.93	-7.31	-4.89	-7.09	-3.89	-5.37	-1.54	-0.19	-0.82		
67U	-4.73	-4.10	-8.06	-5.79	-6.83	-4.00	-4.97	-1.51	-0.24	-0.72		
85U	-5.62	-4.53	-8.74	-5.56	-7.90	-4.40	<-5.8	-1.95	-0.28	-1.02		
44U	-5.27	-4.84	-7.37	-3.61	-5.53	-3.30	-4.54	-1.47	-0.40	-0.58		
35U	-3.52	-3.61	-6.89	-3.95	-5.91	-3.65	<-5	-1.71	-0.27	-0.34		
57U	-4.02	-3.30	He опр.	-5.63	He опр.	-4.24	-4.41	-1.62	-0.43	-0.34		
76U	-4.38	-3.90	-7.17	-5.01	-7.41	-3.93	-4.62	-1.71	-0.17	-0.61		
86U	-5.33	-5.43	-8.78	-5.32	-7.69	-4.61	<-5.8	-1.64	-0.17	-1.13		
129U	-3.34	-3.08	<-7	-5.86	-4.74	-3.41	<-5	-1.37	-	-		
68U	-4.26	-3.45	-6.80	-5.20	-6.93	-3.97	-4.34	-1.60	-0.25	-0.46		
127U	-3.20	-2.81	-5.50	-5.01	<-7.2	<-4.21	<-5.0	He опр.	He опр.	He опр.		
36U	-3.58	-3.63	-6.40	-3.96	-5.94	-4.01	<-5	-1.68	-0.53	-0.30		
130U	-3.52	-2.99	-6.23	-5.83	-4.80	<-4.3	<-5	-1.40	He опр.	He опр.		
77U	-4.36	-3.36	-7.19	-4.78	-7.35	-4.00	-4.55	-1.38	-0.24	-0.74		
58U	-4.10	-3.47	-7.35	-5.63	He опр.	-4.46	-4.31	-1.78	-0.56	-0.43		
87U	-5.71	-5.90	-8.92	-5.43	-7.55	-4.19	<-5.9	-1.71	-0.24	-1.07		

Таблица 1. Окончание

№ опыта	lgm _i , моль · кг ⁻¹ H ₂ O												
	U	Nb	Ta	Rb	Cs	Mg	Ti	Si	Cl	F			
1	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23			
69U	-4.64	-3.92	-6.00	-5.17	-6.70	-4.09	-4.66	-1.74	-0.23	-0.44			
126U	-3.25	-2.54	-4.93	-4.66	-6.51	<-4.25	-4.56		He опр.	He опр.			
59U	-4.66	-3.83	-7.04	-5.88	-7.05	-4.34	-4.54	-1.90	-0.72	-0.34			
78U	-4.30	-3.89	-7.68	-5.07	-7.85	-4.16	-4.8	-2.00	-0.20	-0.78			
131U	-3.70	-3.10	-5.72	-5.71	-5.08	-3.71	<-5	-1.53	He опр.	He опр.			
70U	-4.20	-4.16	-6.16	-5.94	-7.32	-4.08	-5.23	-1.91	-0.43	-0.55			
91U	-3.77	-2.85	-6.11	-5.38	-8.09	-4.11	-4.57	-0.94	He опр.	He опр.			
92U	-3.70	-2.35	-5.18	-4.97	-8.05	<-4.8	-4.15	-0.88	He опр.	He опр.			
101U	-2.31	-2.47	-4.51	-4.76	-7.22		-4.28		He опр.	He опр.			
93U	-3.28	-2.15	-5.97	-4.78	-7.91	<-4.8-	-3.95	-0.99	He опр.	He опр.			
96U	-2.68	-2.40	-5.05	-4.70	-7.98	-4.56	-3.95	-0.91	He опр.	He опр.			
102U	-2.53	-2.41	-4.79	-4.52	-6.87		-4.30		He опр.	He опр.			
94U	-3.33	-3.08	-5.32	-5.38	-8.00	-	-4.69	-0.96	He опр.	He опр.			
95U	-3.51	-2.50	-5.82	-5.00	-7.43	-	-4.09	-0.84	He опр.	He опр.			
97U	-3.61	-2.20	-5.68	-4.75	<-7.6	-4.48	-3.81	He опр.	He опр.	He опр.			
98U	-2.58	-2.03	-5.48	-4.48	<-7.6	-4.06	-3.63	He опр.	He опр.	He опр.			
49U	-3.97	-3.15	<-7.0	-3.85	-5.80	-3.78	-4.21	-1.26	-0.32	-0.63			
53U	-4.45	-3.41	-7.46	-4.01	-5.93	-3.92	-4.61	-1.44	-0.48	-1.77			
51U	-4.15	-3.12	-6.82	-3.77	-5.60	-4.05	-4.40	-1.18	-0.45	-0.43			
54U	-3.94	-3.45	-6.99	-4.14	-6.10	-3.95	-4.85	-1.32	-0.83	-0.51			
50U	-3.58	-2.96	-6.21	-4.07	-6.08	-4.09	-4.35	-1.26	-0.77	-0.19			
55U	-3.17	-3.33	-6.26	-4.49	-6.48	-4.17	-4.69	-1.34	-1.22	-0.34			
52U	-3.51	-3.55	-6.17	-4.04	-6.20	-4.14	-4.92	-1.44	-0.71	-0.18			
46U	-5.07	-5.65	<-6.5	-5.79	<-6	-3.24	<-4.5	-1.92	-0.80	-0.98			
48U	-5.17	-5.59	<-6.5	-5.49	-6.63	-3.19	<-4.5	-1.95	He опр.	-1.05			

Примечание. Исходный хлоридный раствор (0.13 мл): 0.373mNaCl + 0.107mKCl + 0.117mLiCl + 0.0187mAlCl₃ + 0.00667mCaCl₂ + 0.018mHF.

Стекло F1: 0.600NaF + 0.171KF + 0.188LiF + 0.030AlF₃ + 0.011CaF₂.

Стекло F2: 0.875NaF + 0.110AlF₃ + 0.015CaF₂.

Стекло F3: 0.756Na₃AlF₆ + 0.152KF + 0.076LiF + 0.015CaF₂.

Стекло F4: 0.195Na₃AlF₆ + 0.766AlF₃ + 0.039K₂SiF₆.

Стекло F5: 0.414Na₃AlF₆ + 0.165KF + 0.401LiF + 0.020AlF₃.

В эксл. 55U образовался эльпасаит K₂NaAlF₆.

В эксл. 53U-55U давление водорода было 230 бар (смесь 0.9 X_{Ar} + 0.1 X_{H₂}).

туры и давления. На фиг. 2 представлены результаты анализа для гомогенной области флюида при 750°C и 3000 бар и для двухфазной области водно-фторидного флюида 800 и 950°C и 2300 бар. Составы исходного раствора показаны звездочками, а растворы после опытов – треугольниками. Представленные данные (фиг. 2) указывают на то, что в растворе, содержащем 5 мас. % фторидов, наблюдалось незначительное повышение относительного содержания лития и калия, тогда как в растворах, содержащих 25–30 мас. % фторидов, наблюдался рост мольной доли натрия. Рост концентрации фторидов в растворе способствовал росту концентрации калия относительно лития. Суммарная концентрация щелочей в растворах после опыта (табл. 1) значительно ниже, чем исходная, несмотря на то, что примерно 8 мас. % воды из раствора должно было перейти в расплав, и, соответственно, концентрация щелочей должна была увеличиться. Такое несоответствие и значительный разброс данных на диаграмме Na–K–Li (оконтуренная область) связаны, прежде всего, с захватом части плотных включений Al–Si-матрицей (расплавом).

Анализ данных, представленных на фиг. 2, указывает на то, что растворы, содержащие $\geq 25\%$ фторидов при 800°C и 2300 бар, по-видимому, находятся за границей области флюидной несмешиваемости.

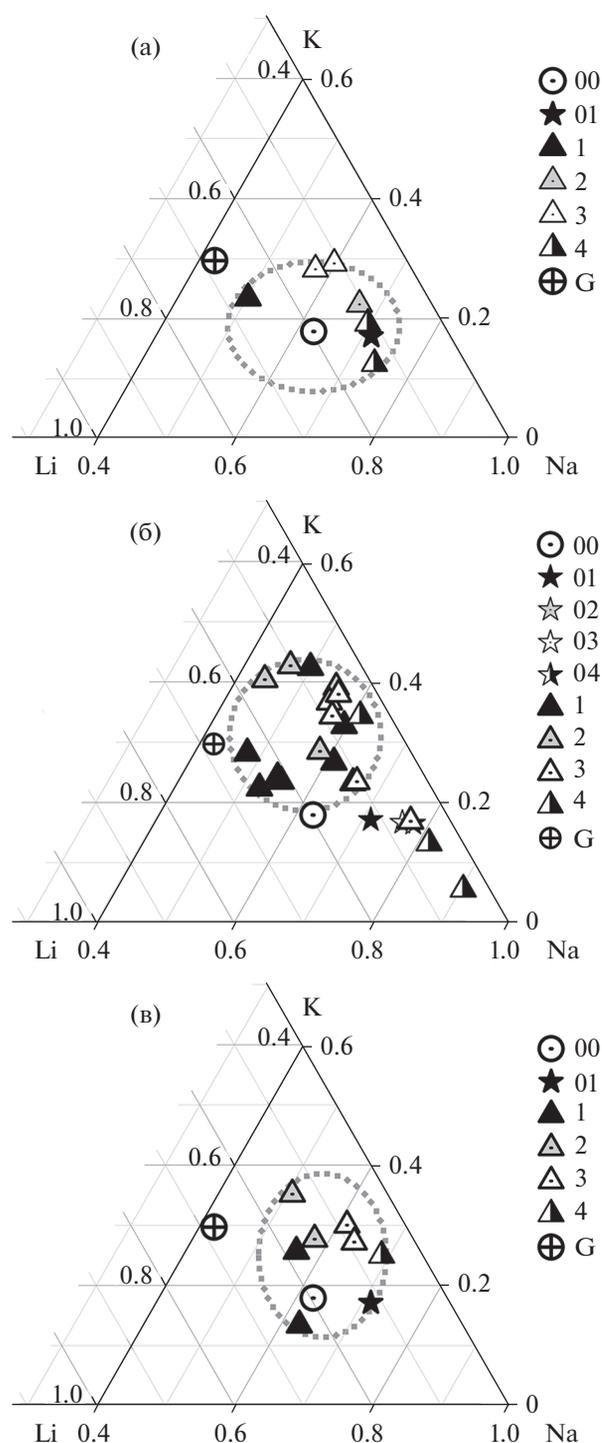
Алюминий и кремний. Концентрация алюминия в растворах после опытов (табл. 1) составляла в среднем 0.083 ± 0.037 моль \cdot кг⁻¹ H₂O и имела слабую положительную зависимость от суммарной концентрации F в исходном растворе. Рост концентрации фторидов в растворе способствовал росту концентрации алюминия относительно лития (фиг. 3).

Измеренная ICP-AES-методом концентрация кремния в закаленных растворах не превышала 0.05 моль \cdot кг⁻¹ H₂O, т.е. была значительно ниже растворимости кварца в воде и растворах солей электролитов (Shibue, 1996; Shmulovich et al., 2006). Данные представленные в табл. 1, указывают на то, что содержание кремния в растворе имело обратную зависимость от концентрации фтора, и большая часть данных при 800 и 950°C, 2300 бар укладывается вдоль линий:

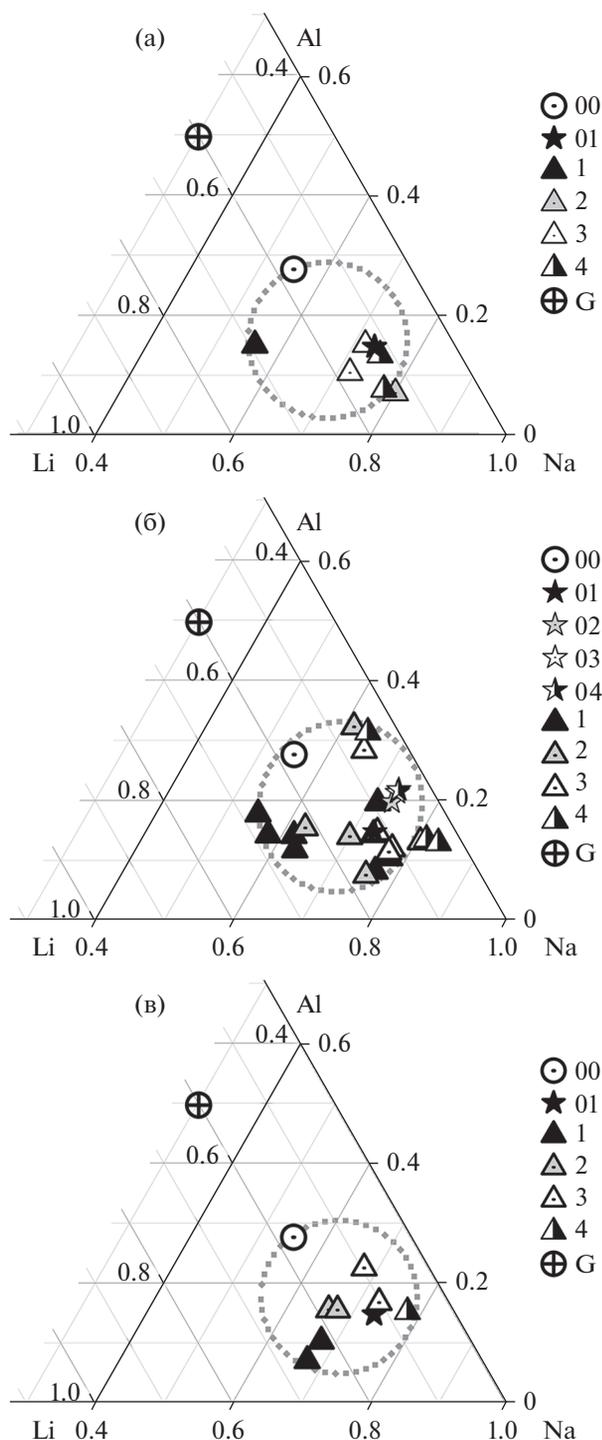
$$800^\circ\text{C}: \lg m\text{Si} = -1.41 - 0.0145C_F \pm 0.1,$$

$$950^\circ\text{C}: \lg m\text{Si} = -1.18 - 0.0065C_F \pm 0.1,$$

где $m\text{Si}$ – кажущаяся мольная концентрация кремния в закаленном растворе, C_F – валовая концентрация фторидов, мас. %. Такой характер зависимости $m\text{Si}$ от C_F дает основание для вывода о предпочтительном накоплении кремнекислоты при 800 и 950°C в менее плотной L₁ флюидной фазе, несмотря на высокие концентрации фтора в



Фиг. 2. Изменение мольных отношений Na, K и Li в растворах после опытов при 750°C, 3000 бар (а), 800 (б) и 950°C (в), 2300 бар. Условные обозначения: 00 – хлоридный раствор; 01–04 – исходные растворы, содержащие соответственно 5, 15, 25 и 30 мас. % фторидов F1; 1–4 – растворы после опыта, содержащие изначально 5, 15, 25 и 30 мас. % фторидов; G – состав Al–Si-стекла. Контурные линии показывают возможные вариации отношений элементов в растворах после опытов.



Фиг. 3. Изменение мольных отношений Na, Al и Li в растворах после опытов при 750°C, 3000 бар (а), 800 (б) и 950°C (в), 2300 бар. Условные обозначения: см. фиг. 2.

плотной L_2 -фазе. При 750°C, 3000 бар имеет место рост mSi от C_F , что характерно для гомогенных растворов.

Принимая во внимание, что содержание хлора в расплаве гранита оставалось примерно посто-

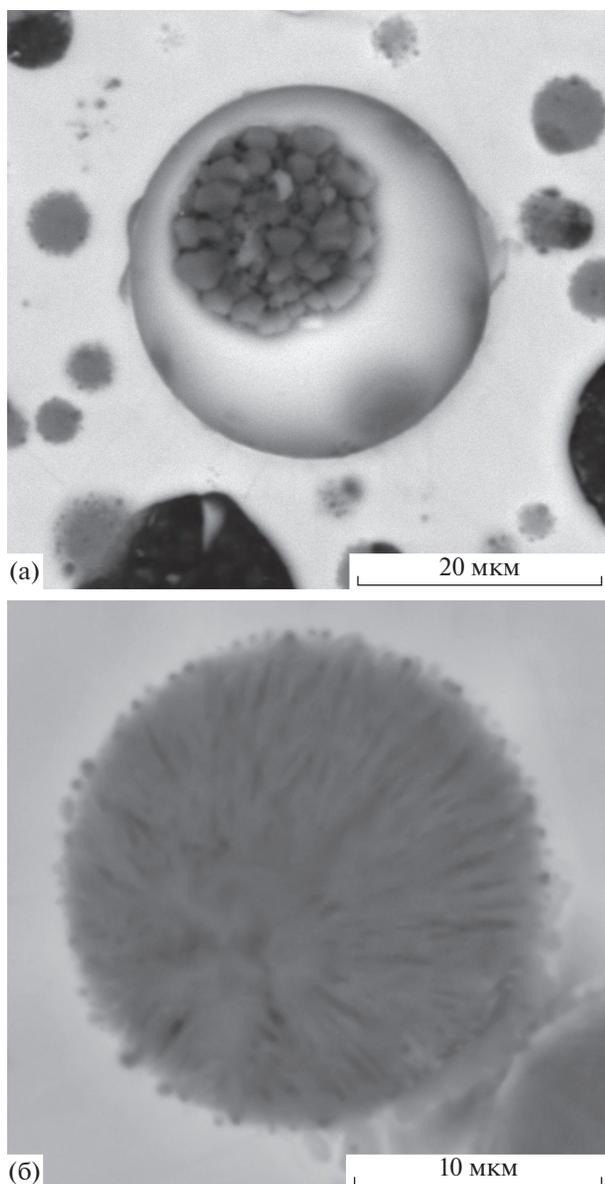
янным, можно предположить, что и в закаленном растворе концентрация хлора должна оставаться постоянной с поправкой на воду, которая ушла на насыщение расплава (8 мас. %). Наблюдаемое изменение концентрации хлора в закаленном растворе связано, прежде всего, с захватом части флюидов расплавом. В закаленных стеклах эти включения представлены шарообразными образованиями, заполненными фторидными солями (фиг. 4а, б). Поэтому концентрации всех элементов, представленные в табл. 1, необходимо пересчитать с учетом, что $mCl_{init}/mCl_{final} = 1$.

Содержание петрогенных элементов во фторидных растворах после опытов с SiO_2 , расплавом модельного гранита, уран-пирохлором и уранинитом, согласно экспериментальным и расчетным данным, представлены на фиг. 5. Концентрации всех петрогенных элементов имеют тенденцию роста с ростом концентрации фтора, но в разной степени для разных элементов. Согласно данным ICP-AES-анализа, концентрации Li и Al в закаленном растворе имеют близкие значения, но их рост значительно ниже, чем mF . Концентрация кремнекислоты в растворе после опыта была рассчитана по балансу масс элементов с учетом их содержания в Al–Si расплаве и растворе. Согласно проведенным расчетам, $mSiO_2$ во флюиде достигает 2 моль \cdot kg^{-1} H_2O , и такие растворы должны рассматриваться в качестве обособленной водно-силикатной фазы (HSL).

В опытах по растворимости уран-пирохлора и уранинита, которые мы провели в растворах, соответствующих по составу тем, которые должны быть равновесными с расплавом модельного Li–F-гранита, были получены шарики силикатной фазы, состоящие из SiO_2 , H_2O , малых количеств (<1 мас. %) Na_2O , K_2O , Al_2O_3 и практически не содержащие фтора (Редькин, Величкин, 2013).

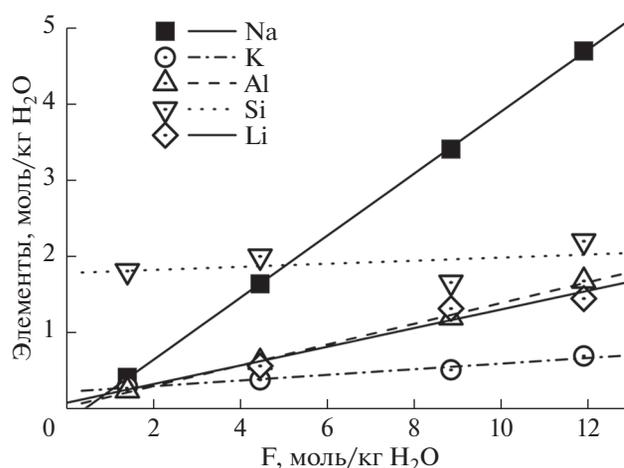
Уран, ниобий, тантал. Согласно ICP-MS-анализам, представленным в табл. 1, максимальная концентрация урана в растворах, вымытых из ампул после опытов при 800°C, 2300 бар и Co–CoO буфере, не превышала 3×10^{-4} моль \cdot kg^{-1} H_2O , ниобия – 10^{-3} m , а тантала $< 2 \times 10^{-6}$ m . В большинстве опытов концентрация U определялась растворимостью уранинита, а Nb и Ta – пирохлором, который в процессе эксперимента замещал исходный колумбит (манганат ниобия). В отдельных опытах, где концентрация фторидов в растворе была выше 20 мас. %, уранинит и колумбит полностью переходили в расплав, и содержание U, Nb и Ta в растворах определялось константами распределения указанных элементов между расплавом и сосуществующими с ним флюидными фазами (L_1 , L_2 и HSL).

На фиг. 6 показаны содержания ниобия, тантала и урана во фторидных растворах F4, равно-



Фиг. 4. Включения L_1 (а) и L_2 (б) флюидных фаз в стекле, полученном при 950°C , 2300 бар, 13.61 мас. % фторидов (опыт 51U). Съемка на электронном микроскопе VEGA TESCAN.

весных с уранинитом $\text{UO}_{2.03}$, уран-пирохлором $(\text{Na}_{1.28}\text{Ca}_{0.39}\text{U}_{0.25})(\text{NbTa})\text{O}_{6.20}\text{F}_{0.66}$ и расплавом Li–F-гранита при 800°C , 2300 бар и $f(\text{O}_2)$, заданной Co–CoO буфером. Согласно полученным данным, растворимость рудных минералов незначительная даже в концентрированных фторидных растворах. Отмечается разница в поведении ниобия и тантала: концентрация ниобия во фторидном растворе, равновесном с расплавом Li–F-гранита, в 200–2000 раз превышает концентрацию тантала.

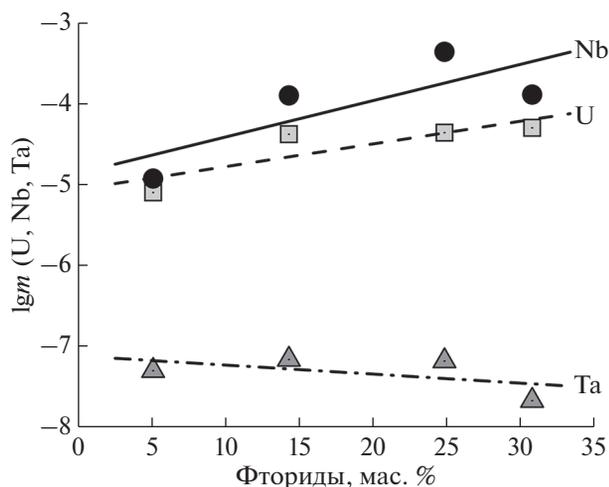


Фиг. 5. Влияние суммарной концентрации фторидов на валовые концентрации петрогенных элементов в растворах, равновесных с расплавом модельного Li–F-гранита при 800°C и давлении 2300 бар (75U–78U).

Расплав и твердые фазы

Продукты высокотемпературных экспериментов были исследованы на оптическом микроскопе, на цифровом электронном сканирующем микроскопе и рентгенофазовым методом. Согласно визуальным наблюдениям, в опытах при 750 – 770°C и 2300–3000 бар было частичное плавление, т.к. твердые продукты опытов были представлены в виде не полностью расплавленных спекшихся агрегатов. В процессе опыта исходная порошкообразная смесь укрупнялась, оставаясь в основной массе в виде хрупких сростков кристаллов фторидов и алюмосиликатного расплава.

При 800 и 950°C имело место полное плавление, т.е. превращение порошковой массы в гомогенный расплав, который при охлаждении превращался в плотное, прозрачное пористое стекло. Фазовый состав стекла зависел от концентрации фтора в системе. Чем больше было введено фторидов, тем больше в стекле было шарообразных включений размером до 30 мкм, заполненных солями фторидов (фиг. 4). При отделении раствора от твердых продуктов опытов на тонкопористом 20 нм фильтре, помимо стекла овальной формы, оставался плохо растворимый порошок. На рентгенограмме этого порошка в опыте 50U обнаруживаются следующие интенсивные линии с межплоскостным расстоянием d/n (I/I_0 в %) = 3.146 ($I = 20.5\%$), 2.33 (25), 2.32 (40), 2.31 (100), 2.0138 (26.0), 1.6346 (34.5). Согласно PCPDFWIN-2.02, эти линии соответствуют труднорастворимым фторидам LiF, NaF, CaF_2 и Na_3AlF_6 . Результаты микрозондового анализа гомогенных (без видимых включений) участков стекла представлены в табл. 2. Согласно этим данным, состав стекла существенно изменился. Агпаитность $(\text{Na} + \text{K})/\text{Al}$ в мо-



Фиг. 6. Влияние концентрации фторидов на валовые концентрации рудных элементов в растворах, равновесных с уранинитом, уран-пирохлором и расплавом модельного Li–F-гранита при 800°C, 2300 бар, Co–CoO буфере (экспериментальные данные 75U–78U).

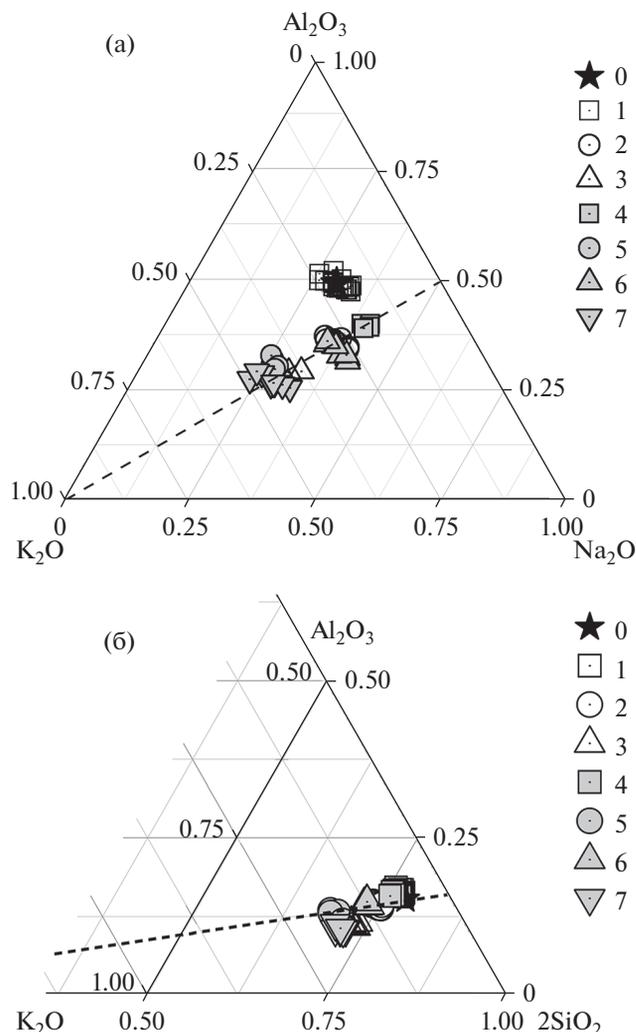
лях) стекла выросла, ввиду значительного привноса K_2O , Na_2O и выноса Al_2O_3 . Рисунки 7а и б показывают общую тенденцию изменения четырех главных компонентов Al–S-расплава в опытах при 800 и 950°C, 2300 бар.

Изменение состава системы (фиг. 7) оказывает незначительное влияние на отношение $Al_2O_3/2SiO_2$ (б), тогда как увеличение концентрации фторидных солей (в том числе и KF) приводит к обогащению стекла K_2O при постоянном отношении Al_2O_3/Na_2O и выносу SiO_2 .

Рост концентрации K_2O в расплаве сопровождался также накоплением урана в нем. Несмотря на значительный разброс данных, отношение K/U было близко к 4. В некоторых стеклах соотношение K/U превышает 4.0, что является следствием недосыщенности системы в отношении урана. Несмотря на то что содержание UO_2 в исходной смеси твердых фаз составляло 7–13 мас. %, в опытах с неконтролируемой fO_2 (50U, 52U), содержащих более 15 мас. % фторидов, при 950°C и 2300 бар происходило полное растворение уранинита.

В опыте 51U, проведенном в растворе, содержащем 13.6 мас. % фторидов, кристаллы уранинита значительно выросли и подверглись замещению богатым ураном (31.1 мас. % UO_2), танталом (8.8 мас. % Ta_2O_5), натрием (7.8 мас. % Na_2O) пирохлором (фиг. 8). Содержание фтора в этом пирохлоре было около 1.5 мас. %.

Черного цвета колумбит во фторидных растворах инкогруэнтно растворялся, образуя красного



Фиг. 7. Изменение атомных соотношений Al, K и Na (а) и Al, K и Si (б) в составе стекла в результате флюидно-магматического взаимодействия гранитного стекла (0) с хлоридно-фторидными флюидами при 800–950°C и давлении 2300 бар. Условные обозначения: 0 – исходное стекло лейкогранита, 1 – после опыта при 800°C в 5% растворе фторидов; 2 – 800°C, 15%; 3 – 950°C, 5%; 4 – 950°C, 15%; 5 – 950°C, 23%, 6 – 950°C, 24%; 7 – 950°C, 29 мас. % фторидов.

цвета пирохлор в пересыщенных в отношении Nb и Ta расплавах. В составе пирохлоров, как это было показано ранее (Редькин, Бородулин, 2010), можно выделить две разновидности. Первый обогащен фтором и содержит относительно мало урана и тантала. Второй содержит больше натрия, обеднен фтором и весьма богат ураном. Содержание тантала в пирохлорах незначительно, т.к. исходный колумбит был преимущественно ниобиевый. Согласно имеющейся классификации, оба эти минерала относятся к группе пирохлора (Hogarth, 1977; Atencio et al., 2010). Средние составы колумбита и новообразованных пирохлоров представлены в табл. 3. В растворах, содержащих

Таблица 2. Результаты электронного микроанализа стекол после опытов (в ат. %) по распределению U, Nb, Ta между расплавом и фторидно-хлоридными растворами при 800 и 950°C и 2300 бар (состав стекла п/о нормирован на 90 мас. % из допущения, что в нем 2 мас. % Li_2O (0.929 мас. % Li) и 8 мас. % H_2O ; в скобках указано количество измерений). Агпаитность (NKA) = $(\text{Na} + \text{K})/\text{Al}$ (в молях)

Элементы	Расчетный состав стекла	Исходное стекло (7)	38U(17) 800°C, 2.3 кб, 4.92 мас. % F1	56U(27) 800°C, 2.3 кб, 5.27 мас. % F2	75U(11) 800°C, 2.3 кб, 5.12 мас. % F3	67U(5) 800°C, 2.3 кб, 5.62 мас. % F4	85U(17) 800°C, 2.3 кб, 5.12 мас. % F5	44U(16) 800°C, 2.3 кб, 6.2 мас. % F1	35U(7) 800°C, 2.3 кб, 13.0 мас. % F1	57U(14) 800°C, 2.3 кб, 14.12 мас. % F2
Na	2.76	2.62 ± 0.08	2.55 ± 0.42	4.18 ± 0.61	3.98 ± 0.80	3.64 ± 0.43	5.05 ± 0.26	2.48 ± 0.27	3.26 ± 0.22	4.72 ± 0.90
K	1.94	1.39 ± 0.02	1.60 ± 0.08	2.99 ± 0.17	1.45 ± 0.05	1.80 ± 0.09	2.51 ± 0.21	1.70 ± 0.12	2.53 ± 0.13	2.85 ± 0.29
Ca	0.21	0.08 ± 0.02	0.02 ± 0.02	0.15 ± 0.17	0.03 ± 0.02	0.04 ± 0.04	0.14 ± 0.07	0.06 ± 0.04	0.03 ± 0.03	0.05 ± 0.04
Mg	0.02	0.10 ± 0.04	0.06 ± 0.04	0.08 ± 0.06	0.04 ± 0.02	0.05 ± 0.05	0.00 ± 0.00	0.05 ± 0.05	0.06 ± 0.04	0.09 ± 0.04
Al	4.53	4.67 ± 0.08	3.82 ± 0.09	5.87 ± 0.17	4.24 ± 0.10	3.77 ± 0.11	9.01 ± 0.09	3.99 ± 0.09	3.27 ± 0.08	5.49 ± 0.61
Si	23.20	18.85 ± 0.11	18.61 ± 0.04	28.21 ± 0.78	17.71 ± 0.38	17.51 ± 0.25	23.98 ± 0.25	18.86 ± 0.14	17.30 ± 0.15	27.25 ± 0.65
Mn(II)	0.0	0.00 ± 0.01	0.08 ± 0.04	0.15 ± 0.08	0.03 ± 0.03	0.08 ± 0.02	0.00 ± 0.00	0.02 ± 0.03	0.17 ± 0.05	0.45 ± 0.14
Fe(II)	0.24	0.24 ± 0.02	0.02 ± 0.02	0.04 ± 0.05	0.02 ± 0.04	0.02 ± 0.02	0.00 ± 0.00	0.01 ± 0.01	0.08 ± 0.04	0.09 ± 0.08
Ti	0.0	0.00 ± 0.01	0.02 ± 0.02	0.02 ± 0.04	0.00 ± 0.01	0.01 ± 0.01	0.00 ± 0.00	0.02 ± 0.02	0.01 ± 0.01	0.04 ± 0.05
F	2.17	1.65 ± 0.33	1.16 ± 0.59	1.45 ± 1.17	3.14 ± 0.69	3.31 ± 0.54	9.76 ± 0.32	1.07 ± 0.54	0.72 ± 0.46	0.77 ± 0.31
Cl	0.0	0.01 ± 0.01	0.06 ± 0.02	0.09 ± 0.07	0.07 ± 0.03	0.12 ± 0.01	0.57 ± 0.14	0.04 ± 0.04	0.04 ± 0.06	0.14 ± 0.17
Nb	0.0	0.02 ± 0.02	0.20 ± 0.03	1.14 ± 0.70	0.07 ± 0.02	0.28 ± 0.04	0.26 ± 0.26	0.03 ± 0.03	0.38 ± 0.06	1.82 ± 0.21
Ta	0.0	0.02 ± 0.02	0.03 ± 0.03	0.24 ± 0.23	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.02 ± 0.02	0.01 ± 0.02	0.08 ± 0.13
U(IV)	0.0	0.00 ± 0.01	0.08 ± 0.03	0.63 ± 0.36	0.02 ± 0.02	0.10 ± 0.01	0.03 ± 0.13	0.02 ± 0.02	0.40 ± 0.04	2.68 ± 0.38
O	54.93	45.17 ± 0.26	45.35 ± 0.70	39.62 ± 1.01	43.21 ± 0.75	42.77 ± 0.64	33.54 ± 0.31	45.59 ± 0.40	44.16 ± 0.40	39.21 ± 0.41
NKA	1.04	1.04 ± 0.02	1.09 ± 0.13	1.22 ± 0.10	1.28 ± 0.22	1.45 ± 0.13	0.84 ± 0.02	1.05 ± 0.05	1.77 ± 0.06	1.40 ± 0.29

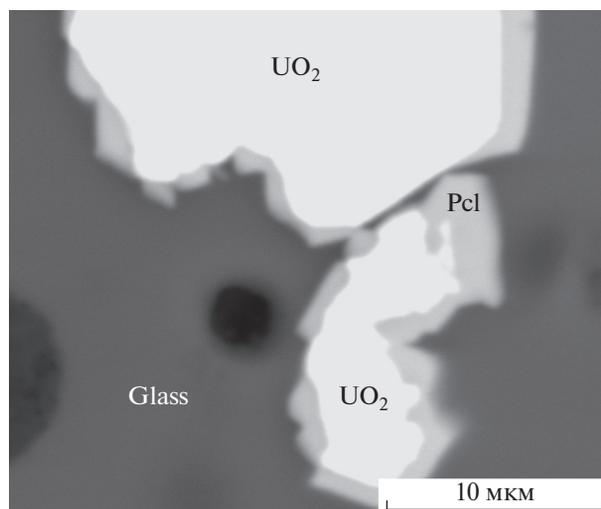
Таблица 2. Продолжение

Элементы	76U(3) 800°С, 2.3 кб, 14.34 мас. % F3	86U(13) 800°С, 2.3 кб, 14.34 мас. % F5	129U(18) 800°С, 2.3 кб, 14.86 мас. % F5	68U(5) 800°С, 2.3 кб, 18.01 мас. % F4	130U(21) 800°С, 2.3 кб, 24.33 мас. % F5	77U(26) 800°С, 2.3 кб, 24.9 мас. % F3	58U(15) 800°С, 2.3 кб, 25.05 мас. % F2	87U(16) 800°С, 2.3 кб, 25.3 мас. % F5	69U(3) 800°С, 2.3 кб, 27.62 мас. % F4	59U(12) 800°С, 2.3 кб, 30.71 мас. % F2
Na	3.40 ± 0.05	3.79 ± 0.17	3.09 ± 0.30	4.25 ± 0.28	3.34 ± 0.20	2.77 ± 0.42	6.39 ± 0.41	3.35 ± 0.14	4.09 ± 0.56	4.85 ± 0.12
K	3.51 ± 0.18	2.67 ± 0.08	1.46 ± 0.09	2.00 ± 0.09	1.84 ± 0.11	4.68 ± 0.28	3.42 ± 0.45	2.90 ± 0.11	2.36 ± 0.19	1.36 ± 0.06
Ca	0.06 ± 0.04	0.13 ± 0.09	0.03 ± 0.04	0.05 ± 0.05	0.02 ± 0.02	0.05 ± 0.06	0.13 ± 0.16	0.07 ± 0.08	0.11 ± 0.06	0.07 ± 0.03
Mg	0.03 ± 0.02	0.00 ± 0.00	0.02 ± 0.02	0.07 ± 0.01	0.03 ± 0.03	0.03 ± 0.03	0.11 ± 0.04	0.00 ± 0.00	0.08 ± 0.04	0.05 ± 0.04
Al	5.63 ± 0.28	7.68 ± 0.20	3.23 ± 0.10	3.17 ± 0.22	3.26 ± 0.10	5.40 ± 0.11	3.76 ± 0.29	6.97 ± 0.11	2.48 ± 0.02	2.29 ± 0.09
Si	22.31 ± 0.62	27.19 ± 0.42	18.54 ± 0.32	17.16 ± 0.18	17.62 ± 0.21	24.59 ± 0.43	25.04 ± 0.55	29.04 ± 0.20	17.01 ± 0.41	17.06 ± 0.15
Mn(II)	0.21 ± 0.29	0.00 ± 0.00	—	0.22 ± 0.03	—	0.30 ± 0.19	0.60 ± 0.11	0.00 ± 0.00	0.25 ± 0.02	0.26 ± 0.04
Fe(II)	0.11 ± 0.13	0.00 ± 0.00	—	0.00 ± 0.00	—	0.08 ± 0.12	0.04 ± 0.05	0.00 ± 0.00	0.03 ± 0.01	0.03 ± 0.03
Ti	0.06 ± 0.05	0.00 ± 0.00	—	0.01 ± 0.02	—	0.05 ± 0.07	0.05 ± 0.06	0.00 ± 0.00	0.02 ± 0.02	0.02 ± 0.02
F	1.78 ± 0.39	4.85 ± 0.51	3.66 ± 0.73	1.57 ± 0.86	5.10 ± 0.53	1.75 ± 0.44	0.97 ± 0.54	2.37 ± 0.26	2.10 ± 1.08	1.23 ± 0.24
Cl	0.08 ± 0.05	0.24 ± 0.05	0.06 ± 0.03	0.06 ± 0.02	0.10 ± 0.04	0.07 ± 0.05	0.12 ± 0.14	0.11 ± 0.10	0.09 ± 0.06	0.05 ± 0.04
Nb	0.87 ± 0.22	0.48 ± 0.08	0.11 ± 0.03	0.48 ± 0.05	0.16 ± 0.02	1.86 ± 0.21	3.26 ± 0.25	0.00 ± 0.00	0.59 ± 0.03	0.80 ± 0.06
Ta	0.11 ± 0.19	0.00 ± 0.00	0.07 ± 0.03	0.02 ± 0.02	0.13 ± 0.02	0.03 ± 0.08	0.23 ± 0.26	0.00 ± 0.00	0.01 ± 0.02	0.02 ± 0.02
U(IV)	0.61 ± 0.10	0.00 ± 0.00	0.13 ± 0.03	0.25 ± 0.03	0.19 ± 0.02	1.71 ± 0.33	4.74 ± 0.34	0.00 ± 0.00	0.39 ± 0.02	0.48 ± 0.03
O	38.26 ± 0.58	37.83 ± 0.46	43.12 ± 0.65	43.50 ± 0.73	41.32 ± 0.50	35.21 ± 0.41	36.81 ± 0.54	40.05 ± 0.23	42.66 ± 1.13	43.49 ± 0.13
NKA	1.23 ± 0.05	0.84 ± 0.02	1.41 ± 0.08	1.98 ± 0.17	1.59 ± 0.04	1.38 ± 0.10	2.62 ± 0.19	0.90 ± 0.01	2.60 ± 0.18	2.71 ± 0.11

Таблица 2. Окончание

Элементы	78U(18) 800°C, 2.3 кб, 30.85 мас. % F3	131U(7) 800°C, 2.3 кб, 34.82 мас. % F5	70U(5) 800°C, 2.3 кб, 37.63 мас. % F4	48(5) 620°C	48U(10) 620°C	48U(8) 800 → → 620°C, 2.3 кб, 6.2 мас. % F	49U(11) 950°C, 2.3 кб, 5.10 мас. % F1	53U(6) H2 950°C, 2.3 кб, 5.29 мас. % F1	54U(4) H2 950°C, 2.3 кб, 14.17 мас. % F1	55U(5) H2 950°C, 2.3 кб, 24.28 мас. % F1
Na	2.88 ± 0.42	2.44 ± 0.21	5.33 ± 0.33	3.96 ± 0.20	0.83 ± 0.28	0.49 ± 0.13	3.80 ± 0.19	2.50 ± 0.34	1.38 ± 0.41	1.09 ± 0.31
K	5.55 ± 0.18	2.11 ± 0.07	1.10 ± 0.07	1.18 ± 0.06	4.75 ± 0.39	4.93 ± 0.45	1.81 ± 0.09	1.56 ± 0.10	2.06 ± 0.09	3.01 ± 0.19
Ca	0.08 ± 0.06	0.03 ± 0.03	0.61 ± 0.58	—	—	—	0.02 ± 0.02	0.09 ± 0.16	0.04 ± 0.05	0.06 ± 0.02
Mg	0.03 ± 0.02	0.02 ± 0.02	0.09 ± 0.04	—	—	—	0.08 ± 0.03	0.05 ± 0.04	0.05 ± 0.02	0.17 ± 0.07
Al	5.55 ± 0.13	2.83 ± 0.12	1.79 ± 0.14	4.85 ± 0.19	5.17 ± 0.21	5.13 ± 0.14	3.63 ± 0.11	3.97 ± 0.07	2.44 ± 0.14	3.36 ± 0.08
Si	25.00 ± 0.19	17.94 ± 0.34	16.71 ± 0.45	24.35 ± 0.013	20.55 ± 0.35	19.90 ± 0.47	16.94 ± 0.20	17.72 ± 0.20	19.27 ± 0.60	16.89 ± 0.15
Mn(II)	0.54 ± 0.24	—	0.37 ± 0.05	—	—	—	0.15 ± 0.05	0.10 ± 0.05	0.06 ± 0.05	0.08 ± 0.04
Fe(II)	0.09 ± 0.17	—	0.02 ± 0.03	—	—	—	0.16 ± 0.06	0.01 ± 0.01	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.01
Ti	0.05 ± 0.05	—	0.01 ± 0.02	—	—	—	0.02 ± 0.03	0.02 ± 0.02	0.01 ± 0.01	0.00 ± 0.04
F	2.66 ± 0.42	3.45 ± 1.16	1.67 ± 0.99	0.06 ± 0.12	8.94 ± 0.80	10.35	1.23 ± 0.04	0.98 ± 0.24	1.51 ± 0.09	1.46 ± 0.39
Cl	0.08 ± 0.05	0.06 ± 0.02	0.03 ± 0.02	—	—	—	0.12 ± 0.13	0.16 ± 0.10	0.08 ± 0.03	0.10 ± 0.02
Nb	3.33 ± 0.22	0.23 ± 0.03	0.67 ± 0.03	—	—	—	0.34 ± 0.04	0.69 ± 0.06	0.62 ± 0.08	0.86 ± 0.03
Ta	0.00 ± 0.00	0.22 ± 0.02	0.02 ± 0.02	—	—	—	0.02 ± 0.03	0.04 ± 0.03	0.01 ± 0.01	0.08 ± 0.03
U(IV)	2.52 ± 0.29	0.39 ± 0.05	0.64 ± 0.02	60.87 ± 0.33	51.37 ± 0.88	-	0.43 ± 0.04	0.10 ± 0.02	0.19 ± 0.05	0.53 ± 0.05
O	36.48 ± 0.26	42.60 ± 1.07	42.59 ± 0.99	1.06 ± 0.05	1.08 ± 0.05	49.75 ± 1.18	43.69 ± 0.58	45.16 ± 0.30	45.26 ± 0.84	43.82 ± 0.33
NKA	1.51 ± 0.05	1.61 ± 0.07	3.61 ± 0.25	1.06 ± 0.05	1.08 ± 0.05	1.06 ± 0.07	1.55 ± 0.09	1.02 ± 0.09	1.40 ± 0.09	1.22 ± 0.14

Примечание. Кислород рассчитан по стехиометрии.



Фиг. 8. Замещение уранинита пирохлором при 950°C, 2300 бар, в 13.6 мас. % фторидном растворе F1. Содержание UO₂ в твердой навеске (стекло + колумбит + уранинит) 12.57 мас. %.

более 13 мас. % фторидов, колумбит при 950°C, 2300 бар полностью растворялся в щелочном агпаитном расплаве.

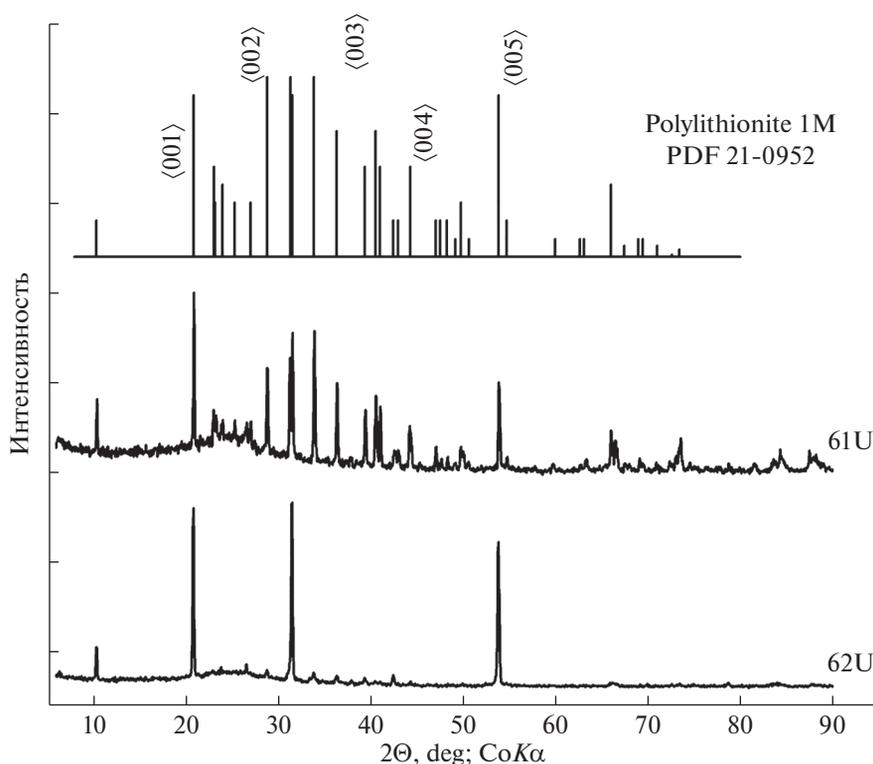
К твердым продуктам опытов необходимо также отнести кристаллические образования в сферических включениях в стекле, которые также анализировались на электронном микроскопе. Количество включений увеличивалось с ростом концентрации фторидов. Включения можно разделить на две группы по степени их заполнения кристаллическими образованиями (фиг. 4а, б). Включения с меньшим коэффициентом заполнения (фиг. 4а) были, как правило, большего диаметра и имели гладкие формы. Кристаллические образования внутри этих сфер были сложены на 84 мол. % LiF (рассчитано по избытку F по отношению к сумме всех других фторидов), 8 мол. % NaF, примерно по 1 мол. % AlF₃ и SiF₄. Содержание урана, ниобия и тантала не превышало первые десятые доли процента, а хлора было еще меньше. В составе некоторых включений на микрозонде определялся только фтор, что указывало на то, что они практически полностью сложены LiF.

Плотные включения не имели гладких очертаний (фиг. 4б) и были плотно заполнены мелкокристаллическими образованиями. Состав твердых фаз варьировал, однако главными компонентами были LiF до 40 моль %, NaF 22–33%, AlF₃ 5–7%, CaF₂ и SiF₄ по 1.5%. Содержание урана в этих включениях было в 2–4 раза выше, чем в малоплотных. Измеренная концентрация урана в опыте ⁵¹U составила около 0.5 моль %. Содержание Nb и Ta было ниже чувствительности метода.

Также была проведена пара опытов по кристаллизации модельного расплава. Материалами для опытов служили овальной формы стекла, насыщенные 5 мас. % раствором фторидов, уранинитом и колумбитом при 800°C, 2300 бар и Co–CoO буфере. Эти водонасыщенные стекла помещали в Pt ампулы. В одну ампулу была введена вода в количестве ¼ часть от навески стекла, в другую – стекло без воды. Реакторы с ампулами выводились в режим (800°C, 2300 бар, Co–CoO) на двое суток, затем медленно ступенчато охлаждались до 620°C, 2000 бар в течение 2 сут, при этих параметрах выдерживались в течение 10 сут, и, наконец, осуществлялась быстрая закалка за 3–5 мин до комнатной температуры. Содержимое ампул вымывалось 0.01 *m*HCl и анализировалось ИСП-методами. В твердых продуктах опытов отмечено образование новой слюдяной фазы, которая кристаллизовалась преимущественно на границе ампулы с расплавом и имела форму гексагональных чешуек размером до 1–2 мм. Согласно рентгенофазовому методу (фиг. 9), новообразованная твердая фаза соответствовала полилитиониту 1М с теми же параметрами элементарной ячейки, что и образец PDF 21-0952 из базы данных PCPDFWIN v. 2.02. Других твердых фаз на рентгенограмме не отмечено. Небольшое гало в районе 22°–27° (2θ, Co-Kα) связано с рентгеноаморфными веществами. Наиболее интенсивные рефлексы на рентгенограмме соответствуют <00N> отражениям, что особенно заметно на структурированном образце. Согласно анализу, проведенному на электронном микроскопе, и результатам расчета (Li₂O), состав слюд соответствует формулам:

Таблица 3. Средние (в скобках указано число определений) формулы колумбита и новообразованных уран- и фтор-пирохлоров (U-Pcl и F-Pcl) в опытах при 770–950°C и P = 2300 бар

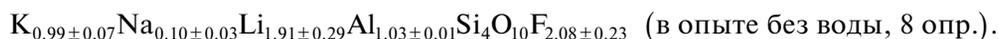
Элементы	42U: 770°C, 2300 бар 25.05 мас. % F1		56U: 800°C, 2300 бар 5.27 мас. % F2		75U: 800°C, 2300 бар 5.12 мас. % F3		67U: 800°C, 2300 бар 5.62 мас. % F4			
	U-Pcl (12)	F-Pcl (14)	U-Pcl (11)	F-Pcl (8)	U-Pcl (34)	F-Pcl (14)	U-Pcl (5)	F-Pcl (5)		
Na	1.24 ± 0.06	1.27 ± 0.06	1.01 ± 0.06	0.97 ± 0.07	0.95 ± 0.05	0.92 ± 0.05	1.038 ± 0.04	0.96 ± 0.06		
Ca	0.40 ± 0.02	0.55 ± 0.10	0.64 ± 0.05	0.86 ± 0.08	0.73 ± 0.05	0.92 ± 0.04	0.47 ± 0.02	0.75 ± 0.07		
Fe	0.005 ± 0.009	0.006 ± 0.007	0.00 ± 0.00	0.01 ± 0.01	0.00 ± 0.00	0.005 ± 0.006	0.00 ± 0.00	0.004 ± 0.005		
Mn	0.007 ± 0.007	0.05 ± 0.04	0.00 ± 0.00	0.01 ± 0.02	0.007 ± 0.007	0.01 ± 0.01	0.007 ± 0.005	0.03 ± 0.02		
Ti	0.005 ± 0.006	0.013 ± 0.007	0.02 ± 0.01	0.02 ± 0.01	0.025 ± 0.006	0.027 ± 0.007	0.018 ± 0.006	0.019 ± 0.003		
Nb	1.68 ± 0.10	1.92 ± 0.01	1.81 ± 0.06	1.914 ± 0.004	1.82 ± 0.06	1.90 ± 0.01	1.84 ± 0.03	1.900 ± 0.004		
Ta	0.31 ± 0.09	0.07 ± 0.01	0.19 ± 0.06	0.086 ± 0.004	0.15 ± 0.06	0.08 ± 0.01	0.14 ± 0.03	0.081 ± 0.003		
U	0.28 ± 0.03	0.04 ± 0.03	0.18 ± 0.01	0.004 ± 0.003	0.12 ± 0.02	0.01 ± 0.02	0.26 ± 0.01	0.002 ± 0.003		
F	0.52 ± 0.27	1.16 ± 0.13	0.57 ± 0.09	0.92 ± 0.05	0.68 ± 0.09	0.87 ± 0.11	0.47 ± 0.06	1.00 ± 0.07		
O	6.31 ± 0.22	5.67 ± 0.17	6.26 ± 0.07	5.94 ± 0.09	6.09 ± 0.05	5.96 ± 0.07	6.27 ± 0.05	5.72 ± 0.07		
Элементы	57U: 800°C, 2300 бар 14.12 мас. % F2		76U: 800°C, 2300 бар 14.34 мас. % F3		68U: 800°C, 2300 бар 18.01 мас. % F4		77U: 800°C, 2300 бар 24.9 мас. % F3		58U: 800°C, 2300 бар, 25.05 мас. % F2	
Na	U-Pcl (11)	F-Pcl (6)	U-Pcl (18)	F-Pcl (7)	U-Pcl (5)	F-Pcl (17)	U-Pcl (6)	F-Pcl (22)		
Ca	1.13 ± 0.05	0.95 ± 0.13	1.08 ± 0.09	1.07 ± 0.03	1.04 ± 0.05	1.22 ± 0.16	1.10 ± 0.02	1.20 ± 0.08		
Fe	0.43 ± 0.02	0.78 ± 0.18	0.71 ± 0.12	0.34 ± 0.02	0.72 ± 0.02	0.34 ± 0.04	0.66 ± 0.02	0.42 ± 0.05		
Mn	0.003 ± 0.005	0.001 ± 0.001	0.004 ± 0.006	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.004 ± 0.004	0.005 ± 0.006	0.005 ± 0.007		
Ti	0.01 ± 0.01	0.01 ± 0.01	0.03 ± 0.04	0.01 ± 0.01	0.003 ± 0.005	0.02 ± 0.01	0.01 ± 0.01	0.006 ± 0.007		
Nb	0.02 ± 0.01	0.02 ± 0.01	0.020 ± 0.008	0.018 ± 0.006	0.025 ± 0.004	0.01 ± 0.01	0.02 ± 0.01	0.01 ± 0.01		
Ta	1.82 ± 0.01	1.82 ± 0.01	1.93 ± 0.01	1.83 ± 0.03	1.89 ± 0.01	1.85 ± 0.02	1.918 ± 0.004	1.81 ± 0.05		
U	0.16 ± 0.01	0.08 ± 0.03	0.053 ± 0.005	0.15 ± 0.02	0.084 ± 0.004	0.14 ± 0.02	0.064 ± 0.004	0.18 ± 0.05		
F	0.29 ± 0.01	0.06 ± 0.12	0.008 ± 0.007	0.32 ± 0.01	0.009 ± 0.004	0.28 ± 0.02	0.02 ± 0.02	0.28 ± 0.03		
O	0.42 ± 0.07	0.96 ± 0.24	1.06 ± 0.15	0.32 ± 0.09	1.07 ± 0.11	0.50 ± 0.10	1.18 ± 0.02	0.46 ± 0.07		
Элементы	69U: 800°C, 2300 бар 27.62 мас. % F4		70U: 800°C, 2300 бар 37.63 мас. % F4		49U: 950°C, 2300 бар 5.1 мас. % F1		53U: 950°C, 2300 бар 5.29 мас. % F1, H2			
Na	U-Pcl (7)	F-Pcl (17)	U-Pcl (4)	F-Pcl (4)	U-Pcl (8)	F-Pcl (12)	U-Pcl (35)	F-Pcl (10)		
Ca	1.13 ± 0.05	1.19 ± 0.05	1.16 ± 0.03	1.15 ± 0.01	1.082 ± 0.03	0.86 ± 0.04	0.99 ± 0.06	0.81 ± 0.28		
Fe	0.31 ± 0.02	0.26 ± 0.04	0.27 ± 0.02	0.54 ± 0.05	0.33 ± 0.02	0.86 ± 0.02	0.52 ± 0.07	0.78 ± 0.27		
Mn	0.01 ± 0.01	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.01 ± 0.01	0.003 ± 0.003	0.003 ± 0.005	0.02 ± 0.06		
Ti	0.01 ± 0.01	0.025 ± 0.006	0.00 ± 0.00	0.03 ± 0.02	0.01 ± 0.01	0.02 ± 0.01	0.01 ± 0.01	0.09 ± 0.21		
Nb	0.01 ± 0.01	0.00 ± 0.00	0.016 ± 0.008	0.007 ± 0.006	0.024 ± 0.005	0.02 ± 0.01	0.02 ± 0.01	0.02 ± 0.01		
Ta	1.84 ± 0.04	1.83 ± 0.03	1.84 ± 0.02	1.931 ± 0.002	1.81 ± 0.02	1.90 ± 0.01	1.84 ± 0.02	1.91 ± 0.02		
U	0.16 ± 0.04	0.16 ± 0.03	0.15 ± 0.02	0.061 ± 0.004	0.17 ± 0.02	0.08 ± 0.01	0.14 ± 0.02	0.08 ± 0.02		
F	0.31 ± 0.03	0.31 ± 0.03	0.338 ± 0.005	0.08 ± 0.06	0.37 ± 0.02	0.005 ± 0.005	0.25 ± 0.05	0.009 ± 0.003		
O	0.39 ± 0.06	0.47 ± 0.05	0.34 ± 0.05	0.89 ± 0.12	0.26 ± 0.05	0.88 ± 0.08	0.44 ± 0.11	0.77 ± 0.24		
	6.31 ± 0.07	6.20 ± 0.04	6.35 ± 0.03	5.82 ± 0.17	6.48 ± 0.04	5.84 ± 0.05	6.28 ± 0.08	5.80 ± 0.31		



Фиг. 9. Рентгенограмма продуктов кристаллизации водонасыщенного модельного гранитного расплава при его охлаждении с 800 до 620°C.



и



Как видно из рентгенограмм, 10–15% замещение калия (и лития) натрием в структуре полилитоинита не оказало заметного влияния на его параметры элементарной ячейки. Нельзя исключить также возможность неизоморфного вхождения небольшого количества NaF, в виде “реликтового” раствора в межзерновом пространстве слюды.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Основываясь на наших предыдущих исследованиях при 750°C и 1000 бар в преимущественно хлоридных растворах (Редькин и др., 2009), мы ожидали, что во фторидных растворах при более высоком давлении (при 2300–3000 бар) модельное гранитное стекло должно плавиться при более низкой температуре. Известно, что рост давления способствует растворимости NaF (виллиомита) и LiF (грисеита), которые имеют ретроградную растворимость в воде при температуре выше 100°C. Было установлено, что твердая смесь порошков алюмосиликатного стекла и наплавленных фторидов лишь незначительно укрупнилась (агреги-

ровалась) без видимого плавления в основной массе. Полное плавление не было установлено также при давлении 2300 бар и температурах 750 и 770°C в 23 мас. % фторидном растворе. В опытах при 800 и 950°C давление флюида было постоянным и составляло 2300 бар, так чтобы иметь возможность захватить область флюидной несмешиваемости (Редькин и др., 2016). Фторид натрия NaF был главной фторидной солью, выбранной нами в качестве модели. Другие фторидные компоненты (KF, LiF) могли снизить температуру в верхней критической точке T_Q (Валяшко, 1990). Двухокись кремния, напротив, согласно представлениям З.А. Котельниковой и А.Р. Котельникова (2010), могла привести к образованию силикатно-фторидной флюидной фазы с более высокими значениями T_Q и P_Q .

Переход труднорастворимых фторидов во флюидные фазы (растворы-расплавы) не является результатом плавления. В сухих солевых смесях в системе NaF–KF–AlF₃, согласно фазовым диаграммам (Phase diagrams ..., 1959), исходные

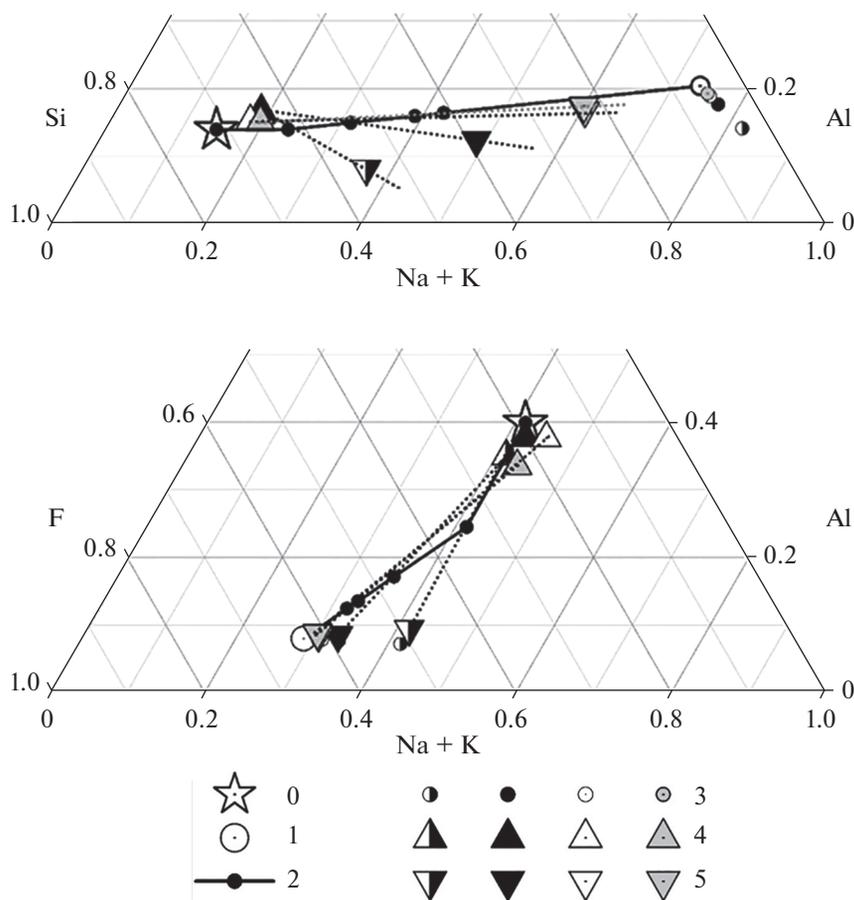
фторидные соли и растворимые продукты опытов должны плавиться при 870–900°C ($P = 1$ бар), а по расчетным данным (Danielik, Gabèová, 2004) при 800–920°C. В четверных системах KCl–KF–LiCl–LiF, NaCl–NaF–KCl–KF и NaCl–NaF–LiCl–LiF, (Chartrand, Pelton, 2001) плавление исходных составов может иметь место в интервале от 560 до 730°C в K–Li-системе, 860–920°C в Na–K-системе и 660–860°C в Na–Li-хлоридно-фторидной системе, тогда как результирующие водорастворимые хлоридно-фторидные составы должны плавиться при 900°C.

При 800°C и 2300 бар в растворах, содержащих от 5 до 23.4 мас. % фторидов, имело место полное плавление модельного алюмосиликатного стекла. При 950°C, 2300 бар порошок стекла также плавился, полностью превращаясь в плотное блестящее овальной формы стекло, принимающее форму ампулы. Как отмечалось выше, в твердых продуктах опытов оставались малорастворимые соли, представленные NaF (растворимость 0.99 моль · кг⁻¹ H₂O при 25°C), LiF (0.33 *m*), CaF₂ (1.92 × 10⁻⁵ *m*) и Na₃AlF₆ (0.002 *m*) в порядке убывания относительных интенсивностей на рентгенограмме. Криолит, Na₃AlF₆, присутствовал в очень малых количествах и обнаруживался только при детальном рассмотрении цифровой рентгенограммы, несмотря на то, что составы стекол, полученных при 800 и 950°C (табл. 2), лежат в области устойчивости криолита на диаграмме фазовых равновесий (Девятова и др., 2007). Можно предположить, что фторидные соли выпали в осадок при закалке опытов и не растворились полностью при отмывании твердых фаз 60–80-кратным объемом 0.01 *m*HCl. Концентрация насыщения хорошо растворимого фторида калия (16.52 *m*) не была достигнута, и он остался в растворимой форме в анализируемом растворе. Представляется маловероятным, что эти фториды и их расплавы могли остаться в реакционной зоне после насыщения флюидных фаз L₁ и L₂ солевыми компонентами. Виллиомит и грисеит при 800°C (Williams et al., 2006) имеют меньшую плотность, чем расплав лейкогранита (Dingwell, 1993), тогда как флюорит и криолит, напротив, более плотные. Поэтому можно было ожидать, что при вскрытии ампул после опытов указанные фториды и их сухие расплавы должны остаться как в нижней части ампулы (CaF₂ и Na₃AlF₆), т.е. под алюмосиликатным стеклом, так и верхней части стекла (NaF и LiF). Это явление не было замечено ни в одном из проведенных опытов. Вместе с тем, часть фторидов в виде округлых включений L₁ и L₂ флюидных фаз могла остаться захваченной в Al–Si-стеклах. К сожалению, точно учесть количество раствора, захваченного расплавом, не представляется возможным, но судя по значениям отношения mCl_{init}/mCl_{final} , от 20 до 50% хлора

из исходного раствора ушло во включения в опытах с F1 и F2 фторидными смесями и 20 ± 12% в опытах с F3–F5 смесями. В изолированных включениях находились преимущественно флюидные фазы L₂, на что указывают данные ICP-AES-анализа на калий. Концентрация калия, как и натрия, не только не увеличивалась с ростом концентрации фторидов в растворе, но заметно снижалась в высококонцентрированных фторидных растворах.

Результаты экспериментов показали, что взаимодействие фторидного флюида с модельным гранитным расплавом вызывает десилификацию Na/K. Составы стекол из опытов при 800 и 950°C в концентрированных фторидных флюидах, согласно (Dolejs, Baker, 2007), соответствуют агпаитовым (щелочным) расплавам. Содержание фтора в Al–Si расплаве зависело от состава раствора. Наибольшие содержания фтора (до 5 моль. %) в стекле отмечены для опытов с фторидным стеклом F5. Наименьшие отклонения содержания фтора в Al–Si стекле были в опытах со стеклом F4. Щелочные расплавы обладают высокой растворяющей способностью в отношении урана, ниобия и тантала. Концентрация U и Nb в насыщенных уранинитом и пирохлором (колумбитом) расплавах закономерно возрастает с увеличением их агпаитности (Na + K)/Al (табл. 2) и главным образом за счет содержания K₂O, который образует с ураном (VI) при 950°C, 2300 бар и $fO_2 \gg fO_2(Co-CoO)$ легкоплавкий и легкорастворимый в гранитном стекле уранат калия K₄UO₅. Вероятно, это явление характерно и для Ta, но ввиду того, что его содержание в силикатных расплавах мало, а точность определения по L-линии рентгеноспектральным методом на микроанализаторе VEGA-TESCAN очень низкая, этот вывод в отношении Ta мы опускаем. Для природных процессов такие щелочные составы не характерны, и дефицит U(V, VI), Nb(V) и Ta(V), играющих роль катионов каркасообразователей, восполняется за счет Fe(III). Заметим также, что кларковые содержания урана, ниобия и тантала в гранитах низкие, так что агпаитные расплавы, обладающие высокой растворимостью в отношении этих рудных элементов (0.5–3.0 моль. %), были далеки от насыщения, и выделение рудных минералов при кристаллизации таких расплавов не представляется возможным.

В проведенных экспериментах формированию агпаитовых расплавов способствовал высокотемпературный гидролиз фторидов (NaF, KF, LiF), приводящий к образованию сильных щелочей и слабой кислоты HF. Ранее (Dolejs, Baker, 2007) отмечалось, что использование HF, фторидов щелочных элементов, NaF+AlF₃ или фторидных минералов в качестве фторидного компонента в



Фиг. 10. Система модельный гранитный расплав – фторидный флюид при 800°C, 2300 бар. Условные обозначения: 0 – исходный состав гранитного стекла, 1 – стекло фторидов F3, 2 – валовые составы опытов, 3 – исходные растворы, 4 – составы Al–Si–стекло после опытов в растворах, содержащих 5.12, 14.34, 24.9 и 30.85 мас. % фторидов соответственно; 5 – рассчитанные валовые соотношения компонентов в равновесных растворах, при разных исходных концентрациях фторидов (75U–78U).

высокотемпературных экспериментах существенным образом сказывается на составах сосуществующих фаз. Мы не учли этот факт, в результате состав расплава в большинстве опытов стал более щелочным по сравнению с модельным лейкогранитовым, изменились его окислительно-восстановительные свойства, что привело к накоплению в расплавах легкорастворимых уранатов (V, VI) и ниобатов. Наименьшие изменения отмечены для опытов с фторидным стеклом F4, содержащим (в молях) $0.705 \text{ Na}_3\text{AlF}_6 + 0.211 \text{ K}_2\text{SiF}_6 + 0.07 \text{ LiF} + 0.013 \text{ CaF}_2$, хотя и с его участием наблюдался вынос SiO_2 из алюмосиликатного расплава (фиг. 7). Так как валовый состав каждого опыта известен, а средний состав расплава после опыта был определен методом локального рентгеноспектрального анализа, то, используя метод баланса масс, мы рассчитали валовый состав раствора. На фиг. 10 показаны рассчитанные валовые соотношения компонентов в равновесных растворах, при разных

исходных концентрациях фторидов. Состав этих сложных флюидов, по-видимому, соответствует 3-фазовой флюидной системе ($L_1 + L_2 + \text{HSL}$), описанной в работах (Котельникова, Котельников, 2010, 2018; Смирнов, 2015). Присутствие L_1 и L_2 фторсодержащих фаз, образующих овальные включения в алюмосиликатном расплаве, четко фиксируется на электронном микроскопе (фиг. 4). Силикатная флюидная фаза (HSL) не наблюдается, но принимая во внимание низкое содержание кремнекислоты (0.01–0.04 $m\text{SiO}_2$) в остаточном растворе, можно предположить, что она находилась на границе раздела фаз L_1 ($m_F < 2.0$), L_2 ($m_F > 12$) и алюмосиликатного расплава и служила в качестве стабилизатора обособленных флюидных фаз. В опытах с флюидами, наиболее близкими по составу к растворам, равновесным с алюмосиликатным расплавом, были получены шарообразные выделения силикатной фазы, состоящие из SiO_2 , H_2O , при подчиненных количествах Na_2O ,

K_2O , Al_2O_3 и фторидов (вероятно, LiF). Фаза HSL не является аддуктом взаимодействия SiO_2 (или SiF_4) с Na_3AlF_6 , так как доля криолитового компонента в силикатном флюиде ничтожно мала (Dolejs, Baker, 2007). Из этого следует, что в исследованной системе образование алюмо-силикатно-фторидных комплексов является маловероятным. Концентрация SiO_2 в фазе HSL превышает $2 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1} H_2O$ (фиг. 6), и такие плотные растворы не могут рассматриваться в качестве паровой фазы (V). Ранее в работах (Редькин, Величкин, 2013; Чевычелов, 2013) также было показано, что в области флюидной несмесимости многофазные фторидные флюиды способны накапливать значительные количества кремнекислоты.

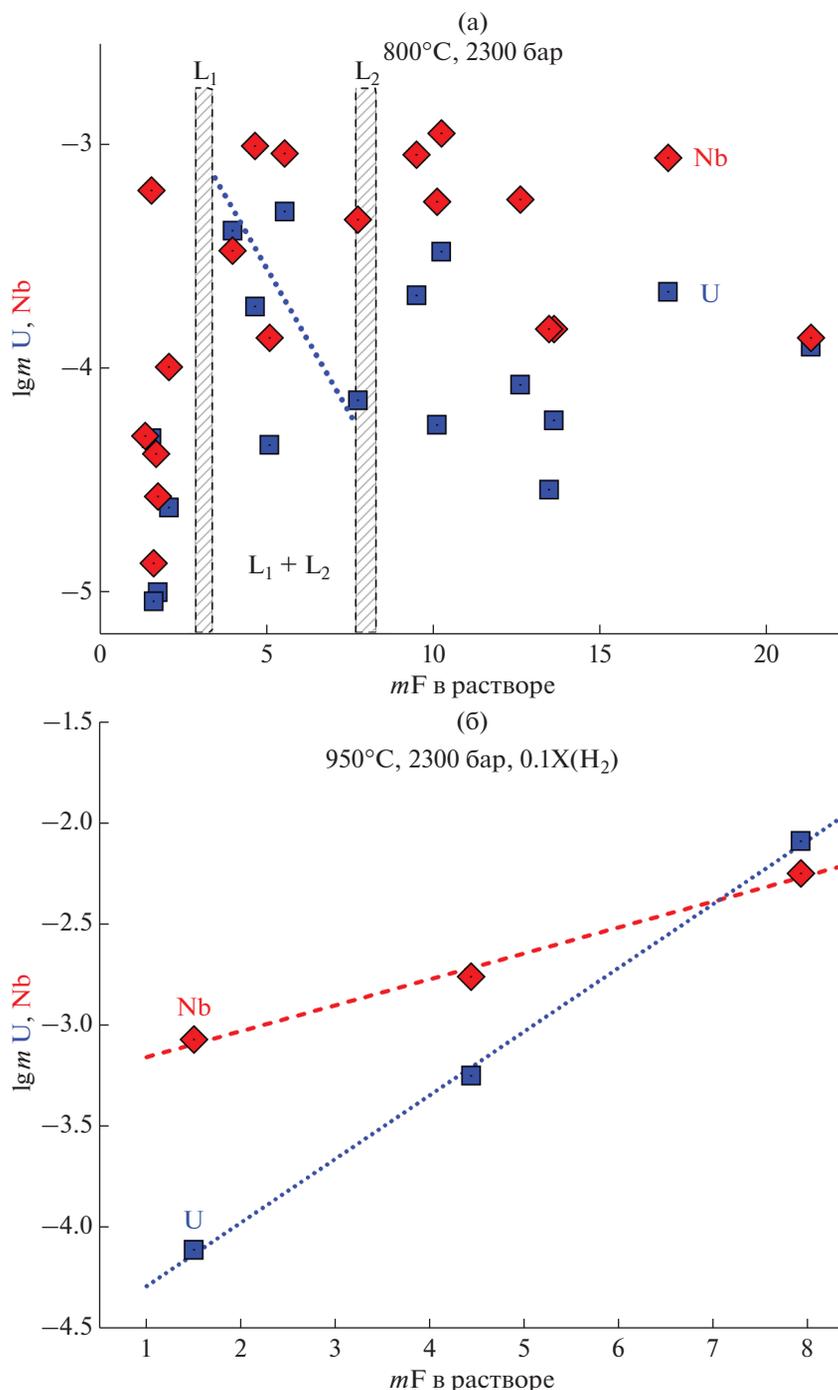
Несмотря на высокие содержания фтора во флюидных фазах L_1 и L_2 , гранитный расплав, имеющий $NKA \approx 1.0$, как правило, не обогащался фтором, что также является показателем многофазности флюидной системы.

Флюид, равновесный с модельным расплавом Li–F-гранита при $T = 800^\circ C$ и $P = 2300$ бар и содержащий от 5 до 12 *m* солей фторидов, является многофазным, содержит значительные количества кремнекислоты и фторидов Na, Al, Li и K (в порядке убывания) (фиг. 5). Концентрации рудных элементов в таких растворах после опытов с уранинитом $UO_{2.03}$ и уран-пирохлором ($Na_{1.28}Ca_{0.39}U_{0.25})(Nb,Ta)O_{6.20}F_{0.66}$), как это следует из фиг. 6, незначительные.

Отмечается существенная разница в поведении Nb и Ta. Концентрация Nb во фторидном растворе, равновесном с расплавом Li–F-гранита, в 200–2000 раз превышает концентрацию Ta. Отчасти это связано с тем, что содержание тантала в исходном колумбите (табл. 3) было в 30 раз ниже, чем ниобия, а в уранпирохлоре, образующемся в ходе опыта, это отношение составляло от 4.5 ($800^\circ C$) до 3 ($950^\circ C$). Вместе с тем очевидно, что длительное взаимодействие редкометалльных руд с высокотемпературными фторсодержащими гидротермальными растворами приведет к выносу Nb и обогащению руд Ta.

Согласно условиям проведения опытов, исходные растворы содержали $0.667 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1} H_2O$ хлоридов, и содержание Cl^- после опытов не должно было сильно измениться, так как хлор плохо растворим в расплаве гранита. Концентрация Cl^- в растворе должна была вырасти до 0.725 *m* за счет растворения части H_2O в гранитном расплаве. В экспериментах при $750^\circ C$, 3000 бар, где полного плавления модельного Al–Si-стекла не происходило (34U, 39U), концентрация хлора в пределах ошибки анализа соответствовала исходной. В двухфазной области водно-солевого флюида хлор, как и фтор, должен был перераспределяться между сосуществующими L_1 и L_2 фазами. Из гра-

фика на фиг. 1, построенного на основе данных табл. 1 для температур 800 и $950^\circ C$, следует, что если фториды преимущественно накапливались в L_2 флюидной фазе, которая плохо выводится из расплава и остается в стекле в виде плотных включений (фиг. 4б), то для хлоридов это не очевидно. Согласно электронно-микроскопическому анализу, состав плотных включений (опыт 51U) соответствует (в моль %): 44 – NaF, 38 – Na_3AlF_6 и по 9% – CaF_2 и SiF_4 . Сумма по 14 элементам (без кислорода и лития) составляла 70–82 мас. %. Низкая сумма связана с тем, что эти включения не представляют собой плотные расплавные образования, т.к. они изначально содержали воду, которая вместе с хлоридами была вымыта спиртом в процессе пробоподготовки образцов для анализа на электронном микроскопе. Фториды лития, если и были в плотных включениях, то их содержание было ниже, чем NaF, что следует из суммарной концентрации фтора во включении. Включения низкой плотности, напротив, преимущественно содержали LiF. Некоторые включения также содержали мелкие кристаллики фторидов и хлоридов натрия и калия, но их анализ был скорее качественным, поскольку кристаллы находились внутри полых сферических образований (фиг. 4а). Растворы, пригодные для ICP-AES-анализов, не были насыщены в отношении криолита, т.к., согласно расчетам, растворимость криолита в 0.01 *m*HCl составляет $0.005 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1} H_2O$. В единичных опытах криолит обнаруживался на тонкопористом фильтре после отмывания овальной формы стекла, но в очень малых количествах. В основном твердые, не растворенные продукты, были представлены NaF и LiF – это указывает на то, что анализируемый раствор был, главным образом, представлен фазой L_1 , а значительное несоответствие между данными анализа на хлор и фтор связано с низкой растворимостью фторидов LiF, CaF_2 , Na_3AlF_6 (Robertson, Hem, 1973) и, возможно, NaF. Часть L_2 флюида все же должна была остаться вне расплава, привнося в анализируемый раствор рудные компоненты (U, Nb, Ta). Вопрос о том, какую поправку необходимо внести в результаты ICP-MS-анализов для оценки кажущейся растворимости рудных элементов в многофазном фторсодержащем флюиде, остается открытым. Не известно, какая часть L_2 -фазы водно-солевого флюида, равновесного с расплавом гранита, была захвачена этим расплавом, что усложняет интерпретацию результатов применительно к природным условиям. Вместе с тем, данные анализов, представленные в табл. 1, для рудных и других компонентов, не образующих труднорастворимые фториды, по крайней мере, необходимо нормировать на исходную концентрацию хлора, равную 0.725 ($=0.667/0.92$) $\text{моль} \cdot \text{кг}^{-1} H_2O$. Ре-



Фиг. 11. Влияние моляльности фтора на содержание урана и ниобия в растворе, насыщенном уранинитом и уран-пирохлором в равновесии с гранитным расплавом при 800 (а) и 950°С (б). Границы области флюидной несмесимости $L_1 + L_2$ для системы $NaF-H_2O$ при 800°С и 2300 бар показаны на фиг. 11а.

зультаты такого перерасчета позволяют оценить кажущуюся растворимость урана и ниобия в 5% растворе фторидов, которые составляют $(0.3-3.0) \times 10^{-5}$ и $(3-10) \times 10^{-5}$ моль \cdot кг $^{-1}$ H_2O при 800°С и 10^{-4} и 10^{-3} моль \cdot кг $^{-1}$ H_2O при 950°С, 2300 бар и парциальном давлении H_2 равном 230 бар соот-

ветственно (фиг. 11). В растворах, содержащих 8.0 mF , кажущаяся растворимость уранинита при 950°С значительно выше и достигает примерно 10^{-2} моль \cdot кг $^{-1}$ H_2O . Такая концентрация урана во флюиде может рассматриваться в качестве достаточной (Редькин, Величкин, 2020) для образования уникального Мо–U Стрельцовского

рудного поля (Восточное Забайкалье). Принимая во внимание, что гранитная магма, как правило, не насыщена в отношении уранинита, концентрация урана во флюидах будет контролироваться константой распределения урана между расплавом и сосуществующими с ним флюидными фазами L_1 и L_2 . В процессе кристаллизации магматического расплава образуются алюмосиликатные минералы, в значительной степени обедненные ураном, ниобием и танталом по сравнению с основной массой. В связи с этим остаточный расплав будет обогащаться рудными элементами, а также фтором и хлором (Рыбалов, Омеляненко, 1989; Юдинцев, Симонова, 1991). Поэтому важно знать растворимость рудных элементов как в магматогенном расплаве, так и в равновесном с ним растворе (флюиде).

Полученные данные указывают на то, что высокая растворимость уранинита (~ 0.01 моль \cdot кг $^{-1}$ H_2O), достаточная для формирования месторождения урана с запасами 276.9 тыс. т из магматического очага кислой Li–F–магмы объемом порядка 30 км 3 (Редькин и др., 2020), могла реализоваться только в области флюидной несмесимости фторидных растворов при температуре 950°C и давлении флюида 1.7–2.7 кбар. Глубина формирования такого магматогенного источника рудоносного раствора ограничена величиной 6 ± 1.5 км. Очевидно, что флюиды L_1 , имеющие меньшую плотность и содержащие высокие концентрации HF и SiO $_2$, будут вызывать окварцевание вмещающих пород, тогда как фторидные флюиды L_2 , содержащие значительные концентрации фторидов и их гидроокислов, будут способствовать образованию альбита и вызывать гематитизацию (высокие pH и низкие Eh растворов) в них. Таким образом, экспериментально установлено, что кислый водонасыщенный Li–F–магматический расплав мог служить источником урана при формировании уникальных U-месторождений Стрельцовского рудного поля.

Из рассмотрения опущен вопрос о формах переноса урана, ниобия и тантала в исследованных растворах. Для гомогенной области фторидных растворов при высоких TP -параметрах и восстановительной обстановке предложены (Redkin et al., 2018) в качестве преобладающих гидроксофторидные комплексы $U(OH)_{4-x}F_x$, $Nb(OH)_{5-x}F_x$, $Ta(OH)_{5-x}F_x$ ($x = 1, 2, \dots$). Что касается области флюидной несмесимости, вопрос о формах переноса урана, ниобия и тантала остается открытым. Экспериментальными исследованиями можно определить кажущуюся растворимость рудных компонентов в многофазном растворе (т.е. после смешения L_1 , L_2 , HSL флюидов). Если известны составы сосуществующих флюидов, то можно оценить концентрации рудных компонентов в них. Вместе с тем, использование аппарата ми-

нимизации свободной энергии или констант реакций для области флюидной несмесимости пока невозможно.

ВЫВОДЫ

Выбранная для исследований система в наибольшей степени приближена к природной. Исходный и полученный в опытах состав расплава охватывает широкую область от кислых до щелочных составов гранитов. Взаимодействие фторидно-хлоридного солевого флюида с лейкогранитным расплавом, уранинитом и колумбитом при 800–950°C и $P = 2300$ бар приводит к образованию агпаитных расплавов, легко растворяющих уран и ниобий. В этих условиях колумбит неустойчив и замещается пирохлором и уранпирохлором. Содержание фтора в алюмосиликатном расплаве зависит, главным образом, от катионного состава фторсодержащего флюида.

Проведенные исследования показали, что флюид, равновесный с модельным расплавом Li–F–гранита при $T = 800^\circ C$ и $P = 2300$ бар и содержащий от 5 до 12 моль \cdot кг $^{-1}$ H_2O солей фторидов, является многофазным, содержит значительные количества кремнекислоты (> 2 моль \cdot кг $^{-1}$ H_2O) и фторидов натрия, алюминия, лития и калия (в порядке убывания).

Установлено, что в области несмесимости водно-солевых систем второго типа уран и ниобий способны накапливаться во фторидном рассоле (L_2 флюидная фаза) в концентрациях от 10^{-4} до 1×10^{-3} моль \cdot кг $^{-1}$ H_2O . Рост температуры с 800 до 950°C при $P = 2300$ бар увеличивает растворимость уранинита примерно на один порядок, и такой флюид, равновесный с расплавом гранита, может рассматриваться в качестве модельного магматогенного флюида, контролирующего процессы гидротермального рудообразования.

Проведенные исследования показали, что явление флюидной несмесимости во фторидных системах соль–вода второго типа может изменить растворимость рудных минералов, но это изменение не является весьма существенным (на несколько порядков) из-за буферного воздействия расплава гранита. Ввиду того, что равновесие между расплавом и флюидами при высоких параметрах наступает достаточно быстро (несколько часов–несколько суток), при этом Al–Si-расплав оказывает главное влияние на кислотность флюидов, и содержание HF в них и тем самым определяет содержание рудных компонентов в этих флюидах.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарны Т.Н. Шуриге (ВИМС) за колумбит, любезно предоставленный нам для экспери-

ментальных исследований, А.А. Вирюс и А.Н. Некрасову (ИЭМ РАН) за помощь при анализе твердых фаз на электронном микроскопе VEGA TS 5130MM, Т.Н. Докиной и О.Л. Самохваловой за рентгенофазовые анализы, Г.П. Бородулину, Л.Т. Дмитренко и М.В. Фокееву за подготовку и удачно проведенные опыты на аппаратуре высокого гидротермального и газового давления, А.П. Алешину (ИГЕМ РАН) за обсуждение вопросов геологии и геохимии урана на месторождениях Стрельцовского рудного поля. Мы признательны докторам г.-мин. наук А.В. Гирнису (ИГЕМ РАН) и А.В. Боброву (МГУ) за внимание к нашей работе и критические замечания, которые позволили улучшить ее содержание и учтены в окончательной редакции.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа финансировалась преимущественно за счет программ ОНЗ РАН, гранта РФФИ 20-05-00307 и ФНИ государственных Академий Наук тема 121031700049-6.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Алешин А.П., Величкин В.И., Крылова Т.Л.* Генезис и условия формирования месторождений уникального молибден-уранового Стрельцовского рудного поля: Новые минералого-геохимические и физико-химические данные // Геология руд. месторождений. 2007. Т. 49. № 5. С. 446–470.
- Блохин М.А., Швейцер И.Г.* Рентгеноспектральный справочник. М.: Наука, 1982. 376 с.
- Валяшко В.М.* Фазовые равновесия и свойства гидротермальных систем. М.: Наука, 1990. 270 с.
- Вольфсон Ф.И.* Происхождение руд металлов. М.: Знание, 1974. № 6. 64 с.
- Девятова В.Н., Граменицкий Е.Н., Щекина Т.И.* Фазовые отношения во фторсодержащих гранитной и нефелин-сиенитовой системах при 800°C и 1 кбар // Петрология. 2007. Т. 15. № 1. С. 21–36.
- Жариков В.А., Иванов И.П., Омеляненко Б.И., Редькин А.Ф., Юдинцев С.В.* Экспериментальное изучение растворимости уранинита в модельных гранитных расплавах и растворах при высоких параметрах // Геология руд. месторождений. 1987. № 4. С. 3–12.
- Казанский В.И., Лаверов Н.П., Тугаринов А.И.* Эволюция уранового рудообразования. М.: Атомиздат, 1978. 208 с.
- Котельникова З.А., Котельников А.Р.* Синтетические NaF-содержащие включения // Геохимия. 2002. № 6. С. 754–763.
- Котельникова З.А., Котельников А.Р.* NaF-содержащие флюиды: экспериментальное изучение при 500–800°C и $P = 2000$ бар методом синтетических флюидных включений в кварце // Геохимия. 2008. № 1. С. 54–68.
- Котельникова З.А., Котельников А.Р.* Экспериментальное изучение гетерогенных флюидных равновесий в системах силикат–соль–вода // Геология руд. месторождений. 2010. Т. 52. № 2. С. 171–185.
- Котельникова З.А., Котельников А.Р.* Экспериментальное изучение системы $\text{SiO}_2\text{--H}_2\text{O--KF--KCl--NaF}$ при 700–800°C и 1–2 кбар методом синтетических флюидных включений в кварце // Геология руд. месторождений. 2018. Т. 60. № 5. С. 504–516.
- Крылова Т.Л., Алешин А.П., Ломт Т., Величкин В.И., Кюне М.* Свидетельства магматогенного происхождения рудообразующих флюидов на Mo–U месторождениях Стрельцовского рудного поля (Вост. Забайкалье, Россия). Матер. XIII междунар. конф. по термобарогеохимии совместно с IV симпозиумом APFIS. 2008. Т. 2. С. 64–67. <http://www.minsoc.ru/2008-1-84-0>
- Редькин А.Ф., Бородулин Г.П.* Пироклоры как индикаторы ураноносности магматических расплавов // ДАН. 2010. Т. 432. № 5. С. 664–667.
- Редькин А.Ф., Величкин В.И.* Фториды урана в гидротермально-магматических системах // ДАН. 2013. Т. 450. № 2. С. 218–221.
- Редькин А.Ф., Величкин В.И.* Исследование поведения урана, ниобия и тантала в системе гранитный расплав–хлоридный флюид при 750°C и 1000 бар // Геология руд. месторождений. 2020. Т. 62. № 5. С. 414–425.
- Редькин А.Ф., Величкин В.И., Алешин А.П., Бородулин Г.П.* Исследование взаимодействия модельного фторсодержащего кислого расплава с хлоридным флюидом, уранинитом и колумбитом при 750°C и 1000–2000 бар для оценки рудогенерирующей способности верхнекорового очага под Стрельцовской кальдерой (Восточное Забайкалье) // Геология руд. месторождений. 2009. Т. 51. № 4. С. 325–341.
- Редькин А.Ф., Котова Н.П., Шаповалов Ю.Б.* Жидкостная несмешимость в системе $\text{NaF--H}_2\text{O}$ и растворимость микролита при 800°C // ДАН. 2016. Т. 469. № 2. С. 210–214.
- Рыбалов Б.Л., Омеляненко Б.И.* Источники рудного вещества эндогенных урановых месторождений. М.: Наука, 1989. 275 с.
- Симакин А.Г., Девятова В.Н., Салова Т.П., Шапошников О.Ю.* Экспериментальное исследование кристаллизации амфибола из высокомагнезиального андезитового расплава вулкана Шивелуч // Петрология. 2019. Т. 27. № 5. С. 476–495.
- Смирнов С.З.* Флюидный режим кристаллизации водонасыщенных гранитных и пегматитовых магм: физико-химический анализ // Геология и геофизика. 2015. Т. 56. № 9. С. 1643–1663.
- Чевычелов В.Ю.* Распределение летучих, породообразующих и рудных компонентов в магматических системах: экспериментальные исследования. Автореф. дисс. ... докт. геол.-мин. наук. М.: ИЭМ РАН, 2013. 62 с.
- Чевычелов В.Ю., Эпельбаум М.Б.* Распределение Pb, Zn и петрогенных компонентов в системе гранитный расплав–флюид // В сб. Очерки физико-химической петрологии. Изд. М.: Наука, 1985. Вып. XIII. С. 120–136.
- Юдинцев С.В.* Исследование поведения урана в щелочных магмах // Геохимия. 1990. № 4. С. 538–544.
- Юдинцев С.В., Симонова Л.И.* Радиогеохимия оловяносных гранитов литий-фтористого типа // Геохимия. 1991. № 6. С. 806–813.
- Atencio D., Andrade M.B., Christy A.G., Gieré R., Kartashov P.M.* The pyrochlores supergroup of minerals: nomenclature // Can Mineral. 2010. V. 48. P. 673–698.
- Calas G.* Etude expérimentale du comportement de l'uranium dans les magmas, états d'oxydation et de coordinance // Geochim. Cosmochim. Acta. 1979. V. 43. P. 1521–1531.

- Chabiron A., Alyoshin A.P., Cuney M., Deloule E., Golubev V.N., Velichkin V.I., Poty B.* Geochemistry of the rhyolitic magmas from the Streltsovka caldera (Transbaikalia, Russia): a melt inclusion study // *Chem. Geol.* 2001. V. 175. P. 273–290.
- Chabiron A., Cuney M., Poty B.* Possible uranium sources for the largest uranium district associated with volcanism: the Streltsovka caldera (Transbaikalia, Russia) // *Miner. Deposita.* 2003. V. 38. P. 127–140.
- Chartrand P., Pelton A.D.* The modified quasi-chemical model: Part III. Two Sublattices // *Metall. Mater. Trans. A.* 2001. V. 32A. P. 1397–1407.
- Chevichelov V.Yu., Bocharnikov R.E., Holtz F.* Partitioning of Cl and F between fluid and hydrous phonolitic melt of Mt. Vesuvius at ~850–1000°C and 200 MPa // *Chem. Geol.* 2008. V. 256. P. 172–184.
- Danielik V., Gabèová J.* Phase diagram of the system NaF–KF–AlF₃ // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2004. V. 76. P. 763–773.
- Dingwell, D.B., Knoche, R., Webb, S.L.* The effect of F on the density of haplogranite melt // *Am. Mineral.* 1993. V. 78. P. 325–330.
- Dolejš D., Baker D.R.* Liquidus equilibria in the system K₂O–Na₂O–Al₂O₃–SiO₂–F₂O–H₂O to 100 MPa: I. Silicate-fluoride liquid immiscibility in anhydrous systems // *J. Petrol.* 2007. V. 48. P. 785–806.
- Hogarth D.D.* Classification and nomenclature of the pyrochlore group // *Am. Mineral.* 1977. V. 62. P. 403–410.
- Keppler H., Wyllie P.J.* Role of fluids in transport and fractionation of uranium and thorium in magmatic processes // *Nature.* 1990. V. 348. P. 531–533.
- Keppler H., Wyllie P.J.* Partitioning of Cu, Sn, Mo, W, U, and Th between melt and aqueous fluid in the systems haplogranite–H₂O–HCl and haplogranite–H₂O–HF // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1991. V. 109. P. 139–150.
- Peiffert Ch., Nguyen-Trung Ch., Cuney M.* Experimental determination of uranium solubility and fluid-melt partition coefficients in the uranium oxide–haplogranite–H₂O–NaX (X = Cl, F) system at 770°C, 2 kbar // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1996. V. 60. P. 1515–1529.
- Phase diagrams of nuclear reactor materials. Thoma R.E. (Ed.). Reactor chemistry division. Report ORNL-2548. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, U.S. Atomic Energy Commission. 1959. 205 p.
- Redkin A.F., Kotova N.P., Shapovalov Yu.B., Velichkin V.I.* Experimental study and thermodynamic modeling of niobium, tantalum, and uranium behavior in supercritical fluoride hydrothermal solutions. In: *Solution Chemistry. Advances in Research and Applications.* Xiong Y. (Ed.). New York, USA: Nova Sci. Publ., Inc., 2018. P. 1–46.
- Roberson C.E., Hem J.D.* Solubility of cryolite at 25°C and 1 atmosphere pressure // *Jour. Research U.S. Geol. Survey.* 1973. V. 1. № 4. P. 483–485.
- Shibue Y.* Empirical expressions of quartz solubility in H₂O, H₂O + CO₂, and H₂O + NaCl fluids // *Geochem. J.* 1996. V. 30. P. 339–354.
- Shmulovich K.I., Yardley B.W.D., Graham C.M.* Solubility of quartz in crustal fluids: experiments and general equations for salt solutions and H₂O–CO₂ mixtures at 400–800°C and 0.1–0.9 GPa // *Geofluids.* 2006. V. 6. P. 154–167.
- Williams D.F., Toth L.M., Clarno K.T.* Assessment of candidate molten salt coolants for the advanced high-temperature reactor (AHTR). Report ORNL/TM-2006/12. Nuclear Science and Technology Division Oak Ridge National Laboratory. 2006. 86 p.

УДК 546.65:553.682(470.5)

ИСТОЧНИК РУДОНОСНЫХ ФЛЮИДОВ И Sm–Nd ВОЗРАСТ СИДЕРИТОВ КРУПНЕЙШЕГО БАКАЛЬСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ, ЮЖНЫЙ УРАЛ

© 2021 г. М. Т. Крупенин^{a, *}, А. Б. Кузнецов^{b, **}, М. В. Червяковская^a,
Т. Я. Гуляева^a, Г. В. Константинова^b

^aИнститут геологии и геохимии им. А.Н. Заварицкого УрО РАН,
ул. Академика Вонсовского, 15, Екатеринбург, 620016 Россия

^bИнститут геологии и геохронологии докембрия РАН, наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: krupenin@igg.uran.ru

**e-mail: antonbor9@mail.ru

Поступила в редакцию 12.03.2021 г.

После доработки 05.04.2021 г.

Принята к публикации 14.04.2021 г.

Впервые на основе Sm–Nd данных подтвержден коровый источник железорудного флюида и показана возможность оценки возраста гидротермально-метасоматических сидеритов Бакальской группы месторождений на Южном Урале. Значения $\epsilon_{Nd}(T)$ сидеритов (–13.4...–17.6) лежат в поле рифейских глинистых сланцев и не попадают в область докембрийских рифтогенных габбро и гранитов данного региона. Полученный Sm–Nd возраст бакальских сидеритов равен 970 ± 40 млн лет и согласуется с Pb–Pb возрастом сидеритов главной рудной фазы – около 1000 млн лет. Установленный рубеж совпадает с тектонической перестройкой, во время которой был сформирован ряд барит-полиметаллических месторождений, а также железистого магнезита и флюорита в рифейских отложениях на западном склоне Южного Урала.

Ключевые слова: изотопы Sm и Nd, сидериты, метасоматоз, рифей, Бакальское рудное поле

DOI: 10.31857/S0016777021040043

ВВЕДЕНИЕ

Геологическому изучению Бакальских месторождений сидерита, представляющих собой типовой объект сидеритовых гидротермально-метасоматических месторождений в осадочных карбонатных толщах (Смирнов, 1976), посвящено значительное количество статей и ряд монографий (Яницкий, Сергеев, 1962; Тимесков, 1963; Варлаков, 1967; Анфимов и др., 1984; Крупенин, 1999; Кузнецов и др., 2005; Холодов, Бутузова, 2008; Крупенин, 2017). Группа Бакальских железорудных месторождений на Южном Урале является удобным полигоном для решения проблемы генезиса железорудных формаций в осадочных породах докембрия. По разведанным запасам (более 1.2 млрд т, Яницкий, Сергеев, 1962) и объему добычи Бакальское месторождение стоит в одном ряду с известными сидеритовыми гигантами Эрцберг в Австрии, Бильбао в Испании, Уэнза в Алжире (Pohl et al., 1986; Frimmel, 1988).

Бакальские месторождения разрабатываются более 250 лет, еще с демидовских времен. Длительная полемика о генезисе рифейских сидеритов Урала в течение XX в. исключила идею Д.В. Наливкина (1931) и его сторонников (Малахов, 1957; Дружи-

нин, 1971; Борщевский и др., 1978; Дунаев, 1983) о лагунном происхождении пластовых тел. Комплекс признаков позволяет отнести данные рудные залежи к классу гидротермально-метасоматических (Заварицкий, 1939; Давыденко, 1956; Яницкий, Сергеев, 1962; Анфимов, 1997; Крупенин, 1999 и др.). Полемичным остается источник рудных флюидов. А.Н. Заварицкий (1939) и его последователи (Яницкий, Сергеев, 1962; Тимесков, 1963; Варлаков, 1967; и др.) предполагали вынос железа из магматического очага после крупномасштабного внедрения габброидов (долеритовые дайки Бакальской синклинали мощностью до 200 м, Кусинско-Копанская интрузия протяженностью до 90 км) и гранитоидов (Бердяушский и Рябиновский массивы) (Тимесков, 1963), причем связывали рудный процесс с палеозойским Уральским орогеном. Позднее Л.В. Анфимов предположил катагенетический источник железа, мобилизованного элизионными растворами из вмещающих глинистых пород в рифее (Анфимов и др., 1984; Анфимов, 1997), а В.Н. Холодов – привнос железа в осадочные толщи из раннедокембрийских железистых кварцитов кристаллического фундамента (Холодов, Бутузова, 2008).

Возраст сидеритовых руд по данным изучения Pb–Pb систематики был оценен в 1010 ± 100 млн лет (Кузнецов и др., 2005). Предполагается, что рудообразование связано с миграцией железоносных растворов вверх по разрезу в карбонатные резервуары по зонам разуплотнения и разломам на этапе тектонической активизации на границе среднего и позднего рифея. Рудоносные растворы, по данным Rb–Sr систематики карбонатных пород и руд (Кузнецов и др., 2005), испытали взаимодействие с глинистыми породами осадочного бассейна. Хроматографическое изучение состава флюидных включений, а также стабильных изотопов углерода, водорода и кислорода в сидеритах и вмещающих карбонатных породах показало важную роль захороненных рассолов в образовании рудоносного флюида в катагенетическом бассейне (Prochaska, Krupenin, 2013).

В настоящей работе впервые представлены результаты изучения Sm–Nd изотопной систематики сидеритов и вмещающих карбонатных пород Бакальского рудного поля, показывающие возможность использования этих данных для определения источника рудоносного флюида и уточнения возраста метасоматических сидеритов.

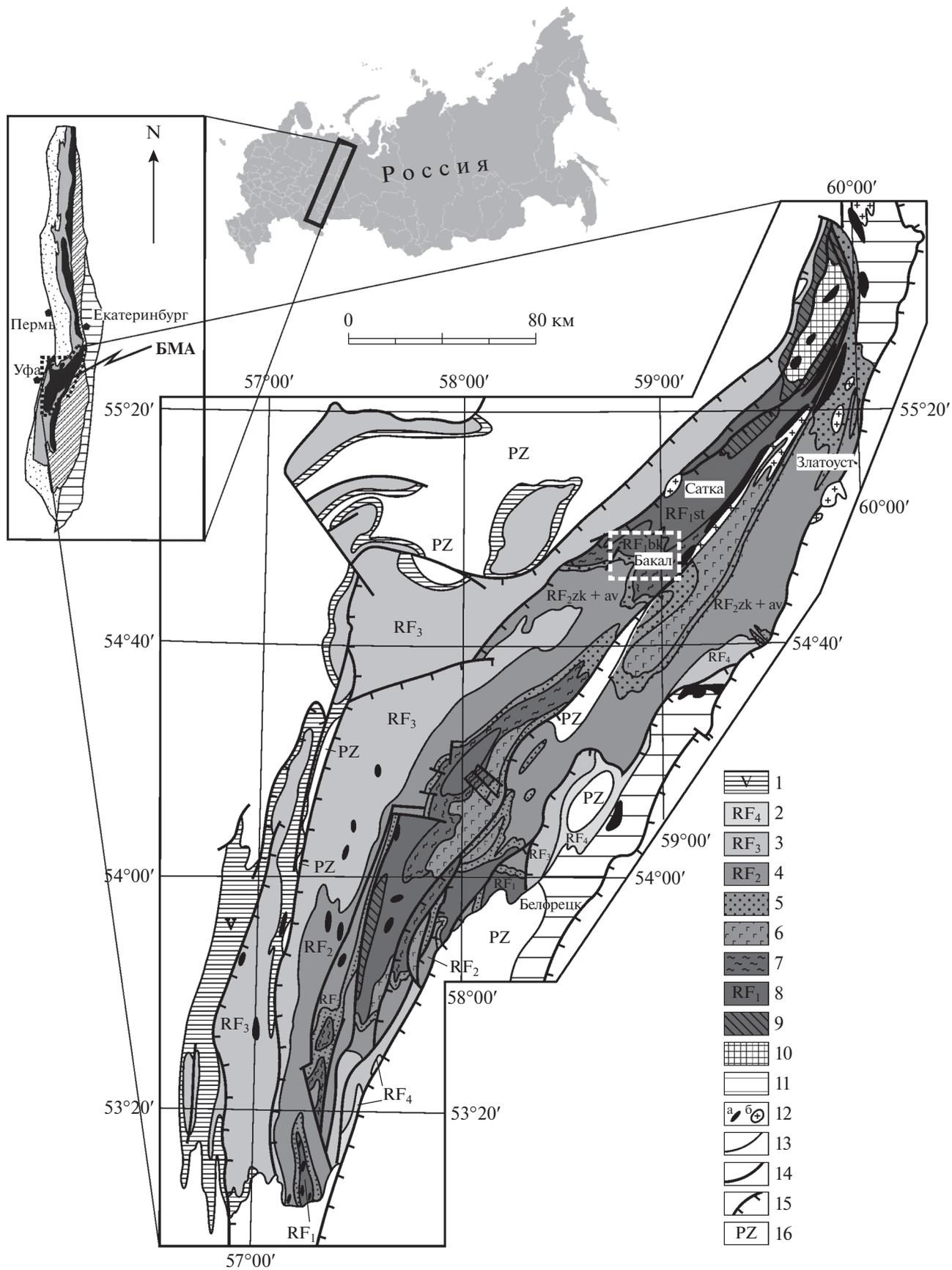
ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

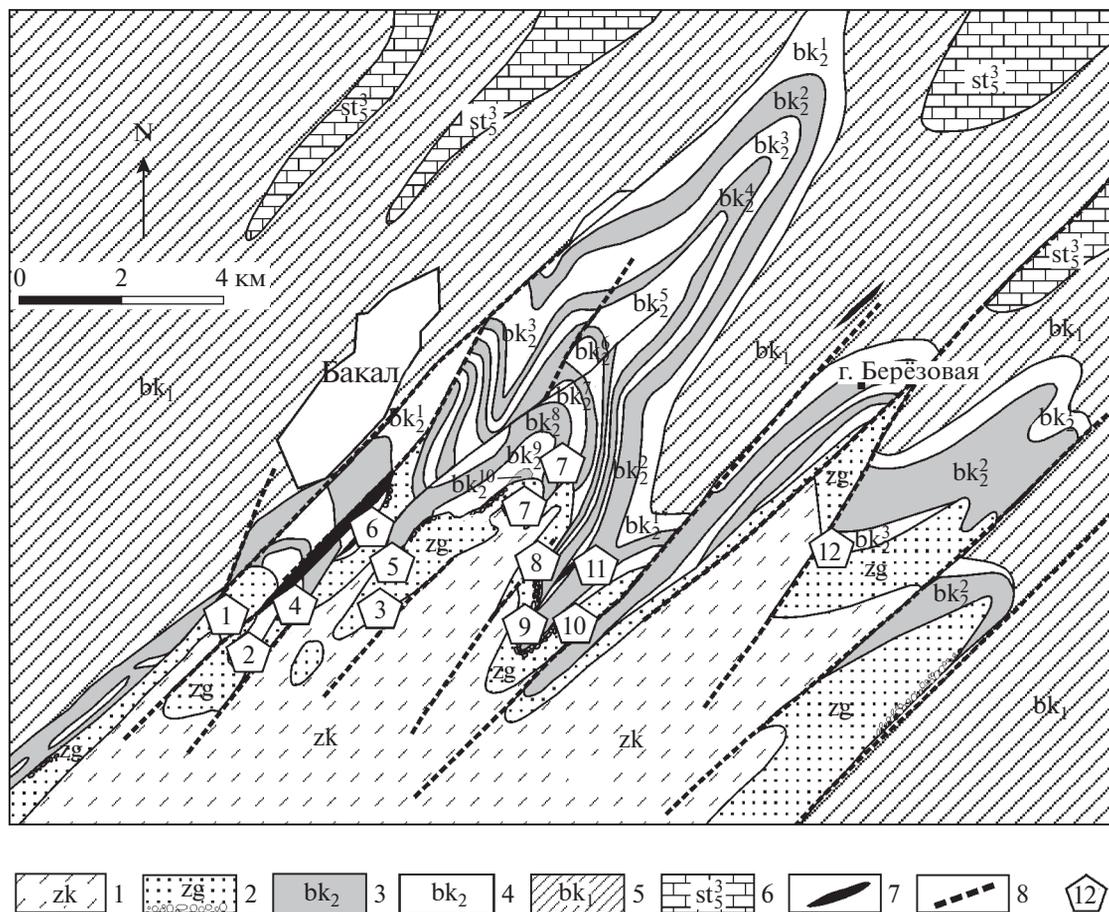
Крупнейшее в мире скопление сидеритовых железных руд (Бакальские месторождения, Бакальское рудное поле) расположено на западном склоне Южного Урала и приурочено к карбонатно-терригенным отложениям нижнего рифея, которые формировались в составе верхнедевонской осадочной последовательности в пределах Приуральской перикратонной впадины (Пучков, 2010) на востоке континента Балтика. Здесь в течение более 1 млрд лет (1750–640 млн лет) была накоплена мощная (более 15 км) последовательность вулканогенно-осадочных отложений. В венде и позднем палеозое рифейские осадочные толщи восточной части Приуральской перикратонной впадины были вовлечены в зоны складчатости и стали частью Уральского орогена, образуя Башкирский мегантиклинорий (БМА), представляющий собой крупную структуру в составе Центрально-Уральского поднятия.

Современный эрозионный срез в структуре БМА позволяет изучать разрез типовых отложений рифея (Стратотип рифея, 1983; Маслов и др., 2001; Семихатов и др., 2009, 2015), в которых выделяются четыре стратона (фиг. 1): нижний (бурзяний, с возрастом 1750–1400 млн лет), средний (юрматиний, 1400–1030 \pm 30 млн лет), верхний (каратавий, 1030 \pm 30–770 млн лет) и терминальный (аршиний, 770–640 млн лет) (Пучков, 2010; Пучков и др., 2017). Перекрывающие рифей отложения венда в составе тиллитов и терригенной ашинской серии отлагались в интервале 640–548 млн лет (Гражданкин и др., 2011; Зайцева и др., 2019). Рифейские стратона имеют закономерное строение с грубокластическим основанием и терригенно-карбонатным заполнением средней и верхней частей, кроме того, бурзяний и юрматиний содержат рифтогенные вулканиты в основании (айская и машакская свиты соответственно), в аршинии вулканиты приурочены к средней части терригенного разреза (игонинская свита). В тектоническом строении БМА выделяют ряд антиклинориев и синклинориев северо-восточного простирания, границы между ними осложнены надвигами и взбросами. В северной части БМА в Тараташском антиклинории отложения айской свиты бурзяния налегают на AR–PR₁ кристаллические сланцы и гнейсы тараташского комплекса.

Магматические образования в БМА приурочены преимущественно к зоне машакского рифта, расположенного восточнее Зюраткульско-Караташского надвига и представлены как вулканитами (трахибазальты и трахилипариты машакской свиты), так и более широко распространенными роями даек в отложениях бурзяния, субмеридиональной Кусинской интрузией габброидов, состоящей из нескольких массивов общей протяженностью до 90 км, а также сопряженных с ней плагиогранитов (Губенский, Рябиновский массивы) и Бердяушским плутоном гранитов рапакиви (Ernst et al., 2006; Холоднов и др., 2010; Ларин, 2011). Вулканиты машакской свиты прослеживаются в восточной части БМА с севера на юг на расстоянии до 200 км, формируя вместе с дайковыми роями в осадочных породах бурзяния и интрузивными телами Кусинских габброидов и гранитоидов линейный рифтогенный комплекс (Парначев и др., 1986 и др.).

Фиг. 1. Схематическая геологическая карта Башкирского мегантиклинория (БМА), по (Пучков, 2010). 1 – венд; 2 – верхний рифей, аршинская серия; 3 – верхний рифей, каратауская серия; 4–6 – средний рифей: 4 – нерасчлененный, 5 – зигальгинская свита, 6 – машакская свита; 7–9 – нижний рифей, 7 – бакальская и юшинская свиты, 8 – саткинская и суранская свиты, 9 – айская и большеинзерская свиты; 10 – архей и ранний протерозой (метаморфиты Тараташского комплекса); 11 – метаморфиты зоны Урал–Тау; 12 – магматические образования: а – гранитоиды; б – габброиды; 13 – геологические границы; 14 – разломы; 15 – основные надвиги; 16 – отложения палеозоя. На врезке сверху положение Уральского орогена на карте России и его схематическое строение: структурные мегазоны с запада на восток: Предуральский прогиб, Западно-Уральская, Центрально-Уральская (включая БМА), Тагило-Магнитогорская, Восточно-Уральская. Штриховой прямоугольник в районе г. Бакал – контур Бакальского рудного поля.





Фиг. 2. Схематическая геологическая карта Бакальского рудного поля (по Яницкий, Сергеев, 1962, с изменениями). 1–2 – свиты юрматиния (RF₂): 1 – зигазино-комаровская (RF₂ zk), 2 – зигальгинская (RF₂ zg); 3–6 – свиты бурзяния (RF₁): 3–5 – бакальская (RF₁ bk): 3 – малобакальская подсвита, терригенные пачки (RF₁ bk₂^{2,4,6,8,10}), 4 – малобакальская подсвита, карбонатные пачки (RF₁ bk₂^{1,3,5,7,9}), 5 – макардовская подсвита (RF₁ bk₁); 6 – саткинская, известняки и доломиты (RF₁ st₃³); 7 – дайки габбро-долеритов; 8 – основные разломы; 9 – месторождения сидерита: 1 – Петлинское, 2 – Им. ОГПУ, 3 – Шахта “Сидеритовая” (Рудничное), 4 – Сидеритовый № 5, 5 – Кварцитовое, 6 – Новобакальское, 7 – Восточно-Буландихинское, 8 – Центральный Иркутскан, 9 – Гаёвское, 10 – Александровское, 11 – Охряные ямы, 12 – Малосукинское.

Сидериты приурочены только к отложениям бурзяния (нижнего рифея): Бакальское рудное поле (район города Бакал) в бакальской и Ахтенское месторождение (в 20 км к востоку от города Куся) в саткинской свитах. С карбонатными отложениями бурзяния и юрматиния связаны магнетиты Южно-Уральской провинции, в том числе крупнейшие в России Саткинские месторождения (Крупенин, Кольцов, 2017), а также ряд месторождений полиметаллов и барита, флюорита. Рифейские породы изменены на уровне глубинного катагенеза, в восточной части БМА, восточнее Зюраткульско-Караташского надвига – метагенеза и зеленосланцевого метаморфизма (Анфимов, 1997).

Бакальское рудное поле расположено в северной части БМА (южное периклинальное замыкание Тараташского антиклинория, см. фиг. 1) и приурочено к Бакальской синклинали, полого погружающейся к ЮЗ. Рудовмещающая нижнерифейская терригенно-карбонатная бакальская свита (1400 м) состоит из двух подсит: нижней (макардовской) существенно терригенно-глинистого состава и верхней (малобакальской), сложенной чередующимися карбонатными и терригенно-глинистыми пачками общей мощностью до 900 м. Бакальская свита согласно подстилается карбонатными породами саткинской свиты (1550 ± 30 млн лет, Кузнецов и др., 2008) и несогласно перекрыта среднерифейскими кварцито-видными песчаниками зигальгинской свиты и

алевролитово-сланцами зигазино-комаровской свиты (фиг. 2). Возраст известняков бакальской свиты равен 1430 ± 30 млн лет (Кузнецов и др., 2003), а осадочных фосфоритов из вышележащей зигазино-комаровской свиты — 1330 ± 30 млн лет (Овчинникова и др., 2013). Отложения бакальской свиты прорваны серией долеритовых даек, в том числе мощной, более 100 м, Главной дайкой с возрастом 1384 ± 1.5 млн лет (Ernst et al., 2006) в западной части рудного поля (между месторождениями Петлинским и Новобакальским), комагматичными машакскому рифтогенному событию в начале юрматиния (около 1380 млн лет назад).

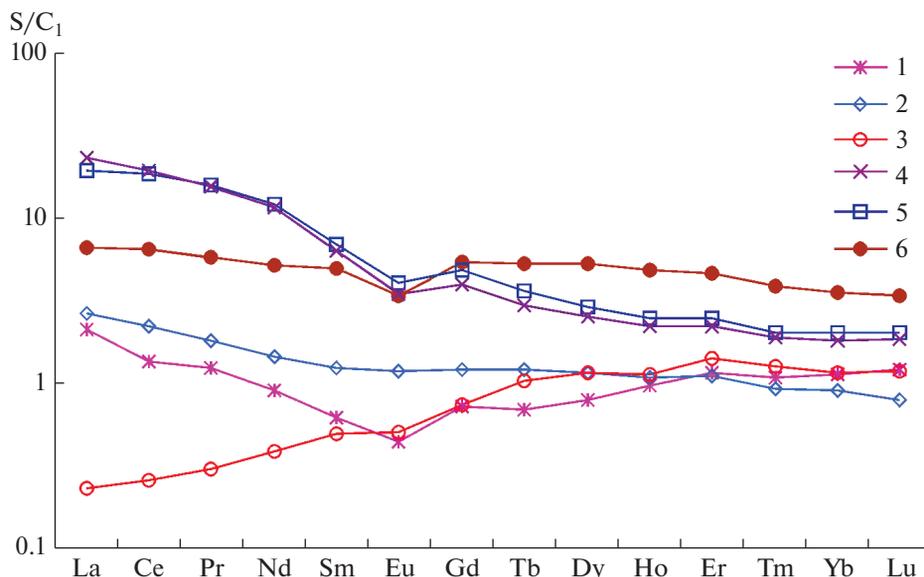
Восточнее Бакальского рудного поля и регионального Зюраткульско-Караташского разлома, трассируемого Кусинской интрузией, в Таганайско-Иремельском антиклинории, отложения зигальгинской свиты подстилаются вулканогенно-терригенной машакской свитой мощностью до 3 км. Возраст машакских риодацитов составляет 1383 ± 3 млн лет (Краснобаев и др., 2013). Таким образом, Бакальское рудное поле расположено в западном борту машакского рифта.

Рудные тела локализованы в пяти карбонатных пачках малобакальской подсвиты, снизу вверх: березовская ($RF_1 bk_2^1$), шуйдинская ($RF_1 bk_2^3$), гаевская ($RF_1 bk_2^5$), шиханская ($RF_1 bk_2^7$), верхнебакальская ($RF_1 bk_2^9$). Мощность карбонатных пачек варьирует в пределах 60–250 м. Сидеритовые залежи располагаются преимущественно в области примыкания карбонатных пачек к несогласно налегающим кварцитовидным песчаникам зигальгинской свиты и образуют в плане субширотную полосу протяженностью до 10 км (от Петлинского месторождения на западе до Малосукинского на востоке, см. фиг. 2). Глубина предзигальгинского размыва отложений малобакальской подсвиты составляет до 700 м. Рудное поле осложнено складками разных порядков и разбито многочисленными взбросами и сдвигами амплитудой до 500 м и преобладающей ЮЗ–СВ ориентировкой, служащими естественными границами отдельных месторождений, которых насчитывается более 20 (Яницкий, Сергеев, 1962). Около крутопадающих разломов наблюдается многоэтажное строение рудных залежей — когда в одном месторождении руды локализованы в 2–3 пачках ниже поверхности стратиграфического несогласия. Например, разрабатываемые шахтой месторождения Шиханское и Рудничное, а также карьеры Иркутскан, Новобакальский. Таким образом, крутопадающие разломы являются рудоподводящей, а поверхность межформационного предзигальгинского несогласия — рудораспределяющей зоной (Яницкий, Сергеев, 1962; Крупенин, 1999, 2017).

Крупные сидеритовые залежи имеют пластообразную форму, размеры их достигают десятков

метров по мощности и сотен метров по простиранию, более мелкие тела гнездо- и штокообразные. Отдельные пластообразные залежи достигают длины 2–3 км, максимальная мощность их определяется мощностью рудовмещающей карбонатной пачки и может достигать 80 м (Шиханское месторождение, березовская пачка, Иркутсканское месторождение, гаевская пачка). Все рудные тела имеют многочисленные признаки наложенного образования по осадочным карбонатным породам: границы сидеритовых тел пересекают элементы слоистости, строматолитовые текстуры. Сидериты пересекают залежи кристаллических магнетитов, развитых в шуйдинской пачке ($RF_1 bk_2^3$) и имеющих возраст около 1370 млн лет (Овчинникова и др., 2018). Наблюдаются останцы доломита внутри сидеритовых тел; имеются признаки доскладчатого рудообразования; сидериты выклиниваются около зон мраморизации на контактах с крупными долеритовыми дайками и силлами, реже наблюдается сидеритизация базитовых даек с сохранением офитовой структуры. Кроме того, обнаружены отдельные послерудные долеритовые дайки, пересекающие дорудные дайки и образующие в сидеритах экзоконтактовую зону тонковкрапленного магнетита мощностью до 1 м (Крупенин, 1999).

Сидеритовые залежи в известняках всегда окружены маломощной зоной анкеритов и широким конвертом Fe-доломитов, а внутри сидеритовых тел наблюдаются останцы доломита. Крупные сидеритовые залежи сложены мономинеральным сидероплезитом, содержащим более 30% FeO, в виде изоморфных примесей присутствует до 3–12% MgO, 1.5–2% MnO и до 1.5–2% CaO. На флангах крупных залежей и в мелких телах преобладают би- и полиминеральные руды: сидероплезиты с примесью доломит-анкерита и даже кальцита (Тимесков, 1963). Контактные анкериты, по данным рентгеноспектрального микроанализа, выполненного на большом материале в 10 разных точках наблюдения в западной и центральной частях Бакальского рудного поля, имеют вариации в средних концентрациях FeCO₃ 14.2 и 20.8 мас. % соответственно (Крупенин, 2017). При этом в составе контактовых сидероплезитов в этих же объектах не установлено выраженных различий, количество минала FeCO₃ варьирует в интервале 67.8–80.4 мас. %. Учитывая огромный масштаб гидротермального метасоматоза в районе Бакала, можно предположить, что минералообразование имело равновесный характер. Применение анкерит-сидеритового (Annovitz, Essene, 1987) и анкерит-брейнеритового (Мартынов, 1990) геотермометров для установления температурных ограничений метасоматоза показало, что температура образования сидероплезита не зависит от положения рудной залежи в стратиграфическом разрезе



Фиг. 3. Хондрит-нормированное распределение РЗЭ в чистых (1–3) и глинистых (4–6) карбонатных породах: 1 – известняк В-2 ($RF_1bk_2^1$, березовская пачка, г. Берёзовая); 2 – доломит А-2 ($RF_1bk_2^3$, шуйдинская пачка, карьер Иркутскан); 3 – сидерит Конт-1-1 ($RF_1bk_2^3$, шуйдинская пачка, карьер Иркутскан); 4 – известняк Х-12; 5 – доломит Х-10; 6 – сидерит Х-4 ($RF_1bk_2^5$, гаёвская пачка, карьер Иркутскан). Номера проб соответствуют таковым на фиг. 4.

бакальской свиты, но определяется положением в структуре Бакальского рудного поля. Расчетные температуры метасоматоза составляют в центральной части (карьеры Восточно-Буландихинский, Иркутскан) в среднем $250\text{--}270^\circ\text{C}$, в то время как в периферической западной части (Новобакальский карьер) не превышают $190\text{--}220^\circ\text{C}$ (Крупенин, 2017).

Содержание большинства микроэлементов в сидеритах находится на кларковом уровне. В рудах не наблюдается повышенных концентраций элементов-индикаторов, указывающих на связь с магматическими основными или кислыми породами (Ellmies et al., 1999). Повышенные содержания в сидеритах относительно вмещающих доломитов устанавливаются для Ва (средние значения соответственно 59 и 23 г/т), Rb (1.98 и 0.32); Cs (0.22 и 0.08), пониженные – для Sr (12 и 34, в известняках повышаются до 2000 г/т). Распределение РЗЭ в сидеритах отличается от вмещающих карбонатных пород. В хондрит-нормированных спектрах, чистых от терригенно-глинистой примеси вмещающих карбонатных пород, наблюдается постепенное падение концентраций от La к Lu (фиг. 3, кривые 1, 2), в то же время в сидеритах тренд меняется на противоположный с постепенным возрастанием концентраций от La к Lu (см. фиг. 3, кривая 3), что является подтверждением минералогического контроля, поскольку ионный радиус Fe^{2+} ближе к Lu, чем к La. Обеднение сидеритов легкими РЗЭ является благоприятным

фактором для накопления самария (некогерентного элемента) относительно неодима. В глинистых карбонатах (фиг. 3, кривые 4, 5) соблюдается та же тенденция уменьшения La/Yb в ряду известняк–доломит–сидерит, но в последних наблюдается субгоризонтальное распределение РЗЭ (фиг. 3, кривая 6).

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Опыт изучения рифейских сидеритов при проведении микронзондового анализа, Rb–Sr и U–Pb изотопных работ показал, что наиболее полная метасоматическая переработка проявлена в крупных телах в центральной части Бакальского рудного поля (Кузнецов и др., 2005; Крупенин, 2017). Поэтому для изучения Sm–Nd систематики были выбраны преимущественно рудные тела в центре рудного поля: в шуйдинской и гаёвской пачках в Иркутсканском карьере и в верхнебакальской пачке в Восточно-Буландихинском карьере. Изучены сидериты, доломиты в экзоконтактах и известняки (табл. 1).

На первом этапе полевые образцы, отобранные в стенках карьеров, были подвержены комплексному физико-химическому изучению для выявления наиболее чистых от терригенной примеси и максимально подверженных процессам сидеритизации разностей пород. Химический силикатный анализ (рентгено-флуоресцентный метод, спектрометр СРМ-35, табл. 2), рентгенофа-

Таблица 1. Минеральный состав карбонатных пород и руд по данным рентгеноструктурного анализа, мас. %

Образец	Пачка	Порода	Cal	Dol	Sd	Qtz	Chl	Ms	Pу
Новобакальский карьер									
У-7	RF ₁ bk ₂ ¹	Доломит	–	98	–	сл	–	сл	–
у-5*	RF ₁ bk ₂ ¹	Сидерит	–	сл	97	2	–	сл	сл
Иркусканский карьер									
А-2	RF ₁ bk ₂ ³	Доломит	–	100	сл	3	сл	–	–
К-1/13	RF ₁ bk ₂ ³	Доломит	–	100	–	–	–	–	–
К-1/5	RF ₁ bk ₂ ³	Доломит	–	1	99	–	–	–	–
х-12	RF ₁ bk ₂ ⁵	Известняк	90	7	–	2	сл	сл	–
х-10	RF ₁ bk ₂ ⁵	Доломит	–	92	–	3	сл	1	–
х-7*	RF ₁ bk ₂ ⁵	Сидерит	–	2	95	1	–	сл	2
х-5	RF ₁ bk ₂ ⁵	Сидерит	–	1	96	2	–	сл	1
х-4*	RF ₁ bk ₂ ⁵	Сидерит	–	–	98	сл	–	сл	–
х-3*	RF ₁ bk ₂ ⁵	Сидерит	–	–	98	сл	–	сл	–
Восточно-Буландихинский карьер									
453-1	RF ₁ bk ₂ ⁹	Сидерит	–	–	100	–	–	–	–
Bul-4	RF ₁ bk ₂ ⁹	Сидерит	–	5	95	–	–	–	–
17-S-2	RF ₁ bk ₂ ⁹	Сидерит	–	7	87	6	–	–	–
17-S-3	RF ₁ bk ₂ ⁹	Сидерит	–	2	94	4	–	–	–
17-S-4	RF ₁ bk ₂ ⁹	Сидерит	–	–	95	5	–	–	–
17-S-5	RF ₁ bk ₂ ⁹	Сидерит	–	–	95	5	–	–	сл
17-S-6	RF ₁ bk ₂ ⁹	Сидерит	–	–	88	5	5	сл	2
17-S-7	RF ₁ bk ₂ ⁹	Сидерит	–	–	95	5	–	–	–

Примечание. Cal – кальцит; Dol – доломит; Sd – сидерит; Qtz – кварц; Chl – хлорит; Ms – мусковит; Pу – пирит; пачки ма-лобакальской подсвиты: RF₁bk₂¹ – берёзовская; RF₁bk₂³ – шуйдинская; RF₁bk₂⁵ – гаёвская; RF₁bk₂⁹ – верхнебакальская.

зовый анализ (дифрактометр XRD-7000, Shimadzu), изучение состава более 40 микроэлементов, в том числе РЗЭ (ICP-MS Elan-9000, Perkin Elmer) были выполнены в ЦКП “Геоаналитик”, Екатеринбург) по стандартным методикам. Часть химических анализов получена рентгено-флуоресцентным методом в Техническом университете Берлина, ФРГ.

Селективное растворение карбонатной составляющей образца для изотопных исследований проводили согласно (Кузнецов и др., 2005; Овчинникова и др., 2018) в 1 N HCl без нагрева-

ния. Изотопный состав Nd в образцах измеряли на масс-спектрометре Neptune Plus методом MC-ICP-MS (ЦКП “Геоаналитик”). Изотопный состав Sr в сидеритах месторождения Иркутскан измерялся на масс-спектрометре Finnigan MAT 261 (ИГГД РАН, Санкт-Петербург), а в остальных образцах – на Triton Plus (ЦКП “Геоаналитик”). Неопределенность измерения отношения ¹⁴⁷Sm/¹⁴⁴Nd составила 0.4%, ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd – 0.01%, ⁸⁷Rb/⁸⁶Sr – 0.5%, ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr – 0.002% (2σ). Среднее значение в стандартном образце Merck (Nd₂O₃) в период работы составило 0.51172 ± 0.00003 (2σ, n = 3), для

Таблица 2. Химический состав карбонатных пород и руд по данным РФА

Образец	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ ^{tot}	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	CO ₂	H ₂ O+	Сумма
Новобакальский карьер													
У-7*	3.11	0.04	1.51	8.18	0.58	14.71	28.32	<0.1	0.45	0.01	44.3		101.1
у-5*	4.82	0.03	1.38	36.51	1.02	16.28	0.78	<0.1	0.36	0.03	40.73		101.9
Иркутский карьер													
А-2*	6.24	0.05	1.21	1.68	0.07	16.85	27.1	<0.01	0.66	0.11	43.56		97.5
Х-12*	3.14	0.03	0.92	0.56	0.04	0.65	50.78	<0.1	0.25	0.03	43.34	0.29	100.0
Х-10*	5.61	0.03	0.95	4.46	0.32	16.80	27.59	<0.1	0.31	0.01	44.92	0.33	101.3
Х-7*	2.94	0.03	0.95	45.20	2.87	9.51	0.73	<0.1	0.34	0.02	40.34	0.30	103.2
Х-5*	4.04	0.04	1.16	45.42	2.82	9.55	0.55	<0.1	0.42	0.01	39.28	0.37	103.7
Х-4*	3.52	0.03	0.89	46.46	2.75	8.38	0.82	<0.1	0.32	0.02	39.39	0.31	102.9
Х-3*	3.40	0.03	1.04	45.56	2.58	9.30	0.58	<0.1	0.36	0.01	39.20	0.40	102.4
Восточно-Буландихинский карьер													
453-1	2.19	0.030	1.14	52.59	1.848	7.67	0.41	0.06	0.15	0.010	33.77		99.9
Bul-4	7.08	0.000	0.37	42.60	1.030	11.70	4.19	0.07	0.01	0.003	32.80		99.8
17-S-2	7.07	0.016	1.21	44.05	1.028	11.56	1.32	0.07	0.13	0.022	33.49		99.9
17-S-3	8.92	0.024	1.53	42.62	1.573	11.15	1.88	0.06	0.18	0.019	31.90		99.8
17-S-4	6.17	0.069	2.63	46.50	1.924	9.08	0.43	0.07	0.37	0.012	32.67		99.9
17-S-5	4.51	0.030	1.35	47.89	1.883	9.44	0.68	0.07	0.18	0.014	33.77		99.8
17-S-6	6.36	0.073	2.95	46.00	1.590	9.24	0.69	0.07	0.45	0.010	32.49		99.9
17-S-7	7.75	0.066	2.94	45.76	1.709	8.80	0.32	0.07	0.39	0.016	31.97		99.8

Примечание. * – анализы выполнены в Техническом университете Берлина, ФРГ.

NIST SRM 987 – 0.71026 ± 0.00002 (2σ , $n = 3$) в ЦКП “Геоаналитик” и 0.71025 ± 0.00001 (2σ , $n = 16$) в ИГГД РАН. Данные изучения Rb–Sr и Sm–Nd изотопных систематик приведены в табл. 3.

РЕЗУЛЬТАТЫ

В центральной части рудного поля изучены сидеритовые залежи в карьерах Иркутскан и Восточно-Буландихинский. Сидериты в северном борту карьера Иркутскан развиваются по известняковому строматолитовому биогерму в гаёвской пачке: картина метасоматической зональности карбонатов со строматолитовой текстурой прекрасно видна в северном борту (фиг. 4а). Все карбонатные породы содержат примесь (2–10%) кварца, гидрослюда и хлорита, для изучения Sr–Nd изотопной систематики были отобраны наиболее чистые от терригенной примеси разности пород (табл. 1–3, пробы серии Х-...). В стратиграфически ниже расположенной шуйдинской пачке в этом карьере сидериты образуют пластообразные тела во вмещающих мелкослоистых доломитах, которые здесь практически лишены терригенной примеси (пробы К-1/13 и К-1/5), однако вверх по разрезу количество терригенной примеси в доломитах возрастает (проба А-2) и сидеритовые руды выклиниваются.

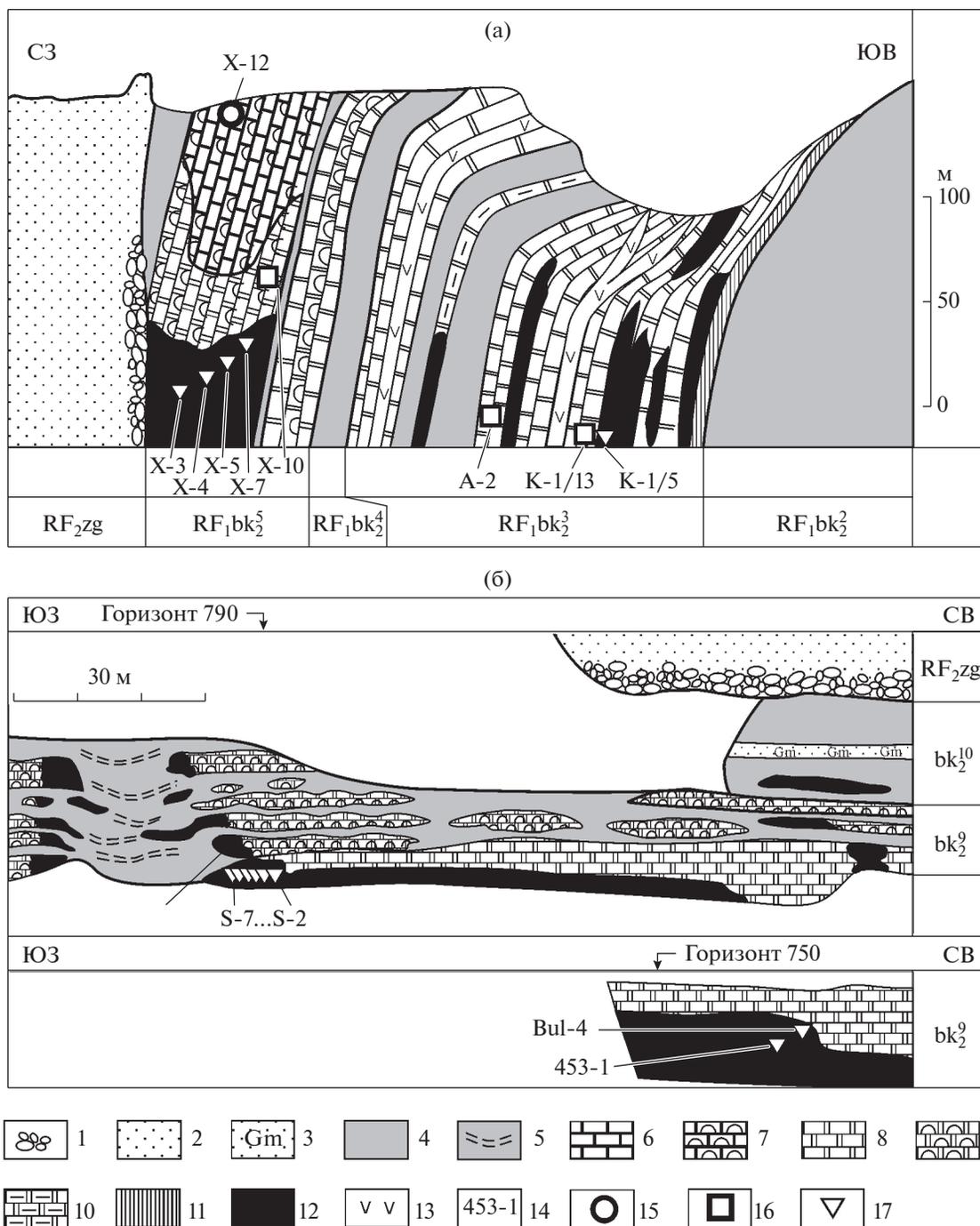
В Восточно-Буландихинском карьере (фиг. 4б) пробы сидерита с массивной текстурой 453-1 и Bul-4 отобраны в мощной рудной залежи на горизонте 750. На горизонте 790 взяты 6 образцов сидеритов с мелкослоистой текстурой (пробы с 17-S-2 по 17-S-7) из одного стратиграфического слоя на расстоянии от 1 до 9 м от секущего метасоматического контакта с мелкослоистыми доломитами. Осадочные известняки в этом стратиграфическом горизонте не известны. Сидериты этого слоя содержат 3–6% кварца и незначительную примесь гидрослюда, хлорита, иногда пирита (до 2%). Вблизи контакта на расстоянии до 1.5 м от него сидериты содержат примесь доломита, количество которого уменьшается вглубь залежи от 7 до 2%. Далее от эндоконтакта залежь представлена мономинеральным сидероплезитом с устойчивым составом: содержание FeO 41.4–43.7%, MgO 8.8–9.4%, MnO 1.6–1.9% и CaO 0.28–0.69% (табл. 2).

Для сравнения из западной части рудного поля (Новобакальский карьер) в березовской пачке, в основании малообакальской подсвиты, были взяты достаточно чистые от терригенно-глинистой примеси образцы сидерита (проба у-5) и околорудного доломита (у-7). Породы имеют прожилково-линзовидную текстуру, обусловленную развитием вторичных прожилков желто-кремового

Таблица 3. Rb—Sr и Sm—Nd изотопная характеристика карбонатной фракции в карбонатных породах Бакальских месторождений

Образец	Порода	Rb, мкг/г	Sr, мкг/г	$^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ изм ¹	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ перв ²	Nd, мкг/г	Sm, мкг/г	$^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	$\epsilon_{\text{Nd}}\text{T}^2$
Y-7	Д	2.42	40.25	0.1747	0.73123	0.72873	1.57	0.37	0.14322	0.511940	-6.8
y-5*	С	0.40	1.92	0.6074	0.74420	0.73551	0.98	0.53	0.32867	0.512673	-16.2
Новобакальский карьер											
x-12	И	1.16	199.5	0.0169	0.71528	0.71493	2.02	0.36	0.10636	0.511321	-9.5
A-2	Д	0.65	37.16	0.0509	0.72941	0.72868	4.24	0.84	0.11969	0.511636	-9.7
x-10	Д	1.11	19.39	0.1666	0.74194	0.73956	2.83	0.71	0.15092	0.511396	-18.4
K-1/13	Д	2.48	36.27	0.1981	0.70841	0.70558	0.20	0.05	0.14724	0.511757	-10.9
x-4*	С	0.11	2.99	0.1884	0.73482	0.73213	1.85	0.67	0.22036	0.512108	-13.4
K-1/5	С	0.18	39.41	0.0131	0.73067	0.73048	0.61	0.36	0.35493	0.512965	-13.9
x-7*	С	0.66	2.77	0.2044	0.73626	0.73334	2.86	0.96	0.20199	0.511792	-17.2
x-5	С	1.46	2.14	0.2383	0.73846	0.73505	1.98	0.64	0.19584	0.511835	-15.6
x-3*	С	0.14	2.08	0.1029	0.73495	0.73348	2.40	0.89	0.22471	0.511923	-17.6
Восточно-Буландинский карьер											
453-1	С	0.222	3.19	0.2017	0.71773	0.71485	0.60	0.26	0.26308	0.512539	-10.5
Bul-4	С	0.063	6.08	0.0301	0.73283	0.73240	0.23	0.13	0.34185	0.512768	-16.1
17-S-2	С	0.529	15.05	0.1019	0.72935	0.72789	0.61	0.40	0.40155	0.513217	-15.0
17-S-3	С	0.645	4.18	0.4465	0.72250	0.71611	0.71	0.30	0.25291	0.512360	-12.6
17-S-4	С	0.247	3.20	0.2238	0.73340	0.73020	0.71	0.29	0.24974	0.512260	-14.2
17-S-5	С	0.439	3.72	0.3422	0.72556	0.72067	1.48	0.44	0.17971	0.511792	-14.4
17-S-6	С	0.443	3.20	0.4014	0.73267	0.72693	1.13	0.50	0.26633	0.512312	-15.3
17-S-7	С	0.126	2.63	0.1385	0.71904	0.71706	0.40	0.22	0.33088	0.512724	-15.5

Примечание. ¹ — измеренное, ² — первичное отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ и значение $\epsilon_{\text{Nd}}\text{T}$ вычислены с учетом возраста 1000 млн лет. * — Rb—Sr данные получены в ИГГД РАН, остальные — в ЦКП "Геоаналитик"; И — известняк; Д — доломит; С — сидерит.



Фиг. 4. Схематические геологические профили: (а) – северо-восточный борт Центрального карьера рудника Иркутскан, (б) – северо-западный борт Восточно-Буландихинского карьера (по Кузнецов и др., 2005, с изменениями).

1–13 – типы пород: 1 – конгломераты, 2 – песчаники, 3 – песчаники с гематитом, 4 – низкоуглеродистые алевро-глинистые сланцы, 5 – зелено-серые глинистые сланцы в зоне карста, 6 – известняки, 7 – строматолитовые известняки, 8 – доломиты, 9 – строматолитовые доломиты, 10 – глинистые доломиты, 11 – магнезиты, 12 – сидериты, 13 – дайки диабазов, 14 – номера образцов; 15–17 – образцы: 15 – известняки, 16 – доломиты, 17 – сидериты.

Сокращения на рисунке: bk₂² – иркутская пачка, bk₂³ – шуйдинская пачка, bk₂⁴ – надшуйдинская пачка, bk₂⁵ – гаевская пачка, bk₂⁹ – верхнебакальская пачка, bk₂¹⁰ – буландихинская пачка, RF₂zg – среднерифейская зигальгинская свита.

цвета в сидерите и серо-белого в доломите. Как и в других карбонатных пачках, сидероплезиты здесь содержат незначительную примесь кварца, доломита, мусковита и пирита.

Все изученные сидериты имеют очень низкие содержания Sr (2–3 мкг/г) и Rb (0.2–1.46 мкг/г), что типично для Бакальского месторождения (Кузнецов и др., 2005). В контактовых зонах содержание стронция в сидеритах повышается (пробы К-1/5, 39.41 мкг/г и S-3, 15.05 мкг/г) и приближается к уровню доломитов. Измеренное отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в сидеритах главной рудной фазы заключено в пределах 0.7328–0.7385, но в сидеритах Восточно-Буландихинского карьера понижается до 0.7177–0.7334 (табл. 3). Измеренное отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в строматолитовом доломите равно 0.7084. Это отношение в глинистом известняке, доломитах и сидеритах вблизи глинистых пород повышается до 0.7153, 0.7294–0.7419 и 0.7442 соответственно (табл. 3). Осадочные известняки, с минимальным содержанием терригенной примеси, обнаружены только на восточной периферии рудного поля на г. Берёзовая в берёзовской пачке. Они имеют как самые высокие концентрации стронция (до 2000 мкг/г), так и низкие значения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (0.7046–0.7048), характерные для раннерифейского океана (Семихатов и др., 2009; Кузнецов и др., 2018).

Концентрации Sm и Nd в сидеритах заключены в пределах 0.13–0.96 и 0.23–2.86 мкг/г соответственно, в доломитах – 0.05–0.84 и 0.20–4.84 мкг/г, а в глинистом строматолитовом известняке – 0.36 и 2.02 мкг/г (табл. 3). В осадочных известняках бакальской свиты концентрации Sm и Nd еще ниже (на уровне 0.06 мкг/г) и не годятся для изотопных исследований. Отношение Sm/Nd в сидеритах значительно выше (0.30–0.66), чем в доломитах (0.20–0.25) и известняке (0.18), что связано с большими концентрациями самария и близостью его ионного радиуса к железу, по сравнению с неодимом (минералогический контроль). Sm–Nd характеристика рифейских осадочных известняков ($^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd} = 0.1297–0.1501$, $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.51157–0.51179$) подстилающей саткинской свиты (Крупенин и др., 2016) близка к известнякам и доломитам бакальской свиты, но отличается от сидеритов ($^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd} = 0.1797–0.4016$, $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.51179–0.51322$) (табл. 3).

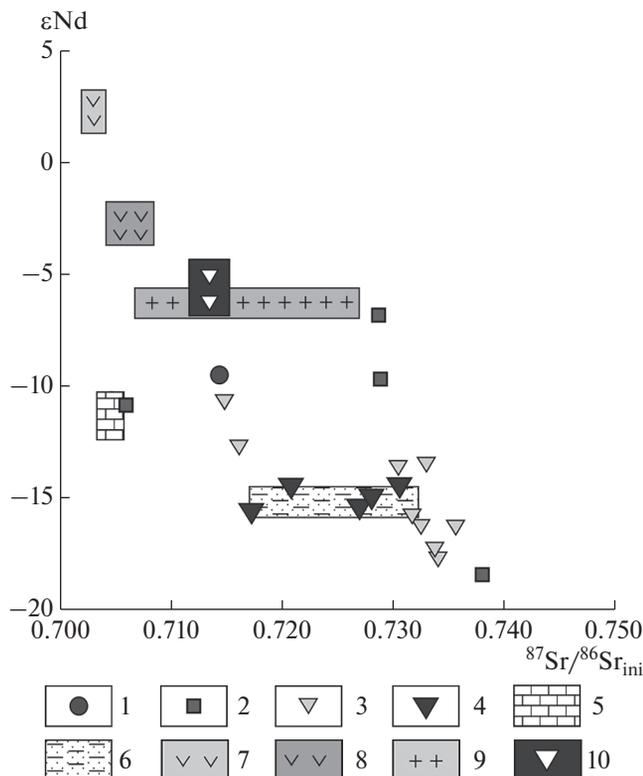
ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящее время Sm–Nd систематика сидеритов гидротермального генезиса не изучена. Единственная работа сделана на примере сидеритовых жил, вмещающих Ag-полиметаллическое оруденение месторождения Джебел Авам в позднепалеозойских глинисто-карбонатных породах Атласских гор (Castorina, Masi, 2008). Здесь гидротермальные

жилы сидериты содержат на порядок больше Sm и Nd по сравнению с бакальскими сидеритами. Значения $\epsilon_{\text{Nd}}(T)$ в жильных сидеритах были вычислены на вероятный возраст оруденения 280 млн лет назад и составили -5.7 ± 0.8 . Эти значения оказались промежуточными между величинами $\epsilon_{\text{Nd}}(T)$ во вмещающих сланцах (–6...–11) и прорывающих гранитах (–1.5...–3.0). Это позволило авторам предположить гидротермальное постмагматическое происхождение рудного флюида, генетически связанного с коллизионными процессами в альпийскую эпоху складчатости. При этом изотопный состав Nd рудоносного флюида формировался при участии растворов из двух источников: вмещающих сланцев и прорывающих гранитов. Этот вывод дополнительно подкрепляется данными изотопного состава стронция, углерода и кислорода и присутствием интенсивной положительной аномалии Eu в сидеритах (Castorina, Masi, 2008).

Нами практически впервые изучена Sm–Nd систематика гидротермально-метасоматических сидеритов. Вариации отношения Sm/Nd, обнаруженные в сидеритах Бакальского месторождения, позволяют рассматривать их как потенциальный объект для датирования Sm–Nd методом. Корреляционная зависимость для всех образцов сидерита в координатах $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}–^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ дает линию с возрастом 998 ± 130 млн лет (СКВО = 19). Широкий разброс точек объясняется включением в расчет образцов из контактовых зон и переработанных пострудными процессами. Для сидеритов центральных частей рудных тел в Иркутском карьере этот возраст составляет 987 ± 430 млн лет (СКВО = 18). Минимальное отклонение демонстрируют образцы сидероплезитов из профиля в рудном теле Восточно-Буландихинского карьера (пробы S-2, ..., S-7; см. фиг. 4б), которые не содержат примесь доломита и лежат в Sr–Nd изотопном поле бакальских глинистых сланцев (фиг. 5). Если из совокупности для расчета возраста исключить пробу S-3, имеющую повышенное содержание стронция (15.05 мкг/г), связанное с незавершенностью изотопно-геохимических преобразований в метасоматическом продукте, то получим более точный возраст 970 ± 40 млн лет, СКВО = 1.6 (фиг. 6). Указанные пробы имеют наиболее чистый состав без примеси доломита, остаточных концентраций кальция и стронция известнякового протолита. В этих пробах произошла полная переустановка Sm–Nd изотопной системы, и их возраст наиболее точно соответствует времени метасоматической перекристаллизации, ранее оцененной Pb–Pb методом в 1010 ± 100 млн лет (Кузнецов и др., 2005).

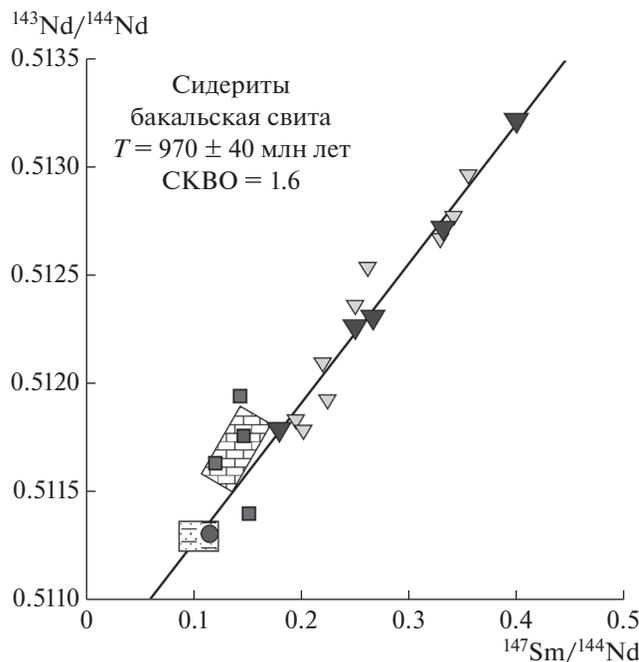
Таким образом, в Бакальских месторождениях две изотопные систематики дают близкие возрасты метасоматических железистых карбонатов, что зна-



Фиг. 5. Сравнение $\epsilon_{Nd}(T)$ и первичного отношения $^{87}Sr/^{86}Sr_{ini}$ в карбонатных породах Бакальского рудного поля с рифейскими осадочным известняками и глинистыми сланцами. 1 – известняк, 2 – доломиты, 3 – сидериты, 4 – сидериты центральной части рудного тела в Восточно-Буландихинском карьере, 5 – осадочные известняки нижнего рифея, саткинская свита Южного Урала (Крупенин и др., 2016), 6 – глинистые сланцы бакальской свиты (Горохов и др., 1982; Маслов и др., 2003), 7 – габбро Бердяушского массива (Ларин, 2011), 8 – габбро Кусинско-Копанской интрузии (Холоднов и др., 2010), 9 – граниты-рапакиви Бердяушского массива (Ларин, 2011), 10 – жильные сидериты Атласских гор (Castorina, Masi, 2008).

чительно верифицирует возрастной рубеж формирования сидеритовых руд, близкий к 1000 млн лет назад.

Определение возраста метасоматических сидеритов с помощью Sm–Nd систематики не является рутинным методом. Нам известен только один удачный случай такого применения для определения возраста метасоматических сидеритов крупнейшего в Западной Европе месторождения Эрцберг. Это скопление сидеритовых руд с общими запасами до 400 млн т приурочено к палеозойской вулканогенно-осадочной толще, структурно расположенной в Граувакковой зоне Восточных Альп (Штирия, Австрия), и разрабатывается уже более 1300 лет (Redlich, 1916; Обручев, 1935). Рудные тела крупнокристаллического сидерита сложной формы мощностью до 200 м метасоматически замещают тонкозернистые де-



Фиг. 6. Sm–Nd-изотопные данные для карбонатных пород Бакальского рудного поля. Sm–Nd возраст вычислен по 5 образцам сидеритов без примеси доломита из центральной части сидеритовой залежи в Восточно-Буландихинском карьере.

вонские известняки с образованием маломощной контактовой зоны анкерита и сохранением осадочных текстур во всех разновидностях карбонатных пород и руд. Широкого конверта железистых доломитов вокруг сидеритовых залежей, как мы наблюдаем на Бакале, здесь нет. Возраст сидеритов составил 208 ± 22 млн лет (СКВО = 4.6) и приурочен к дивергентной фазе в начале альпийского цикла тектогенеза (Prochaska, 2016). К сожалению, в этой публикации автор не привел исходные Sm–Nd изотопные данные, кроме графика с Sm–Nd изохроной.

Рассчитанное нами для Бакальского рудного поля с учетом оценки возраста сидеритового метасоматоза 1000 млн лет значение $\epsilon_{Nd}(T)$ в сидеритах центральных частей рудных пачек варьирует от -13.4 до -17.6 , а в сидеритах периферийных зон – от -10.5 до -12.6 . Значение $\epsilon_{Nd}(T)$ в большинстве доломитов и известняке существенно выше – от -6.8 до -10.9 , а в одном доломите вблизи глинистой пачки – резко понижается до -18.4 (см. фиг. 5). Значения $\epsilon_{Nd}(1430)$ для вмещающих глинистых сланцев бакальской свиты составляют -8 (Маслов и др., 2003). Значение $\epsilon_{Nd}(T)$ для глинистых сланцев бакальской свиты в пересчете на возраст 1000 млн лет составляет -13.6 , что весьма близко для соответствующего значения $\epsilon_{Nd}(1000)$ для сидеритов. Низкие значения ϵ_{Nd} характерны для пород, возникших при перера-

ботке или ассимиляции более древних коровых образований с отношением Sm/Nd ниже, чем в первоначальном хондритовом резервуаре (Фор, 1989). С большой вероятностью можно предположить, что изотопный состав неодима рудоносных флюидов формировался в результате интенсивного взаимодействия захороненных растворов с глинистыми породами рифейского осадочного бассейна. Данные Sm–Nd систематики отражают коровую природу железоносного флюида, из которого были образованы бакальские сидериты.

На графике $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{\text{перв}} - \epsilon_{\text{Nd}}(\text{T})$ положение сидеритов значительно отличается от поля рифтогенных габбро-гранитных интрузий среднего рифея, развитых в районе Бакальских месторождений (см. фиг. 5). Даже по сравнению с вмещающими рифейскими морскими известняками (0.7046–0.7048 и –10.7...–12.3) сидериты существенно обогащены коровым Sr и Nd. В то же время сидериты располагаются в поле глинистых сланцев бакальской свиты (значения $\epsilon_{\text{Nd}}(\text{T})$ пересчитаны на 1000 млн лет), что согласуется с геохимической моделью формирования рудоносного флюида в результате взаимодействия катагенетических растворов с алевроито-глинистыми породами в рифейском осадочном бассейне (Анфимов, 1997; Крупенин, 1999; Кузнецов и др., 2005; Крупенин, 2017).

Представления о геологической модели формирования такого крупного скопления сидероплезитов в карбонатных породах бакальской свиты обусловлены благоприятным сочетанием ряда факторов: литогенетического, геотектонического и структурного.

Литогенетический фактор: захороненные рассолы явились основой для формирования высокомагнезиальных флюидов, которые при миграции в катагенезе способствовали как доломитизации известняков, так и формированию метасоматических магнетитовых залежей в специфических рифтогенных условиях нагрева карбонатных толщ (Крупенин, Кольцов, 2017). В процессе взаимодействия агрессивных хлоридных рассолов с глинистыми породами в термодинамических условиях глубинного катагенеза происходит обмен магния на железо (Ellis, 1968; Drever, 1971; Мейнард, 1985). Длительное взаимодействие рассолов с терригенно-глинистыми породами в катагенетическом породном бассейне приводит к смене их состава на железисто-магнезиальный. В результате возможно образование метасоматических Fe-магнетитов и брейнеритов (Крупенин, Кольцов, 2017; Крупенин и др., 2019).

По данным Б.Д. Ярдли и Р.Дж. Боднера (Yardley, Bodnar, 2014, фиг. 2.11), соотношение металл/хлорид изменяется на 5 порядков между низко- и высокотемпературными гидротермами (60–400°C). Другими словами, количество моби-

лизованного рассолами Fe^{2+} в восстановительных условиях недр резко возрастает при повышении температуры рассольного флюида. Это важно в случае формирования рассолов в глубоких горизонтах надрифтовой впадины. В высокотемпературной глубинной части породного бассейна формируется магнезиально-железистый хлоридный рассол. При тектонической активизации происходит его миграция и разгрузка в более холодные бортовые части бывшего рифта. При внедрении рассольного флюида в карбонатные породы железо сбрасывается в условиях падения растворимости, и таким образом обеспечивается режим максимального благоприятствования прохождению Fe-метасоматоза с формированием сидероплезита.

Химический состав флюидных включений в сидеритах Бакала, соответствующий крепким эвапоритовым рассолам, был подтвержден специальными исследованиями методом ионной хроматографии (Bottrell et al., 1988) по высоким содержаниям не только хлора и натрия, но и брома, который накапливается в растворе только в условиях эвапоритового сгущения морской воды (Prochaska, Krupenin, 2013). При дальнейшей эволюции состава рассолов концентрации брома сохраняются, являясь устойчивым трассером генетической природы флюидов (McCaffrey et al., 1987; Kesler et al., 1996; Leach et al., 2010). В ходе миграции подобные рассолы обладают высоким потенциалом к выщелачиванию металлов (в частности железа) из глинистых пород (Savard et al., 1998; Chaudhuri, Clauer, 1993; Kharaka, Thordsen, 1992). Взаимодействие флюидов с песчано-глинистыми породами приводит к увеличению доли радиогенного стронция и редкоземельных элементов в растворах (Горохов и др., 1982, 2007, 2019). Как правило, эпигенетические доломиты в рифейском разрезе Южного Урала имеют более высокое отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, чем вмещающие известняки (Кузнецов и др., 2008, Семихатов и др., 2009; Kuznetsov et al., 2017). Это отношение в метасоматических магнетитах, железистых магнетитах и сидеритах становится еще выше (Frimell, 1988; Cortecchi, Frizzo, 1993; Кузнецов и др., 2007; Крупенин, Кузнецов, 2009). К примеру, на Саткинских месторождениях осадочные известняки, вмещающие доломиты и магнетиты, имеют среднее отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ на уровне соответственно 0.7046, 0.7076 и 0.7137. Аналогичные характеристики для вмещающих известняков, доломитов и железистых магнетитов Исмакаевского месторождения составляют 0.7057, 0.7163 и 0.7180 (Крупенин, Кузнецов, 2009). Отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в бакальских доломитах и сидеритах достигает еще более высоких значений, в среднем соответственно 0.7277 и 0.7336 (табл. 3).

По мнению ряда исследователей, эволюция магнезиальных рассолов в Mg–Fe-носные флюиды явилась причиной формирования железистых кар-

бонатом после магнезиальных на месторождениях в палеозойских терригенно-карбонатных толщах Центральной Европы (Frimmel, 1988; Radvanec et al., 2004; Prochaska, 2016). Приведенные В. Прохаской (Prochaska, 2016) геохимические доказательства однозначно указывают на происхождение растворов сидеритового месторождения Эрцберг из погружившихся в палеозойские толщи рассолов эвапоритовых бассейнов триаса на этапе рифтогенного растяжения. Гидротермальные флюиды формировались при взаимодействии агрессивных рассолов с вулканогенно-терригенными вмещающими породами в редокс-условиях катагенеза – низкотемпературного метаморфизма (Prochaska, 2016).

Похожие условия, вероятно, были при формировании Fe–Mg метасоматических карбонатов в рифейских толщах Южного Урала. На примере того же Бакальского рудного поля мы видим, что низкожелезистые магнезиты в шуйдинской пачке бакальской свиты сформировались в связи с машакским рифтогенезом в начале среднего рифея, в то время как сидериты – значительно позже, в позднем рифее (Крупенин, 1999; Овчинникова и др., 2018). Другим примером является Исмакеевское месторождение железистых магнезитов (FeO до 5%), образующее залежь общей мощностью до 400 м в отложениях раннего рифея, однако по Sm–Nd данным время формирования магнезитов приходилось на конец среднего рифея, около 1250 млн лет (Крупенин и др., 2016). Кроме того, в 10 км южнее Исмакеево в той же толще известняков обнаружена залежь брейнеритов (FeO до 20.5%) (Крупенин и др., 2019).

Геотектонический фактор формирования сидеритовых руд определяется положением рудного поля в надрифтовой впадине, а именно, в западном борту машакского рифта, где на гренвильском этапе тектоно-термальной активизации могла происходить разгрузка железозносных растворов из глубокопогруженных участков рифтогенного бассейна (надрифтовой впадины). Временной рубеж 1000 млн лет является пограничным для геологического развития восточной окраины Балтики. В этот момент произошла инверсия и смена тектонического режима. Развитие интракратонного осадочного бассейна (надрифтовой впадины) после этого рубежа сменилось на формирование крупного перикратонного бассейна, занявшего широкую область севера и востока (в современных координатах) континента Балтика (Маслов, 1997). В осадочной толще между авзянской свитой среднего рифея и зильмердакской свитой позднего рифея наблюдается длительный перерыв в осадконакоплении вплоть до более 250 млн лет (Маслов и др., 2018; Kuznetsov et al., 2017).

К моменту рудообразования отложения бакальской свиты были погружены под отложения среднего рифея на глубины не более 2.5–3 км. Соответственно, под влиянием геотермического градиента вмещающие породы были нагреты до 120–150°C. В то же время, распределение редкоземельных элементов в рудах и сидерит-анкеритовая термометрия маркируют температуры рудоотложения 250–260°C в центральных частях рудного поля и 180–220°C в периферических зонах (Крупенин, 2017). Относительно высокие температуры гидротермального процесса указывают на то, что Бакальское рудное поле стало на границе среднего и позднего рифея областью разгрузки внутриформационных флюидов, поступавших из более глубоких и, соответственно, более нагретых частей палеогидрогеологического бассейна. Область формирования флюидов располагалась в отложениях нижнего рифея, предположительно, восточнее рудного поля в Машакской рифтогенной зоне, где мощность перекрывающих средне-рифейских отложений резко возрастала при активном вулканогенно-осадочном накоплении (машакская свита) и достигала 6–7 км.

Исследования в нефтегазоносных бассейнах показывают, что разгрузка катагенетических флюидов происходит на этапах тектонической активизации, когда накопившиеся в пределах мощных глинистых толщ газо-водные растворы, возникшие при гидрослюдизации смектитов и обуславливающие аномально высокие пластовые давления, прорываются в верхние горизонты осадочной коры. Эти растворы, смешиваясь с инфильтрационными водами, отдают растворенные в них газы и металлы на этапе падения температуры и давления (Лебедев, 1992). Как предполагается нами, разгрузка гидротермальных Mg–Fe-обогащенных флюидов произошла на регрессивном этапе развития среднерифейского осадочного бассейна, когда под действием восходящих движений в конце авзянского времени (предзильмердакский перерыв в осадконакоплении) сформировалась серия разломов, которые способствовали миграции элизионных флюидов из глубоких частей бассейна в зоны пониженных давлений на его периферии.

Структурный фактор определяет условия формирования залежей с уникальными запасами сидеритовых руд. Это стало возможно благодаря фокусированию флюидного потока в зоне приподнятого, наклоненного и частично размытого в предзигальгинское время (начальный период формирования Машакского грабена) тектонического блока, сложенного породами бакальской свиты. Поднимающиеся растворы задерживались под толщей вышележащих кварцитовидных песчаников зигальгинской свиты, которые к этому времени (конец среднего рифея) были уже заметно уплотнены и имели ничтожную проницаемость (Крупенин, 1999), а также были относительно устой-

чивы и к хрупким деформациям. Гидротермальные железо-магнезиальные хлоридные растворы с пониженным рН производили метасоматическое замещение в карбонатных породах бакальской свиты в зоне примыкания вдоль относительно проницаемой поверхности межформационного несогласия и формировали зональность сидерит–анкерит–доломит.

Образование крупнейшего в мире скопления гидротермально-метасоматических сидеритовых руд на рубеже 1000 млн лет в рифейских отложениях Южного Урала явилось крупным событием в череде формирования других месторождений этого временного отрезка, приходящегося на границу среднего и позднего рифея. Большинство месторождений приурочено к западному борту машакского грабена и локализовано в отложениях раннего и среднего рифея. Можно выделить два этапа минерагенической активности в это время: 1250–1200 и 1000 млн лет.

С первым этапом связано формирование барит-полиметаллических месторождений и проявлений SEDEX-типа в отложениях авзянской свиты, завершающей разрез среднего рифея, флюоритов и железистых магнезитов. Оценка Sm–Nd возраста Fe-магнезитов Исмакаевского месторождения в отложениях раннего рифея составляет 1250 ± 130 млн лет, несмотря на слишком большую ошибку, связанную с неполной когенетичностью магнезитовых образцов, явно тяготеет к этому же этапу (Крупенин и др., 2016). Кроме того, в данном районе к тем же раннерифейским карбонатным отложениям приурочены жильные и гидротермально-метасоматические флюориты Суранского месторождения с возрастом 1230 млн лет (Sm–Nd и Rb–Sr методы) (Крупенин и др., 2012). Детальное изучение последовательности образования генераций флюорита и их геохимических особенностей указывает, что фтор был извлечен из кислых магматических пород Машакского грабена при взаимодействии с катагенетическими рассолами. Это подтверждается как рассольной природой флюидных включений, так и высокими концентрациями P3Э и отрицательной Eu-аномалией в главных генерациях флюорита. В авзянской свите среднего рифея широко проявлена барит-полиметаллическая минерализация (Кужинское и Верхне-Аршинское месторождения и ряд рудопроявлений), формирующая стратифицированные сульфидные руды. Изотопный состав серы сульфидов предполагает первично осадочное рудонакопление в результате циклической сульфатредукции при разгрузке металлоносных термальных эксгаляций во впадинах морского дна ($\delta^{34}\text{S} + 21\text{--}26\text{‰}$) (Крупенин, 2004).

Со вторым этапом, около 1000 млн лет назад, связано формирование сидеритов Бакальского рудного поля. Вероятно, на этом же этапе образовались

залежи метасоматических анкеритов в авзянской свите.

Важно отметить, что в вышележащих отложениях верхнего рифея, несмотря на широкое развитие мощных карбонатных и терригенных толщ (могущих быть как коллекторами, так и источником катагенных флюидов), не наблюдается ни одного месторождения магнезитов и сидеритов. Этот факт подчеркивает важность рубежа среднего и позднего рифея для формирования минерагенического облика региона.

ВЫВОДЫ

1. Выполнено первое изучение Sr–Nd изотопной систематики гидротермально-метасоматических сидеритов на примере Бакальских месторождений – крупнейшего скопления этого типа железных руд в мире.

2. Источник гидротермального флюида, из которого образовались метасоматические сидериты Бакальских месторождений, доказываемый как данными по изотопному составу стронция, указывающими на взаимодействие железосодержащих флюидов с терригенно-глинистыми породами осадочного рифейского бассейна, так и данными Nd-систематики, подтверждающими коровую природу флюида.

3. Модель формирования докембрийских сидеритов на гренвилевском этапе тектоно-термальной активизации, а не во время машакского рифтогенного события в начале среднего рифея, впервые подтверждается основе Sm–Nd изотопных данных и уточняет первую оценку возраста оруденения Pb–Pb методом. Применение для прямого определения возраста сидеритов двух изотопных систем значительно верифицирует возраст сидеритовых руд Бакальской группы месторождений.

4. Выделенный возрастной рубеж около 1000 млн лет связан с тектонической перестройкой в регионе (восточная окраина Балтики) на границе среднего и верхнего рифея. Этот рубеж имел определяющее значение для формирования ряда стратиформных и гидротермально-метасоматических месторождений на Южном Урале. Именно в это время был сформирован минерагенический облик региона, дальнейшие тектонические перестройки только усложнили строение рудных структур.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность ЦКП Геоаналитик ИГГ УрО РАН за выполнение аналитических работ.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследования проведены при финансовой поддержке госзадания ИГГ УрО РАН № 0393-2016-0022 “Геобиосферные процессы и их отражение в изотопно-геохимических характеристиках осадочных и вулканогенно-осадочных образований” и частично темы FMUW-2021-0003.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Анфимов Л.В., Бусыгин Б.Д., Крупенин М.Т.* Закономерности распределения железа в породах рифейской сидеритовой формации Бакал (Южный Урал) // Литология и полез. ископаемые. 1984. № 4. С. 136–143.
- Анфимов Л.В.* Литогенез в рифейских осадочных толщах Башкирского мегантиклинория (Ю. Урал). Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 1997. 290 с.
- Борщевский Ю.А., Борисова С.Л., Лазур О.Г. и др.* Изотопный состав углерода и кислорода Бакальских и Саткинских месторождений // Карбонатное осадконакопление и проблема эвапоритов в докембрии. Ростов-на-Дону: Изд-во Рост. Ун-та, 1978. С. 98–100.
- Варлаков А.С.* Метаморфизм в связи с диабазами в районе Бакальского рудного поля. М.: Недра, 1967. 141 с.
- Горохов И.М., Варшавская Э.С., Кутявин Э.П., Мельников Н.Н.* Влияние слабого метаморфизма на Rb–Sr системы в осадочных и вулканогенных породах // Литология и полез. ископаемые. 1982. № 5. С. 81–90.
- Горохов И.М., Мельников Н.Н., Кузнецов А.Б., Константинова Г.В., Турченко Т.Л.* Sm–Nd систематика тонкозернистых фракций нижнекембрийских “синих глин” Северной Эстонии // Литология и полезные ископаемые. 2007. № 5. С. 536–551.
- Горохов И.М., Зайцева Т.С., Кузнецов А.Б., Овчинникова Г.В., Аракелянц М.М., Ковач В.П., Константинова Г.В., Турченко Т.Л., Васильева И.М.* Изотопная систематика и возраст аутигенных минералов в аргиллитах инзерской свиты Южного Урала // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2019. Т. 27. № 2. С. 3–30.
- Гражданкин Д.В., Марусин В.В., Меерт Дж., Крупенин М.Т., Маслов А.В.* Котлинский горизонт на Южном Урале // Докл. АН. 2011. Т. 440. № 2. С. 201–206.
- Давыденко Ю.А.* Угловые стратиграфические несогласия как фактор локализации эндогенного оруденения // Тр. Иркут. Горно-металлург. Ин-та. Благовещенск, 1956. Сер. Геол. Вып. 10. С. 33–39.
- Дружинин И.П.* Циклический тип строения железорудных отложений Бакала (Южный Урал) // Докл. АН СССР. 1971. Т. 196. № 6. С. 1410–1413.
- Дунаев В.А.* Закономерности размещения сидеритов в Бакальском районе (Юж. Урал) // Литология и полез. ископаемые. 1983. № 4. С. 129–133.
- Заварицкий А.Н.* К вопросу о происхождении железных руд Бакала. М.: Изд-во АН СССР, 1939. 40 с.
- Зайцева Т.С., Кузнецов А.Б., Горожанин В.М., Горохов И.М., Ивановская Т.А., Константинова Г.В.* Основание венда на Южном Урале: Rb–Sr возраст глауконитов бакеевской свиты // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2019. Т. 27. № 5. С. 82–96.
- Краснобаев А.А., Козлов В.И., Пучков В.Н., Бушарина С.В., Сергеева Н.Д., Падерин И.П.* Цирконовая геохронология машакских вулканитов и проблема возраста границы нижний-средний рифей (Южный Урал). Стратиграфия. Геол. корреляция. 2013. Т. 21. № 5. С. 1–18.
- Крупенин М.Т.* Условия формирования сидеритонесущей бакальской свиты нижнего рифея (Южный Урал). Екатеринбург: УрО РАН, 1999. 256 с.
- Крупенин М.Т.* Минерагеническое и геодинамическое значение среднерифейского времени на западном склоне Южного Урала // ДАН. 2004. Т. 399. № 4. С. 503–505.
- Крупенин М.Т.* Температурные ограничения метасоматоза Бакальских сидеритовых месторождений по геохимическим данным // Вестник Пермского Университета. Геология. 2017. Т. 16. № 2. С. 167–178.
- Крупенин М.Т., Кольцов А.Б.* Геологическое строение, состав и физико-химическая модель формирования месторождений кристаллического магнетита Южного Урала // Геология руд. месторождений. 2017. Т. 59. № 1. С. 17–40.
- Крупенин М.Т., Кузнецов А.Б.* Sr-изотопная характеристика магнетитов и вмещающих карбонатных пород, нижний рифей, Южно-Уральская провинция // Литосфера. 2009. № 5. С. 56–71.
- Крупенин М.Т., Кузнецов А.Б., Константинова Г.В.* Сравнительная Sr–Nd систематика и распределение РЗЭ в типовых магнетитовых месторождениях нижнего рифея Южно-Уральской провинции // Литосфера. 2016. № 5. С. 58–80.
- Крупенин М.Т., Прохаска В., Ронкин Ю.Л.* Стадийность образования флюоритов месторождения Суран (Башкирский мегантиклинорий) по данным изучения лантаноидов, флюидных включений и Sr–Nd систематики // Литосфера. 2012. № 5. С. 126–144.
- Крупенин М.Т., Мичурин С.В., Шарипова А.А., Гараева А.А., Замятин Д.А., Гуляева Т.Я.* Условия формирования Fe–Mg метасоматических карбонатов в нижнерифейских терригенно-карбонатных отложениях Южного Урала // Литология и полез. ископаемые. 2019. № 3. С. 262–277.
- Кузнецов А.Б., Овчинникова Г.В., Горохов И.М., Каурова О.К., Крупенин М.Т., Маслов А.В.* Sr-изотопная характеристика и Pb–Pb возраст известняков бакальской свиты (типовой разрез нижнего рифея, Южный Урал) // ДАН. 2003. Т. 391. № 6. С. 794–798.
- Кузнецов А.Б., Крупенин М.Т., Овчинникова Г.В., Горохов И.М., Маслов А.В., Каурова О.К., Эльмис Р.* Формирование и преобразование карбонатных пород и сидеритовых руд бакальской свиты нижнего рифея (Южный Урал): Sr-изотопная характеристика и Pb–Pb возраст // Литология и полез. ископаемые. 2005. № 3. С. 227–249.
- Кузнецов А.Б., Крупенин М.Т., Горохов И.М., Маслов А.В., Константинова Г.В., Кутявин Э.П.* Изотопный состав Sr в нижнерифейских карбонатных породах магнетит-содержащей саткинской свиты, Южный Урал // ДАН. 2007. Т. 414. № 2. С. 233–238.
- Кузнецов А.Б., Овчинникова Г.В., Семихатов М.А., Горохов И.М., Каурова О.К., Крупенин М.Т., Васильева И.М., Гороховский Б.М., Маслов А.В.* Sr-изотопная характеристика и Pb–Pb возраст карбонатных пород саткинской свиты, нижнерифейская бурзянская серия Юж-

- ного Урала // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2008. Т. 16. № 2. С. 16–34.
- Кузнецов А.Б., Семихатов М.А., Горохов И.М. Стронциевая изотопная хемостратиграфия: основы метода и его современное состояние // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2018. Т. 26. № 4. С. 3–23.
- Ларин А.М. Граниты рапакиви и ассоциирующие породы. СПб.: Наука, 2011. 402 с.
- Лебедев Б.А. Геохимия эпигенетических процессов в осадочных бассейнах. Л.: Недра, 1992. 239 с.
- Малахов А.Е. Основные вопросы геологии Бакала // Вопросы развития Бакальской рудной базы. Свердловск: УФАН СССР, 1957. С. 93–112.
- Мартынов К.В. Экспериментальное изучение распределения Mg и Fe между твердыми растворами анкерита и брейнерита в системе $MgCO_3-CaCO_3-FeCO_3$ при 250–450°C и термодинамические свойства анкерита // Геохимия. 1990. № 12. С. 1688–1695.
- Маслов А.В. Осадочные ассоциации рифея стратотипической местности (эволюция взглядов на условия формирования, литофациальная зональность): Екатеринбург: УрО РАН, 1997. 220 с.
- Маслов А.В., Крупенин М.Т., Гареев Э.З., Анфимов Л.В. Рифей западного склона Южного Урала (классические разрезы, седименто- и литогенез, минералогия, геологические памятники природы). Т. 1. Екатеринбург: УрО РАН, 2001. 351 с.
- Маслов А.В., Ронкин Ю.Л., Крупенин М.Т., Гареев Э.З., Лепихина О.П. Источники сноса рифейских бассейнов седиментации области сочленения Русской платформы и Южного Урала: синтез петрографических, петро- и геохимических данных // ДАН. 2003. Т. 389. № 2. С. 219–222.
- Маслов А.В., Ерохин Е.В., Гердес А., Ронкин Ю.Л., Иванов К.С. Первые результаты U–Pb LA-ICP-MS-изотопного датирования обломочных цирконов из аркозовых песчаников бирьянской подсвиты зильмердакской свиты верхнего рифея (Южный Урал) // ДАН. 2018. Т. 482. № 5. С. 558–561.
- Мейнард Дж. Геохимия осадочных рудных месторождений. М.: Мир, 1985. 360 с.
- Наливкин Д.В. Об условиях образования древних немых толщ западного склона Южного Урала. Изд-во ВГРО, 1931. Вып. 70. С. 1100–1103.
- Обручев В.А. Рудные месторождения. 2-е изд., испр. и значит. доп. Ленинград; Москва: ОНТИ. Глав. ред. геол.-развед. и геодезич. лит.-ры, 1935 (Л.: тип. им. Евг. Соколовой).
- Овчинникова Г.В., Кузнецов А.Б., Васильева И.М., Горохов И.М., Крупенин М.Т., Гороховский Б.М., Маслов А.В. Pb–Pb возраст и Sr-изотопная характеристика средне-рифейских фосфоритовых конкреций: зигаино-комаровская свита Южного Урала // ДАН. 2013. Т. 451. № 4. С. 430–434.
- Овчинникова Г.В., Кузнецов А.Б., Крупенин М.Т., Васильева И.М., Каурова О.К. Pb–Pb возраст рифейских магнетитов Бакальского рудного поля // ДАН. 2018. Т. 481. № 5. С. 529–533.
- Парначев В.П., Ротарь А.Ф., Ротарь З.М. Среднерифейская вулканогенно-осадочная ассоциация Башкирского антиклинария. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1986. 103 с.
- Пучков В.Н. Геология Урала и Приуралья (актуальные вопросы стратиграфии, тектоники, геодинамики и металлогении). Уфа: ДизайнПолиграфСервис, 2010. 280 с.
- Пучков В.Н., Сергеева Н.Д., Краснобаев А.А., Стратиграфическая схема стратотипа рифея Южного Урала // Геология. Известия отделения наук о Земле и природных ресурсов АН РБ. 2017. № 23. С. 3–26.
- Семихатов М.А., Кузнецов А.Б., Маслов А.В., Горохов И.М., Овчинникова Г.В. Стратотип нижнего рифея – бурзянская серия Южного Урала: литостратиграфия, палеонтология, геохронология, Sr- и C- изотопные характеристики карбонатных пород // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2009. Т. 17. № 6. С. 17–45.
- Семихатов М.А., Кузнецов А.Б., Чумаков Н.М. Изотопный возраст границ общих стратиграфических подразделений верхнего протерозоя (рифей и венда) России: эволюция взглядов и современная оценка // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2015. Т. 23. № 6. С. 16–27.
- Стратотип рифея. Стратиграфия и геохронология. М.: Наука, 1982. 176 с.
- Тимесков В.А. Минералогия карбонатных руд и вмещающих их карбонатных пород Бакальского железорудного месторождения на Южном Урале. Казань: Изд-во Казан. Ун-та, 1963. 213 с.
- Холоднов В.В., Ферштатер Г.Б., Ронкин Ю.Л., Бородин Н.С., Прибавкин С.В., Лепихина О.П. Sm–Nd-, Rb–Sr-возраст габброидов, гранитоидов и титаномагнетитовых руд из расслоенных интрузий Кусинско-Компанского комплекса (Южный Урал) // ДАН. 2010. Т. 432. № 5. С. 650–654.
- Холодов В.Н., Бутузова Г.Ю. Сидеритообразование и эволюция осадочного железорудного процесса в истории Земли // Геология руд. месторождений. 2008. Т. 50. № 4. С. 338–361.
- Яницкий А.Л., Сергеев О.П. Бакальские железорудные месторождения и их генезис. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 112 с.
- Annovitz L.M. & Essene E.J. Phase equilibria in the system $CaCO_3-MgCO_3-FeCO_3$ // J. Petrol. 1987. V. 28. Part 2. P. 389–414.
- Bottrell S.H., Yardley B.W.D., Buckley F. A modified crush-leach method for the analysis of fluid inclusion electrolytes // Bull Mineral. 1988. V. 111. P. 279–290.
- Castorina F., Masi U. REE- and Nd-isotope evidence for the origin of siderite from the Jebel Awam deposit (Central Morocco) // Ore Geol. Rev. 2008. V. 24. P. 337–342.
- Chaudhuri S., Clauer N. Strontium isotopic compositions and potassium and rubidium contents of formation waters in sedimentary basins: Clues to the origin of the solutes // Geochim. Cosmochim. Acta. 1993. V. 57. № 3. P. 429–437.
- Cortecci G., Frizzo P. Origin of siderite deposits from the Lombardy Valleys, northern Italy: a carbon, oxygen and strontium isotope study // Chem. Geol. (Isot. Geosci. Section). 1993. V. 105. № 4. P. 293–303.
- Drever J.I. Magnesian–iron replacement in clay minerals in anoxic marine sediments // Science. 1971. V. 172. № 3990. P. 1334–1336.
- Ellis A.J. Natural hydrothermal systems and experimental hot water/rock interaction: reaction with NaCl solutions and trace metal extraction // Geochim. Cosmochim. Acta. 1968. V. 32. P. 1356–1363.

- Ellmies R., Voightlaender G., Germann K., Krupenin M.T., Moeller P.* Origin of giant stratabound deposits of magnesite and siderite in Riphean carbonate rocks of the Bashkir mega-anticline, Western Urals // *Geol. Rundsch.* 1999. 87. P. 589–602.
- Ernst R.E., Pease V., Puchkov V.N., Kozlov V.I., Sergeeva N.D., Hamilton M.* Geochemical characterization of precambrian magmatic suites of the southeastern margin of the East European craton, Southern Urals, Russia // *Геологический сборник. № 5. Уфа: ИГ УНЦ РАН, 2006. С. 119–161.*
- Frimmel H.* Strontium isotopic evidence for the origin of siderite, ankerite and magnesite mineralizations in the Eastern Alps // *Mineral. Deposita.* 1988. V. 23. № 2. P. 268–275.
- Kharaka Y.K., Thordsen J.J.* Stable isotope geochemistry and origin of waters in sedimentary basins // In: Chaudhuri S., Clauer N. (Eds.). *Isotopic Signatures and Sedimentary Records – Lecture Notes in Earth Sciences, 47.* Berlin: Springer-Verlag, 1992. P. 411–466.
- Kesler S.E., Martini A.M., Appold M.S., Walter L.M., Huston T.J., and Furman F.C.*, Na-Cl-Br-systematics of fluid inclusions from Mississippi Valley-Type deposits, Appalachian basin: constraints on solute origin and migration paths // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1996. V. 60. P. 225–233.
- Kuznetsov A.B., Bekker A., Ovchinnikova G.V., Gorokhov I.M., Vasilyeva I.M.* Unradiogenic strontium and moderate-amplitude carbon isotope variations in early Tonian seawater after the assembly of Rodinia and before the Bitter Springs Excursion // *Precambrian Res.* 2017. V. 298. P. 157–173.
- Leach D., Taylor R.D., Fey D.L., Diehl, S.F., Saltus R.W.* Deposit model for Mississippi valley-type lead-zinc ores. *Sci. Investig. Rep.*, 5070–A, U.S. Geological Survey, Reston, Virginia, 2010. 52 p.
- McCaffrey M.A., Lazar B., Holland H.D.* The evaporation path of seawater and the coprecipitation of Br⁻ and K⁺ with halite // *J. Sedim. Petrol.* 1987. V. 57. № 5. P. 928–937.
- Pohl W.* Comparative geology of magnesite deposits and occurrences. Magnesite – geology, mineralogy, geochemistry, formation of Mg-carbonates. Moeller P. (Ed.). Monograph series on mineral deposits 28, GebruderBorntraeger, Berlin–Stuttgart, 1989. 1–13.
- Prochaska W.* Genetic concepts on the formation of the Austrian magnesite and siderite mineralizations in the Eastern Alps of Austria // *Geologia Croatica.* 2016. 69/1. P. 31–38.
- Prochaska W., Krupenin M.T.* Evidence of inclusion fluid chemistry for the formation of magnesite and siderite deposits in the Southern Urals // *Mineral. Petrol.* 2013. V. 107(1). P. 53–65.
- Radvanec M., Grecula P., Zak K.* Siderite mineralization of the Gemericum superunit (Western Carpathians, Slovakia): review and a revised genetic model // *Ore Geol. Rev.* 2004. V. 24. № 3/4. P. 267–298.
- Redlich K.A.* Der steirische Erzberg. Bergbau Steiermarks. H. G. Leoben, 1916.
- Savard M.M., Sangster D.F., Burt M.D.* Isotope geochemistry of sideritized host rocks, Walton Ba deposit, Kennetcook sub-basin, Nova Scotia, Canada // *Econ. Geol.* 1998. V. 93. № 6. P. 834–844.
- Yardley W.D., Bodnar R.J.* Fluids in the Continental Crust // *Geochemical Perspectives.* 2014. V. 3 (1). P. 1–127.

УДК 553.251

ПОЛИГЕННАЯ (МАГМАТОГЕННО-ГИДРОТЕРМАЛЬНАЯ) СУЛЬФИДНО-ПЛАТИНОМЕТАЛЬНАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ ХУДОЛАЗОВСКОГО КОМПЛЕКСА, ЮЖНЫЙ УРАЛ

© 2021 г. И. Р. Рахимов^{a, *}, А. В. Вишнеvский^{b, c, **}, Д. Е. Савельев^{a, ***},
Д. Н. Салихов^{a, ****}, А. Г. Владимиров^{b, d, *****}

^aИнститут геологии УФИЦ РАН, ул. К. Маркса, 16/2, Уфа, 450077 Россия

^bИнститут геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН, пр. Акад. Коптюга, 3, Новосибирск, 630090 Россия

^cНовосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 1, Новосибирск, 630090 Россия

^dТомский государственный университет, пр. Ленина, 36, Томск, 634050 Россия

*e-mail: rigel92@mail.ru

**e-mail: vishnevsky@igm.nsc.ru

***e-mail: sav171@mail.ru

****e-mail: magm@ufaras.ru

*****e-mail: vladimir@igm.nsc.ru

Поступила в редакцию 31.07.2019 г.

После доработки 30.07.2020 г.

Принята к публикации 25.01.2021 г.

Впервые с позиции магматизма и последующего гидротермально-метасоматического изменения охарактеризованы сульфидные и платинометальные минеральные ассоциации пород рудоносных интрузий худолазовского комплекса. Выделено 4 типа ассоциаций: 1) *пентландит-халькопирит-пирротиновая* в форме каплевидных и интерстициальных вкраплений с включениями сперрилита, мончеита, майчнерита, меренскиита, фрудита; 2) сложные амбовидные вкрапления состава “*пирит ± пирротин-халькопирит-виоларит ± пентландит*” с включениями Sb-майчнерита, садберрита, боровскита; 3) новообразованные прожилковидные *пирит-халькопиритовые* вкрапления в интенсивно метасоматизированных породах; 4) повторно образованные идиоморфные *пиритовые* вкрапления в метасоматитах вдоль зон внедрения даек долеритов. Формирование этих сульфидно-платинометальных ассоциаций происходило в 3 стадии: 1) магматическую и позднемагматическую (*тип 1*), 2) гидротермальную – раннюю среднетемпературную и позднюю низкотемпературную (*тип 2, тип 3*), 3) повторную гидротермальную – низко-среднетемпературную (*тип 4*). Показано, что кристаллизация сульфидных минералов происходила в широком интервале температур (около 1000–200°C). Минералы элементов платиновой группы выделялись на позднемагматической стадии при остывании высоко фракционированного сульфидного или несмесимого халькогенидного расплава и при распаде сульфидных твердых растворов ($T \sim 650\text{--}300^\circ\text{C}$). На ранней гидротермальной стадии ($T \sim 300\text{--}250^\circ\text{C}$) пирротин замещался пиритом, пентландит – виоларитом, при этом значительная часть Ni и Co из первичных сульфидов наследовалась вторичными. Первичный халькопирит в основном замещался силикатами (хлоритом, амфиболом и др.). Предполагается, что сурьмянистые минералы Pd (в т.ч. высокосурьмянистый майчнерит с Sb до 0.46 ф.е.) могли кристаллизоваться из обогащенного Sb гидротермального флюида. Дополнительным источником сурьмы во флюиде могли служить вмещающие породы. На поздней гидротермальной стадии ($T < 200^\circ\text{C}$) произошло значительное растворение первичных сульфидных и платинометальных фаз с переотложением в верхних частях массивов и во вмещающих породах. Повторный гидротермальный процесс ($T \leq 200^\circ\text{C}$) был связан с внедрением даек улугуртауского комплекса и новым переотложением сульфидов вдоль зон воздействия флюидов.

Ключевые слова: худолазовский комплекс, базит-ультрабазитовый магматизм, сульфидный расплав, гидротермальный флюид, платинометальная минерализация, майчнерит

DOI: 10.31857/S0016777021040067

ВВЕДЕНИЕ

Худолазовский комплекс является одним из немногих известных на Урале расслоенных ком-

плексов с Cu–Ni-оруденением. Впервые он был выделен в 1946 г. Ф.П. Ковалевым (Салихов, Пшеничный, 1984). В 1960–1970 гг. комплекс был детально разбурен, в результате чего выявился

ряд рудопроявлений с промышленным содержанием Cu и Ni, но добыча не началась в связи с двумя основными причинами: глубоким залеганием рудных тел (от 30–100 до 700–1000 м) и их небольшими размерами при разрозненном нахождении. В разное время вопросами петрологии и рудогенеза худолазовского комплекса занимались Э.С. Бучковский, Д. Н. Салихов, А.А. Захарова (Бучковский и др., 1974ф¹; Захарова, 1982ф²; Салихов, Пшеничный, 1984), однако нерешенными оставались проблемы времени консолидации комплекса, закономерностей пространственного размещения интрузивных тел разного состава и генезиса руд. Последнее являлось предметом острых дискуссий, в результате чего устоялись два представления о происхождении сульфидных руд — ликвационно-магматическое и метаморфическое. В последние годы у авторов данной статьи, благодаря использованию современных аналитических методов и компьютерному моделированию (COMAGMAT), появились новые данные, которые помогут прояснить вопросы петрологии и оруденения худолазовского комплекса. Интерес к предпринятым исследованиям повышает открытие благороднометаллической минерализации худолазовского комплекса (Рахимов и др., 2018).

На сегодняшний день на основе многих данных считается общепринятым, что сульфидно-платинометалльные руды, приуроченные к дифференцированным базит-ультрабазитовым комплексам, формировались за счет эволюции несмесимой сульфидной жидкости (Naldrett, 2010). Но в последующем первичные руды часто подвергались постмагматической переработке, приводившей к переотложению рудных компонентов. Роли гидротермального изменения ликвационно-магматических сульфидных руд, как ведущего процесса постмагматического перераспределения Fe, S, Ni, Cu, ЭПГ и др. элементов, в последнее время отводится большое значение (Campos-Alvarez et al., 2012; Tuba et al., 2014; Duran et al., 2016; Smith et al., 2016; Holwell et al., 2017; Wu et al., 2018; и др.). Предпринимаются первые попытки количественной оценки масс-баланса вещества в ходе таких процессов (Holwell et al., 2017). Однако проблема мобилизации и переотложения ЭПГ при гидротермально-метасоматических процессах в целом является недостаточно изученной. В

частности, существуют разногласия в отношении геохимии ЭПГ и халькофильных элементов-минерализаторов при гидротермально-метасоматических процессах, отсутствуют сведения о коэффициентах распределения между сульфидами и гидротермальным флюидом, не всегда выявляется форма переотложения платинометаллических минералов (МПГ) и ряд других проблем.

Цель данной работы — охарактеризовать сульфидно-платинометалльные ассоциации рудоносных интрузий худолазовского комплекса и на основе эволюции их морфологии, минерального и химического состава провести качественную оценку влияния гидротермально-метасоматических процессов на распределение сульфидных и Pt–Pd-минералов в интрузиях.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Лабораторная коллекция образцов пород (400 шт.) худолазовского комплекса включала пробы из обнаженных участков массивов и керна скважин 1960–1970-х гг. Изучено около 300 шлифов и аншлифов пород и руд на оптическом микроскопе Carl Zeiss Axioskop 40 A. Электронно-микроскопические исследования рудной минерализации проведены на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega 3 LMN в Центре коллективного пользования многоэлементных и изотопных исследований Института геологии и минералогии СО РАН (ЦКП МИИ СО РАН) в г. Новосибирск.

Микроэлементный состав пород определялся методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на квадрупольном масс-спектрометре ELAN 9000 Perkin Elmer в ЦКП “Геоаналитик” Института геологии и геохимии УрО РАН (аналитик Д.В. Киселева, ИГГ УрО РАН, г. Екатеринбург). Разложение образцов пород, в зависимости от их состава, проводили путем кислотного вскрытия как в открытой, так и в закрытой системах. Для измерений использовали аргон чистоты 99.998%. Перед началом работы осуществляли оптимизацию операционных параметров оборудования для достижения максимальной чувствительности ионов M^+ и минимизации сигналов от M^{2+} , MO^+ и фона в области $m/z = 220$. Типичные операционные условия масс-спектрометра ELAN 9000 при мультиэлементном анализе проб следующие: мощность радиочастотного генератора — 1300 Вт, материал конусов интерфейса — платина или никель. Для построения градуировочных зависимостей применяли мультиэлементные стандартные растворы.

Определение состава силикатных и сульфидных минералов выполнялось при помощи сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega 3 LMN (аналитик М.В. Хлестов) и микрорентгено-

¹ Бучковский Э.С., Перминов Г.М., Крестинин Б.А., Каравачев И.Н., Петров Ю.Н. Оценка никеленосности основных интрузий Худолазовского комплекса // Отчет по объекту “Худолазовская синклиналь. Поиски масштаба 1 : 50000 сульфидных медно-никелевых руд” в 8 т. Уфа: ГосГеолФонд, 1974. Т. 1. 240 с.

² Захарова А.А. Петрология и металлогения раннекаменноугольной габбро-плагиогранитной формации на восточном склоне Ю. Урала (худолазовский комплекс) // Научный отчет по теме “Условия формирования и метаморфизм магматогенных комплексов Южного Урала” в 3 т. Уфа: ИГ БФ АН СССР, 1982. Т. 1. 429 с.

спектральных анализаторов JEOL JXA-8230 (аналитик Е.Н. Нигматулина) в ЦКП МИИ СО РАН и САМЕСА SX100 (аналитик Д.А. Замятин) в ЦКП “Геоаналитик” ИГГ УрО РАН. В режиме энерго-дисперсионного спектроскопического анализа (ЭДС) использовалась приставка Oxford Instruments X-MAX 50 mm с напряжением 20 кВ, силой тока 15 нА, вакуумом 0.05 Па и диаметром пучка 2 мкм, пределы допускаемой относительной погрешности измерений $\pm 3\%$. Для расчетов использовалось программное обеспечение INCA Energy. Для калибровки использовался чистый кобальт. В режиме волнового дисперсионного спектрометра градуирование осуществлялось по внутренним стандартам минералов, ускоряющее напряжение 15–20 кВ, ток 30 нА, диаметр пучка 2 мкм. В качестве стандартных образцов использовались синтетические и природные соединения: апатит (F, Ca, P), F-Flog (K, F), 359-1 (K), галит (Cl), альбит (Na, Al), диопсид (Si, Ca), O-145 (Si, O), родонит (Mn), Ch-1 (Mg), Fe₂O₃ (Fe), TiO₂ (Ti), V₂O₅ (V), Cr₂O₃ (Cr), MgAl₂O₄ (Mg, Al), 79/62 (Mn, Zn), REE1 (Y), пирит (S, Fe), халькопирит (Cu), FeNiCo (Ni, Co), сфалерит (Zn), арсенопирит (As), алтаит (Pb, Te), Sb₂S₃ (Sb), Bi₂S₃ (Bi), ZnSe (Se), CdS (Cd). Содержание кислорода определялось из предположения о стехиометричности состава матрицы.

Изотопный состав серы был получен с помощью газового масс-спектрометра Finnigan MAT Delta V Advantage с двойным напуском в ЦКП МИИ СО РАН (аналитики В.Н. Реутский, М.Н. Колбасова, О.П. Изох). Для контроля использовались лабораторные стандарты: IAEA-S-1 (сульфид серебра с $\delta^{34}\text{S} = -0.3$), IAEA-S-2 (сульфид серебра с $\delta^{34}\text{S} = +22.7$), IAEA-S-3 (сульфид серебра с $\delta^{34}\text{S} = -32.3$) и NBS-123 (сфалерит с $\delta^{34}\text{S} = +17.44$). Воспроизводимость значений $\delta^{34}\text{S}$ не хуже 0.2‰ (2σ). Величины $\delta^{34}\text{S}$ приведены относительно стандарта CDT.

Объемные доли сульфидных минералов в породах рассчитывались по соотношениям площадей их зерен в программе ArcMap (ArcGIS Desktop, версия 10.2.2) на основе схематических карт, составленных по фотографиям шлифов и аншлифов, сделанным на видеомикроскопе AndonStar ADSM302.

ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ И ПЕТРОГРАФИЯ ПОРОД КОМПЛЕКСА

Худолазовский дифференцированный комплекс представлен многочисленными мелкими интрузиями, распространенными в центральной части Южного Урала. Большая их часть сконцентрирована в одноименной мульде (фиг. 1а). Интрузии сложены породами ряда роговообманковый перидотит – оливин-роговообманковое

габбро – габбродиорит – диорит. Морфологически они представлены тремя типами массивов: 1) штоками относительно однородного строения, 2) расслоенными и 3) однородными хонолитами.

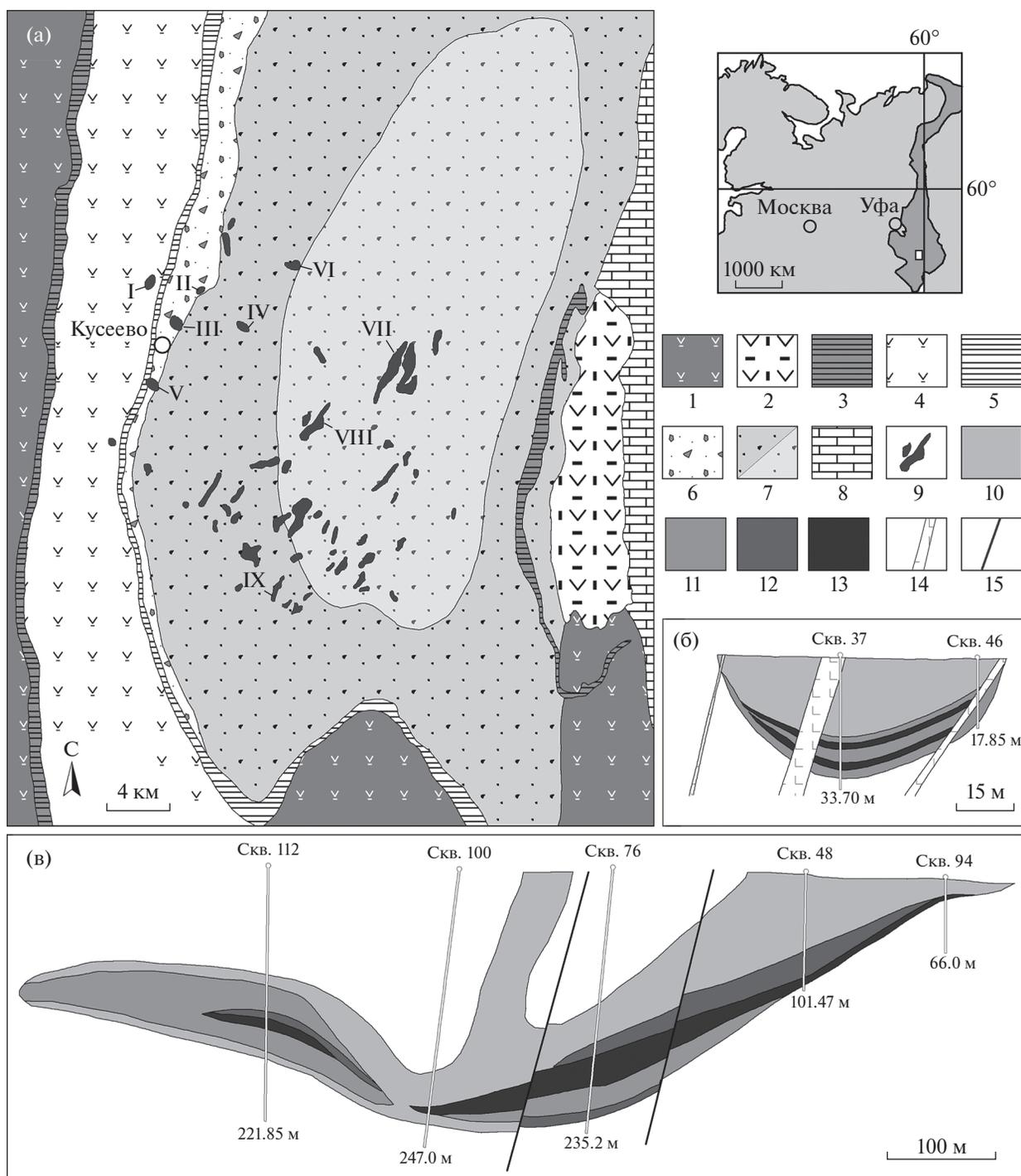
Штоки располагаются на западном крыле Худолазовской мульды. Они имеют небольшие размеры (до 150 м в плане и так же по мощности) и сложены наиболее богатыми оливином разновидностями пород комплекса – шристеймитами (роговообманковые перидотиты с пойкилитовой структурой) и оливин-роговообманковыми габбро. В донных частях этих мелких массивов сконцентрированы залежи сульфидных руд. В верхних частях тел отмечается редкая сульфидная вкрапленность (<0.5 об. %).

Хонолиты дифференцированного строения занимают осевую зону мульды, образуя наиболее крупные интрузии худолазовского комплекса (до 3.5 км в длину, до 1 км и более по мощности). Они имеют субмеридиональное простирание и сложены среднезернистыми офитовыми породами дифференцированного ряда: троктолиты – оливин-роговообманковые габбро – роговообманковые габбро. Сульфидная вкрапленность распространена неравномерно, но концентрируется обычно в приподожвенных более высокомагнезиальных породах с образованием прожилково-вкрапленных руд. Иногда рудные залежи располагаются в эндоконтактовой зоне лежащего бока массива, где формируются маломощные, но наиболее богатые Cu–Ni-руды (Бучковский и др., 1974ф).

Хонолиты однородного строения представляют собой самостоятельные тела габбродиоритов и диоритов – крайних членов дифференцированного ряда пород худолазовского комплекса. Роговообманково-плагиоклазовые породы с переменным количеством пироксена содержат рассеянную сульфидную вкрапленность.

Породы всех изученных массивов претерпели гидротермально-метасоматические изменения, выраженные крайне неравномерно по объему и степени интенсивности даже в пределах небольших тел. Гидротермальный метасоматоз проявлен в виде разветвленной сети жильных агрегатов (штокверков), состоящих из минералов зеленосланцевой фации (хлорита, актинолита, эпидота, альбита, кварца и др.). Между этими жилами мощностью от 1 до 30 мм могут сохраняться первичные по структуре и минеральному составу участки пород. Сульфидная вкрапленность, локализованная в гидротермально-метасоматических жилах и в мало измененных участках, резко отличается по морфологии и минералого-геохимическим особенностям. Многие сульфидные зерна в метасоматизированных породах по краям замещены вторичными силикатами и магнетитом (фиг. 2).

Все 18 известных проявлений Cu–Ni-сульфидных руд худолазовского комплекса приурочены



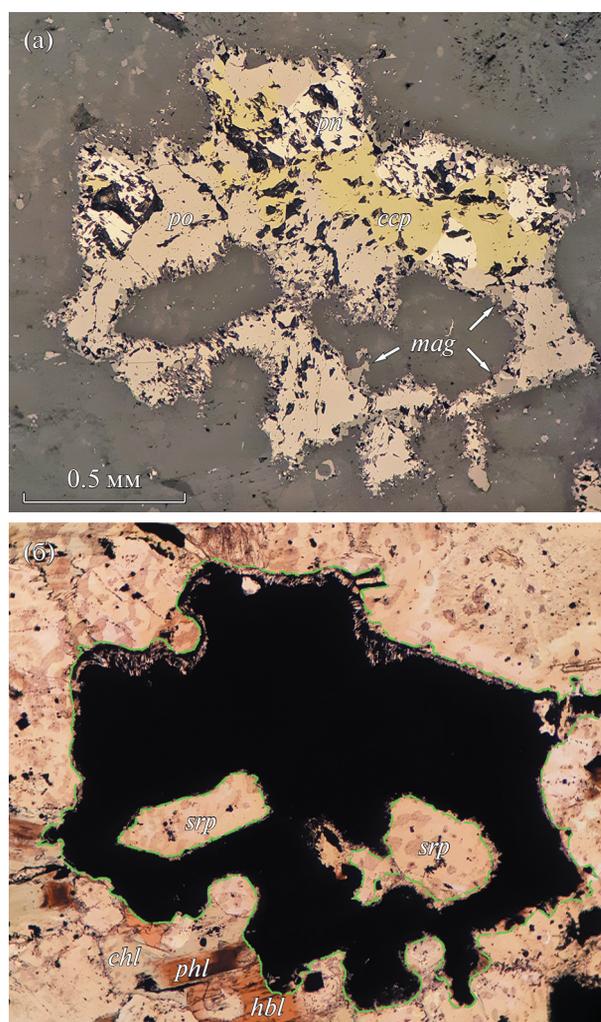
Фиг. 1. Геологическая карта Худолазовской мульды Южного Урала (а) и геологические разрезы массивов “Малютка” (б) и “Северный Бускун” (в) по (Бучковский и др., 1974ф) с изменениями: 1 – вулканогенные толщи ирендыкской свиты (D_2ef_1); 2 – вулканогенные толщи карамалыташской свиты (D_2ef_2); 3 – кремнистые отложения ярлыкаповской свиты (D_2ef_2); 4 – вулканогенно-осадочные толщи улутауской свиты ($D_{2-3zv-f}$); 5 – кремнистые отложения мукасовской свиты (D_3f), 6 – вулканогенно-осадочные образования бягодинской свиты (D_3f-fm); 7 – флишиодные отложения нижней подсвиты (D_3fm_{1-2})/верхней подсвиты ($D_3fm_2-C_{1t_1}$) зилаирской свиты; 8 – вулcano-терригенно-карбонатные отложения березовской свиты (C_{1t-v}); 9 – интрузии худолазовского комплекса (C_{1v-s}); 10 – мезократовые габброиды с редкой сульфидной вкрапленностью; 11 – меланократовые габбро с редкой сульфидной вкрапленностью; 12 – убогие руды ($Ni < 0.3\%$); 13 – рядовые руды ($Ni 0.3-1\%$); 14 – дайки роговообманковых долеритов; 15 – разломы. Римскими цифрами обозначены наиболее изученные рудоносные массивы: I – Ташлы-Тау, II – Малютка, III – Кушеево-1, IV – Кушеево-2, V – Кушеево-3, VI – Сунар-Узяк, VII – Западный Карасаз, VIII – Северный Бускун, IX – Туркменево.

ны к интрузивным телам ультрамафит-мафитового состава (Салихов, Пшеничный, 1984). В телах однородного строения руды залегают в донной части (фиг. 1б), а в ритмично расслоенных интрузиях встречаются и на более высоких уровнях, где они приурочены к меланократовым (высокомагнезиальным) дифференциатам (фиг. 1в). Наиболее крупные рудопоявления: Северо-Бускунское, Западно-Карасазовское, Сунар-Узякское, Кусеево-3. Прожилково-вкрапленные руды образуют линзовидные тела мощностью до 26.3 м и размерами до 25–60 × 600 м (Северо-Бускунское рудопоявление). Размеры отдельных сульфидных срастаний в рудах обычно варьируют в пределах 0.1–2 см, редко более. Содержание сульфидов в наиболее густо вкрапленных рудах достигает 18 об. %, редко встречаются сплошные массивные руды. Концентрации полезных компонентов достигают: Ni – 1.4% (в среднем 0.45%), Cu – 2.3% (в среднем 0.37%) и Co – 0.2% (в среднем 0.02%). По данным Э.С. Бучковского с соавторами (1974ф) в сульфидных рудах содержится платина (до 0.2 г/т) и палладий (до 0.9 г/т). На Сунар-Узякском рудопоявлении до 1940-х гг. велась добыча меди из окисленных Cu–Ni-руд. Остальные рудопоявления никогда не разрабатывались.

МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ

Главными первичными минералами пород худолазовского комплекса являются оливин, роговая обманка и плагиоклаз. Оливин чаще всего представлен изометричными зернами размером до 1–3 мм, его содержание достигает 50 об. %. В шприсгеймитах оливин наиболее высокомагнезиальный (Fe_{90-86}), а в габброидах становится значительно более железистым (Fe_{85-55}). Роговая обманка встречается во всех без исключения разновидностях пород худолазовского комплекса и чаще всего представлена ксеноморфными ойокристаллами размером до 4–12 мм, а в пегматоидных разновидностях – до 80 мм. По составу она чаще всего отвечает титанистому магнезиогастингситу ($Mg\# = Mg/(Mg + Fe^{2+}) = 0.86-0.95$), в более кислых разновидностях пород ее магнезиальность снижается ($Mg\# = 0.66-0.69$). Объемная доля роговой обманки в породах варьирует в пределах 3–55%. Плагиоклаз (8–75 об. %) развит практически во всех типах пород. Он образует таблитчатые кристаллы размером до 1–4 мм в типичных габброидах и до 30–40 мм в пегматоидных разновидностях. Состав варьирует от An_{80-50} до An_{60-30} . Второстепенными минералами являются клинопироксен (до 5–7%) и флогопит (до 3–4%).

Рудные минералы пород худолазовского комплекса представлены, главным образом, сульфидами (пирротин, халькопирит, пентландит, пирит, виоларит), минералами группы шпинели (титано-



Фиг. 2. Пойкилитовый сульфидный вкрапленник с частичным замещением вдоль границ вторичными силикатами (а – отраженный свет, б – проходящий свет). Пунктиром выделена предполагаемая первичная форма агрегата.

Обозначения минералов: *csp* – халькопирит, *chl* – хлорит, *hbl* – роговая обманка, *phl* – флогопит, *mag* – магнетит, *pn* – пентландит, *po* – пирротин, *srp* – серпентин.

магнетит, магнетит, хромистая алюмошпинель) и ильменитом. Среди первичных сульфидных минералов наиболее распространен никелистый пирротин (74–86 об. %), далее – халькопирит (9–20%) и пентландит (0.5–6%). В существенно метасоматизированных породах ведущую роль играют пирит и халькопирит, но в таких породах общая объемная доля сульфидов невелика – обычно ниже 1–2%.

Главными вторичными минералами являются серпентин, хлорит, актинолит, эпидот, альбит, кальцит и кварц. Серпентин обычно образует псевдоморфозы по оливину, а хлорит, актинолит, эпидот и кварц – сложно построенные

агрегаты по плагиоклазу, пироксену и реже по роговой обманке. В верхних зонах некоторых массивов существенным распространением пользуются глинистые минералы, замещающие оливин и плагиоклаз.

Наиболее характерным акцессорным минералом является апатит, количество которого достигает 1–1.5 об. % (иногда и более). В изучаемых породах рудоносных массивов худолазовского комплекса были встречены как минимум две генерации апатита – позднемагматическая и раннегидротермальная (Рахимов, Холоднов, 2019). Магматогенный апатит ассоциирует с роговой обманкой, флогопитом, реже с клинопироксеном и представлен мелкими игольчатыми кристаллами (обычно 0.1–0.3 мм, реже – до 1 мм). Гидротермальный апатит ассоциирует с хлоритом, вторичным амфиболом, кварцем и характеризуется как мелко-, так и крупноигольчатыми выделениями (до 1.5 мм в длину) идиоморфного или субидиоморфного облика.

МИНЕРАЛЬНЫЕ АССОЦИАЦИИ

Типы сульфидно-платинометалльных ассоциаций

В результате детального изучения морфологических и минерально-геохимических особенностей сульфидных скоплений и связанных с ними минералов ЭПГ в породах рудоносных массивов худолазовского комплекса был разработан способ их классификации. Так, по генетическому принципу выделены 4 типа сульфидно-платинометалльных ассоциаций, отражающих сложную эволюцию рудообразующей системы на магматическом и гидротермально-метасоматическом этапах кристаллизации. Почти в каждом типе по морфологическому принципу и составу минеральных ассоциаций были выделены подтипы.

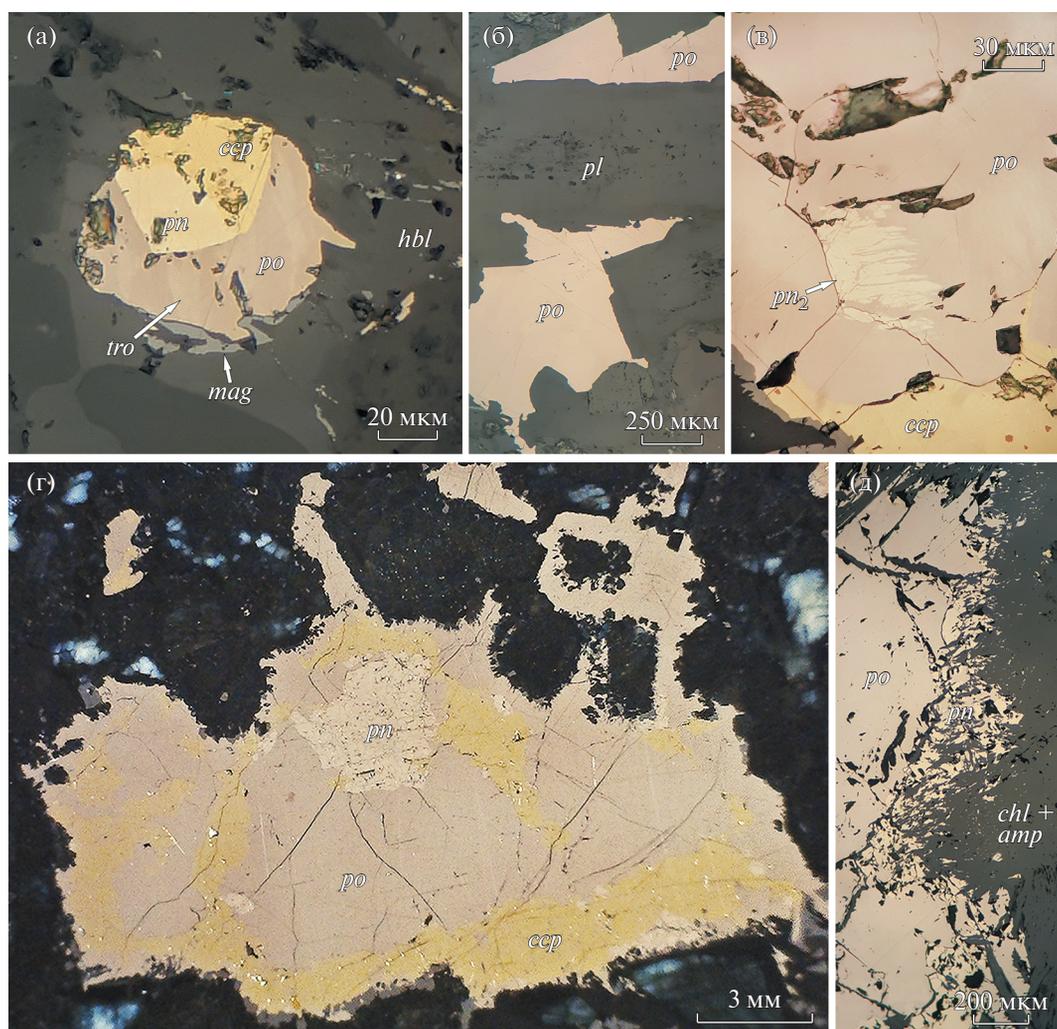
Тип 1. Ассоциации состава “пирротин–халькопирит–пентландит” ($po-csp-pn$) установлены в относительно мало измененных породах, в которых развито небольшое количество серпентина по краям зерен оливина, а также хлорита, актинолита и эпидота по краям зерен и по трещинам пироксена и плагиоклаза. В сульфидных ассоциациях в незначительном количестве присутствуют сфалерит, кубанит, аргентопентландит и галенит, а сами сростки всегда сопровождаются небольшими краевыми выделениями магнетита (фиг. 3а). Внутри сульфидных фаз обнаружены включения минералов платины и палладия субмикронного размера: сперрилит ($PtAs_2$), мончеит ($Pt(Te, Bi)_2$), фрудит ($PdBi_2$), майчнерит ($PdBiTe$), меренскиит ($PdTe_2$).

Подтип 1а ($po-csp-pn$) характеризуется каплевидной (округлой или эллипсоидальной) или часто неправильной амебовидной и угловатой (интерстициальной) морфологией сростков

(фиг. 3а, б), иногда с сетчатой текстурой. Как правило, эти сростки окружены неизменной силикатной матрицей. Размеры отдельных выделений варьируют от 30–50 мкм до 1–3 см. Вкрапления имеют четкие (без признаков замещения) границы с силикатной матрицей. В строении отдельных агрегатов часто наблюдается закономерность: уплощенные или вытянутые выделения халькопирита (csp_1) занимают верхние или краевые части зерен, пентландит (pn_1) в виде округлых или слегка вытянутых выделений обычно граничит с халькопиритом, а пирротин слагает основную часть – нижнюю зону глобул или центры сложных агрегатов. В отдельных агрегатах отмечается присутствие троилита в виде тонких извилистых ламелей в пирротине (фиг. 3а, 4в, 6г). Кроме того, нередко в пирротине встречаются пламевидные ламели позднего пентландита (pn_2) (фиг. 3в, 4г) и реже – пластинчатые ламели халькопирита (csp_2) (фиг. 7б, в), часто ориентированные в разных кристаллографических направлениях.

Подтип 1б ($po-csp-pn$) отличается от предыдущего морфологическими особенностями, несущими первые признаки вторичных изменений. У сульфидных выделений отмечаются сильно корродированные края (фиг. 2, 3г, д), связанные с частичным замещением сульфидов силикатами (серпентином, хлоритом, амфиболом) и вторичным магнетитом. Также в пирротине данного подтипа чаще встречаются ламели пентландита и халькопирита, а в сульфидах в целом – включения различных висмутотеллуридов. Сфалерит в сульфидных сростках образует мелкие неправильные выделения, иногда округлые, размером от 5 до 250 мкм, обычно в сростании с халькопиритом (фиг. 4а). Кубанит образует мелкие (до 20 мкм) округлые выделения в пирротине и встречается очень редко. Галенит представлен вытянутыми зернами до 30 мкм в длину, часто локализованными в краевых частях, либо на границах сульфидов (фиг. 4б). Помимо этого, в сульфидах установлены многочисленные мелкие включения редких теллуридов – гессита (Ag_2Te) и алтаита ($PbTe$), образующих зерна размером до 25 мкм (обычно 5–10 мкм). Они часто приурочены к ламелям в структурах распада сульфидных твердых растворов, а также к границам или к трещинам в сульфидах (фиг. 4в, г). Также изредка в виде хорошо ограниченных зерен встречаются аргентопентландит ($Ag(Fe, Ni)_8S_8$) (фиг. 4б), паркерит ($Ni_3(Bi, Pb)_2S_2$) и самородный висмут.

В пирротине выявлены незначительные примеси (табл. 1) Ni (в среднем 0.5 мас. %) и Co (~0.04%). Установлено отсутствие корреляции в содержаниях железа и никеля в пирротине (фиг. 5а). В отдельных агрегатах вместе с никелистым пирротинном иногда присутствует и пирротин с близнулевым содержанием никеля, вмещающий



Фиг. 3. Морфология сульфидов *1 типа ассоциаций* в неизмененных и мало измененных породах рудоносных массивов худозавского комплекса (отраженный свет): а – глобула халькопирит-пентландит-пирротинового состава в роговой обманке; б – интерстициальные угловатые вкрапленники пирротина; в – пламевидное выделение пентландита в пирротине; г – крупное *po-csp-pn* вкрапление с корродированными краями; д – характер границы сульфидного агрегата с частичным растворением пентландита и пирротина. Обозначения минералов: *amp* – амфибол, *pl* – плагиоклаз, *tro* – троилит, остальные см. в подписи к фиг. 2.

ламели пентландита. В троилите количество никеля варьирует от 0.0п до 0.4 мас. %. Различия в составах пирротина (а также других сульфидов) между *под-типами 1a* и *1b* не обнаружены.

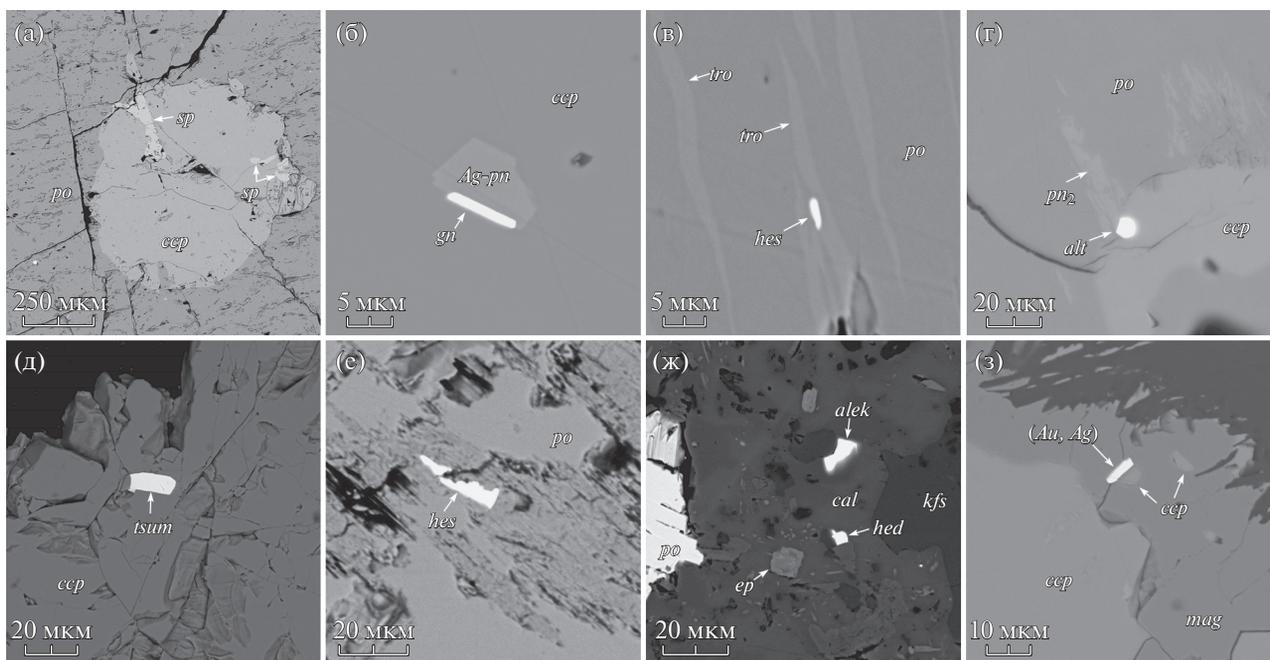
Пентландит (30.9–36.3 мас. % Ni) содержит умеренное количество Co (в среднем 1.2 мас. %), при этом корреляция между Ni и Co практически отсутствует (фиг. 5б). Пентландит из ламелей (*pn₂*) отличается от раннего пентландита (*pn₁*) пониженным содержанием Ni (20.9–28.3 мас. %) и низким уровнем примесей Co (~0.3 мас. %). Содержания Ni и Co в нем характеризуются положительной корреляцией (фиг. 5б).

В халькопирите регистрируются постоянные примеси As (60–290 г/т) и Co (40–360 г/т). Отличия в составе халькопирита из ламелей (*csp₂*) от

халькопирита из ранних объемных выделений (*csp₁*) не наблюдаются. По результатам ЭДС-анализов выявляется лишь слабое обеднение позднего халькопирита железом.

Сфалерит содержит Fe (5.5–9.3 мас. %), примеси Cu (до 1.4%), Ni (до 1%), Co (до 0.1%), Cd (0.2–0.6%) и Se (до 0.05%). В галените выявлены варьирующие примеси (в мас. %): Cu (0.п–5.5), Fe (0.п–6.6), Zn (0.п–2.3), Se (0.0п–1.7).

Минералы ЭПГ образуют субмикронные включения в сульфидах, чаще всего – в халькопирите и пирротине. Сперрит – наиболее характерный минерал платины, образующий идиоморфные кристаллы размером до 5 мкм (фиг. 6а). Мончеит встречается несколько реже и также представлен хорошо ограниченными микрокристаллами (до 5 мкм). Фру-



Фиг. 4. Выделения минералов Zn, Ag, Pb, Bi, Te, Au в рудоносных породах худолазовского комплекса (BSE-изображения): а – сфалерит в сростании с халькопиритом; б – идиоморфный кристалл галенита на границе аргентопентландита и халькопирита; в – зерно гессита вдоль ламели троилита в пирротине; г – зерно алтаита на границе пентландита и халькопирита; д – кристалл цумоита в трещиноватом халькопирите; е – корродированный кристалл гессита в измененном пирротине; ж – зерна алексита и хедлейита во вторичной силикатной матрице; з – зерно самородного золота в трещине в магнетите.

Обозначения минералов: *Ag-pn* – аргентопентландит, *alek* – алексит, (*Au, Ag*) – самородное золото, *alt* – алтаит, *cal* – кальцит, *ep* – эпидот, *gn* – галенит, *hed* – хедлейит, *hes* – гессит, *kfs* – калишпат, *sp* – сфалерит, *остальные см.* в подписи к фиг. 3.

дит в виде субидиоморфных зерен до 11 мкм выявлен вдоль трещин на границе пирротина с магнетитом (фиг. 6в), а также вдоль ламелей троилита в пирротине (фиг. 6г). Майчнерит является самым распространенным МПГ и представлен обычно субидиоморфными кристаллами размером до 14 мкм. В 70% случаев он локализуется в халькопирите (фиг. 6б). В ассоциациях *I tina* майчнерит характеризуется несколько нестехиометрическим составом, содержит примеси Fe (до 2.3 мас. %), иногда Pt (до 3.2 мас. %), Cu (до 1.1 мас. %) и Ni (до 0.8 мас. %) (табл. 2).

Тип. 2. Ассоциации состава “пирит-пирротин-халькопирит-виоларит-пентландит” ($py \pm po - ser - vl \pm pn$) установлены в существенно метасоматизированных габброидах и шрисгеймитах, в которых оливин и пироксен практически нацело замещены серпентином и хлоритом соответственно. Плагиоклаз замещен альбитом, кварцем и сосюритовым агрегатом, а по роговой обманке фрагментарно развит вторичный амфибол – актинолит, тремолит. В сульфидных сростаниях в незначительном количестве присутствует сфалерит, очень редко – кубанит, кобальтин, галенит и миллерит. В сульфидах выявлены включения МПГ: Sb-майчнерит ($Pd(Bi, Sb)Te$), садбериит ($PdSb$),

боровскит (Pd_3SbTe_4), сперрилит. Формирование данной ассоциации происходило за счет метасоматических изменений сульфидных агрегатов *I tina*, проявленных в разной степени интенсивности. Пирротин замещался пиритом (py), а пентландит – виоларитом, при этом, несмотря на общее сохранение морфологических особенностей первичных сульфидных выделений, не учитывая коррозированность их краев, произошло заметное уменьшение их объема (как минимум на 10%).

Подтип 2а ($py-po-ser-vl-pn$) характеризуется уплощенными и амебовидными формами сростков при варьирующих объемных соотношениях $(py + vl)/(po + pn) >$ или < 1 . Размеры выделений достигают 1–2 см, но они заметно меньше, чем первичные неизменные агрегаты (*I tun*). Сохранившийся пирротин часто характеризуется пластинчатой структурой (фиг. 7а), халькопирит и пентландит становятся интенсивно трещиноватыми. Замещение пирротина пиритом происходит по трещинам с постепенным распространением метасоматического процесса вглубь зерен вплоть до полного замещения. В промежуточной стадии это проявляется в виде жил пирита в пирротине, причем на халькопирите, находящемся в виде ламели в пирротине, эта пиритизация никак

Таблица 1. Представительные микрозондовые анализы сульфидных минералов худобазовского комплекса (мас. %)

Тип ассоциации	Минерал	№ п/п	№ пробо-анализа	S	As	Cu	Fe	Sb	Te	Se	Ni	Zn	Co	Сумма	
1	Пирротин	1	1432-1-1	37.38	<	<	61.54	0.023	—	<	0.32	<	0.044	99.30	
		2	1432-1-2	37.84	<	0.01	60.81	<	—	0.005	0.42	<	0.070	99.14	
		3	1432-1-3	37.81	<	0.01	60.80	<	—	0.019	0.50	0.015	0.057	99.20	
		4	1432-4-4	38.00	<	0.02	60.73	<	—	0.003	0.46	0.008	0.060	99.27	
		5	1432-4-5	37.99	0.006	<	60.55	0.004	—	0.020	0.47	0.018	0.077	99.14	
		6	3485-2	39.64	<	0.14	60.59	<	0.006	—	0.27	<	0.019	100.67	
		7	3485-5	40.44	<	0.01	60.23	<	0.014	—	0.19	<	<	100.88	
		8	3485-7	37.08	0.028	0.05	59.85	<	<	—	0.65	0.014	0.028	97.70	
		9	3485-11	40.81	0.031	0.02	59.85	<	0.006	—	0.30	<	<	101.01	
		10	3485-15	40.23	0.021	0.096	60.43	<	0.006	—	0.54	0.027	<	101.35	
		11	3485-20	40.26	0.051	0.02	60.46	0.005	0.012	—	0.69	<	0.023	101.51	
	Пентландит (рп ₁)	12	1432-1-8	33.23	—	0.01	36.30	0.011	—	0.004	29.89	<	<	0.605	100.05
		13	1432-1-11	32.64	—	<	33.60	<	—	<	34.05	0.003	0.157	100.44	
		14	1432-4-6	32.48	0.010	<	32.75	0.020	—	0.013	33.58	<	<	1.057	99.91
		15	1432-4-8	32.40	0.021	<	32.88	0.016	—	0.008	33.55	<	<	1.060	99.93
		16	1432-4-9	32.26	0.028	<	32.64	0.006	—	0.019	33.50	<	<	1.026	99.47
		17	3485-4	35.17	<	<	33.54	<	0.057	—	31.80	0.016	0.289	100.87	
		18	3485-9	34.36	<	<	30.23	0.005	0.112	—	34.10	<	<	2.924	101.74
		19	3485-3	36.64	0.035	0.03	43.62	<	0.066	—	20.94	0.063	0.259	101.65	
	Пентландит (рп ₂)	20	3485-19	35.57	0.007	<	37.56	<	0.049	—	28.21	<	<	0.434	101.83
		21	1432-1-4	33.91	0.019	34.79	30.86	<	—	0.028	<	<	<	0.036	99.64
	Халькопирит (срп ₁)	22	1432-1-5	34.25	0.011	34.89	30.85	0.004	—	0.015	<	<	<	0.033	100.05
		23	1432-1-7	34.41	0.021	34.69	30.83	<	—	0.027	<	<	<	0.010	100.00
		24	1432-1-10	34.28	0.012	33.90	31.55	<	—	0.064	0.03	<	<	0.019	99.85
		25	1432-4-1	34.25	0.029	34.60	30.27	0.051	—	<	<	<	<	0.029	99.23
		26	3485-1	35.67	<	34.24	31.27	<	0.026	—	0.07	0.009	0.004	0.004	101.29
		27	3485-12	35.87	0.006	33.90	31.38	<	0.007	—	0.03	<	<	0.024	101.22
		28	3485-18	38.06	0.028	18.51	45.53	<	0.002	—	0.11	<	<	<	102.24
	Сфалерит	29	3485-13	33.97	<	0.897	7.15	<	<	—	—	<	57.72	0.03	99.76
		30	3485-17	34.05	0.036	<	5.86	0.007	<	—	—	0.99	59.41	0.11	100.46

Таблица 1. Продолжение

Тип ассоциации	Минерал	№ п/п	№ пробо-анализа	S	As	Cu	Fe	Sb	Te	Se	Ni	Zn	Co	Сумма		
2	Пирротин	31	2130 ⁻²⁻³	38.89	0.025	0.05	57.77	<	—	0.017	2.93	0.010	0.096	99.78		
		32	2130 ⁻²⁻⁴	38.99	0.027	<	57.85	<	—	0.023	2.84	<	<	0.140	99.87	
		33	3771 ⁻²⁻⁵	39.00	0.019	0.02	58.83	0.002	—	—	0.002	1.59	<	0.134	99.59	
		34	3784 ⁻¹¹	40.14	0.094	<	59.74	<	0.007	—	—	0.38	<	0.038	100.40	
		35	3784 ⁻¹⁵	40.23	0.045	0.09	59.55	<	0.020	—	—	0.34	<	0.007	100.28	
		36	3784 ⁻¹⁶	40.74	0.031	<	59.67	<	0.003	—	—	0.39	<	0.010	100.83	
		37	3784 ⁻¹⁷	40.50	0.056	0.53	59.05	<	0.000	—	—	0.33	0.046	<	<	100.51
		38	3784 ⁻¹⁸	40.70	0.023	0.03	59.59	<	0.011	—	—	0.34	<	<	<	100.69
		39	3788 ⁻²⁻³	38.98	0.016	<	58.43	0.001	—	—	0.035	2.21	<	0.135	99.80	
		40	3788 ⁻²⁻⁴	39.16	<	<	58.46	0.000	—	—	0.017	2.19	0.017	0.124	99.97	
		41	3788 ⁻²⁻⁵	38.90	0.008	0.01	58.32	0.012	—	—	0.028	2.14	0.010	0.110	99.54	
		42	3788 ⁻²⁻⁶	38.84	<	<	58.44	<	—	—	0.013	2.13	0.008	0.109	99.54	
		43	3688 ⁻¹⁻⁵	37.97	<	<	61.39	<	—	—	0.026	0.10	<	<	0.136	99.62
		44	3688 ⁻¹⁻⁶	36.70	0.017	0.02	62.67	0.025	—	—	0.012	0.04	0.007	0.078	99.58	
	45	1855 ⁻²⁻⁵	33.35	<	<	33.63	<	—	—	0.008	32.89	0.008	0.287	100.17		
	46	1855 ⁻²⁻⁷	32.83	<	<	30.77	0.014	—	—	<	34.82	<	1.141	99.58		
	47	1855 ⁻²⁻⁸	33.02	0.035	0.01	30.67	<	—	—	0.019	35.04	0.007	1.096	99.90		
	48	2130 ⁻²⁻⁵	32.42	<	<	27.81	<	—	—	<	38.49	0.024	1.283	100.02		
	49	3771 ⁻²⁻¹¹	33.51	0.028	<	32.79	0.002	—	—	<	33.75	0.025	0.501	100.61		
	50	3781 ⁻¹²	34.15	<	<	28.48	<	0.076	—	—	35.26	0.026	1.819	99.80		
	51	3781 ⁻¹³	34.75	<	<	28.38	<	0.087	—	—	34.15	<	1.832	99.19		
	52	3784 ⁻²	34.44	0.006	<	29.78	<	0.116	—	—	35.08	<	2.285	101.71		
	53	3784 ⁻⁴	34.26	0.059	<	29.67	0.005	—	—	—	34.97	<	2.307	101.40		
	54	1855 ⁻²⁻⁶	33.99	<	<	37.86	<	—	—	0.01	27.04	<	<	0.500	99.40	
	55	3771 ⁻²⁻⁹	34.86	<	0.01	39.20	0.028	—	—	0.017	26.86	0.007	0.422	101.40		
	56	Халькопирит	34.29	<	34.68	31.13	0.025	—	—	<	<	<	0.010	0.031	100.17	
	57	(ср ₁)	34.31	<	34.76	30.93	<	—	—	<	<	0.02	<	0.029	100.04	

Таблица 1. Продолжение

Тип ассоциации	Минерал	№ п/п	№ пробо-анализа	S	As	Cu	Fe	Sb	Te	Se	Ni	Zn	Co	Сумма	
2		58	3771 ⁻²⁻¹	34.08	<	35.02	30.94	0.004	—	0.009	0.02	0.010	0.013	100.09	
		59	3771 ⁻²⁻²	34.30	0.037	34.88	30.85	<	—	0.013	0.01	0.011	0.020	0.020	100.12
		60	3788 ⁻²⁻²	34.24	<	34.66	30.92	<	—	0.006	<	0.003	<	0.042	99.87
		61	1855 ⁻²⁻¹	34.60	<	34.17	30.91	0.002	—	0.005	0.02	<	<	0.035	99.75
		62	1855 ⁻²⁻²	34.52	0.013	34.23	31.02	<	—	0.006	<	0.001	<	0.024	99.82
		63	6422 ⁻²⁻²	40.26	0.020	25.54	35.12	0.040	<	0.020	0.01	<	<	0.150	101.18
	64	6426 ⁻¹⁻⁶	42.00	0.004	20.61	37.52	0.009	<	<	0.007	<	<	0.354	100.50	
	65	2040 ⁻²⁻⁵	33.52	0.011	1.398	9.31	<	—	<	<	<	<	56.13	100.61	
	66	2040 ⁻²⁻⁷	32.99	<	0.778	5.99	0.005	—	0.013	0.016	0.016	58.46	0.111	98.36	
	67	3688 ⁻¹⁻¹	32.38	0.013	0.022	8.70	<	—	<	<	<	57.24	0.078	98.43	
	68	3771 ⁻²⁻⁴	32.89	0.032	1.299	6.18	0.01	—	0.02	0.013	0.013	59.07	0.068	99.58	
	69	3771 ⁻²⁻⁷	32.86	<	0.226	7.42	<	—	<	0.028	0.028	58.50	0.085	99.12	
	70	3788 ⁻²⁻⁷	32.88	<	0.215	6.37	0.015	—	0.051	0.023	0.023	59.22	0.073	98.85	
	71	3788 ⁻²⁻⁸	32.79	0.023	0.354	6.55	<	—	0.02	<	0.02	59.00	0.048	98.79	
	73	3788 ⁻²⁻⁹	33.17	0.002	0.204	5.51	0.012	—	0.004	0.429	0.091	60.09	0.091	99.51	
	74	3788 ⁻²⁻¹⁰	32.77	<	0.646	6.28	<	—	0.02	0.014	0.014	59.07	0.068	98.87	
	75	3788 ⁻²⁻¹¹	32.52	0.016	0.659	6.37	<	—	<	0.008	0.008	59.13	0.066	98.76	
	76	3781 ⁻⁸	54.38	0.003	0.02	46.49	<	0.004	—	0.50	—	<	<	0.042	101.43
	77	3781 ⁻⁹	54.22	<	0.05	46.21	<	<	—	0.53	—	<	<	0.023	101.03
	78	3781 ⁻¹⁵	54.90	<	<	46.76	<	<	—	0.23	—	0.23	0.017	0.050	101.96
	79	3781 ⁻¹⁶	54.83	<	<	46.87	<	<	—	0.16	—	0.16	0.005	0.001	101.87
	80	3781 ⁻¹⁸	54.24	<	0.02	46.70	<	0.003	—	0.33	—	0.33	<	0.018	101.30
	81	3784 ⁻⁸	54.17	<	0.01	46.74	<	0.011	—	0.70	—	0.70	<	<	101.63
	82	3781 ⁻¹⁰	42.37	0.002	0.01	16.48	<	0.098	—	35.80	—	35.80	0.022	2.136	96.91
	83	3781 ⁻¹¹	41.39	0.065	<	17.75	<	0.085	—	33.75	—	33.75	<	2.183	95.23
84	3781 ⁻¹⁴	41.75	<	<	22.49	<	0.047	—	27.95	—	27.95	<	1.930	94.16	
85	3781 ⁻¹⁷	40.75	<	0.02	19.86	0.010	0.048	—	31.85	—	31.85	0.017	2.118	94.67	
	Кубанит														
	Сфалерит														
	Пирит (ру)														
	Виоларит														

Таблица 1. Окончание

Тип ассоциации	Минерал	№ п/п	№ пробо-анализа	S	As	Cu	Fe	Sb	Te	Se	Ni	Zn	Co	Сумма	
2	Виоларит	86	3784 ⁻³	40.67	0.045	<	23.91	<	0.075	—	29.65	<	2.633	96.99	
		87	3784 ⁻⁵	40.21	<	0.002	28.22	<	0.064	—	25.61	0.012	0.012	2.200	96.32
		88	3784 ⁻⁹	41.57	<	<	21.63	<	0.061	—	—	33.17	0.009	1.910	98.35
		89	3784 ⁻¹⁰	41.09	0.027	0.024	30.04	0.005	0.067	—	—	23.71	<	2.629	97.59
		90	3781 ⁻¹	52.51	<	<	45.16	<	<	<	—	0.01	<	0.017	97.70
		91	3781 ⁻²	55.40	0.034	0.01	47.14	<	0.011	—	—	0.02	0.015	0.022	102.65
		92	3784 ⁻²²	55.08	<	<	46.82	<	<	<	—	0.01	0.018	<	101.93
		93	6426 ⁻¹⁻¹	52.43	0.024	<	47.13	<	—	—	—	0.025	<	0.087	99.69
		94	6426 ⁻¹⁻²	52.47	0.012	<	46.80	0.016	—	—	—	<	<	0.352	99.65
		95	6426 ⁻¹⁻⁴	52.32	0.002	0.01	47.24	0.034	—	—	—	0.01	0.017	0.112	99.74
3	Пирит (ру ₂)	96	6426 ⁻¹⁻⁵	52.67	0.021	0.01	47.11	0.013	—	<	<	0.006	0.324	100.16	
		97	6422 ⁻²⁻³	52.87	<	0.09	46.71	0.017	—	—	0.014	<	0.003	0.173	99.87
		98	6422 ⁻²⁻⁴	53.19	0.010	<	47.20	0.011	—	—	<	<	0.001	0.073	100.49
		99	3781 ⁻³	36.47	<	33.84	29.42	<	<	<	—	<	<	0.023	99.75
		100	3781 ⁻⁴	36.10	0.063	33.70	29.28	<	<	<	—	<	<	0.032	99.18
		101	3781 ⁻⁶	35.96	<	34.15	29.90	<	<	<	—	0.02	0.016	0.026	100.08
		102	3781 ⁻²³	36.04	0.032	34.22	30.28	<	<	<	—	0.05	<	0.004	100.62
		103	3784 ⁻¹³	35.55	<	34.44	30.42	<	0.013	—	—	0.02	0.019	0.008	100.48
		104	3784 ⁻¹⁴	35.84	0.021	34.52	30.65	<	0.011	—	—	0.01	<	0.022	101.07
		4	Пирит (ру ₃)	105	D ₁ -109 ⁻²	52.04	<	<	45.30	<	<	—	<	0.038	<
106	D ₁ -109 ⁻⁴			53.47	<	<	46.75	<	0.012	—	0.04	0.026	0.014	100.32	
107	D ₁ -109 ⁻⁶			53.80	0.063	<	46.85	<	<	<	—	0.01	0.013	<	100.74
108	D ₁ -109 ⁻⁷			53.68	0.030	<	46.82	<	0.001	—	—	0.02	0.009	0.001	100.56
109	D ₁ -109 ⁻⁸			53.60	<	<	47.00	<	<	<	—	0.05	<	0.006	100.65
110	D ₁ -109 ⁻¹⁰			53.94	<	0.01	46.86	<	<	<	—	0.04	0.017	0.014	100.88

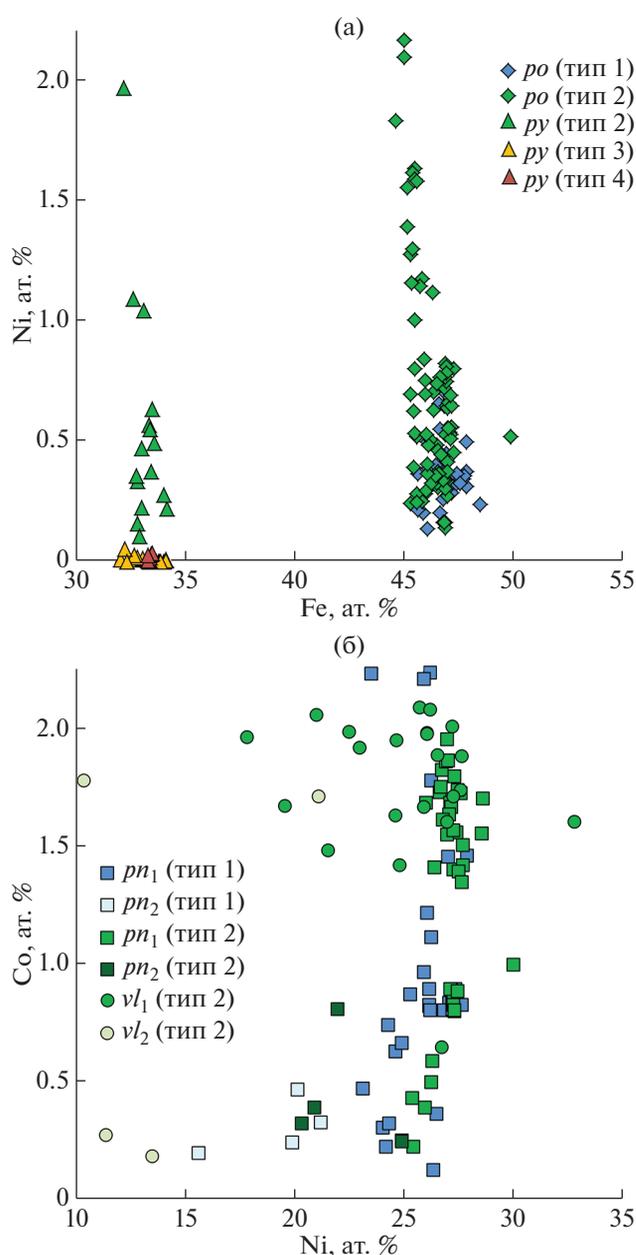
Примечание. < ниже предела обнаружения, — не определялось.

не отражается (фиг. 7в). Иногда в остаточном пирротине наблюдаются сохранившиеся ламели троилита, который тоже замещается пиритом, а также мелкие ламели пентландита и халькопирита. Замещение пентландита виоларитом начинается по трещинкам спайности, постепенно распространяясь к центрам оснований призматических отдельностей (фиг. 7б). Пентландит из ламелей также замещается виоларитом (vl_2) (фиг. 7б). Халькопирит, в особенности слагающий краевые части сростков, частично замещен силикатами (хлоритом, альбитом, кварцем, амфиболом). Часто вокруг py - po - vl - pn сростаний наблюдаются остаточные мелкие выделения халькопирита (фиг. 7г). Сфалерит, кубанит и миллерит образуют мелкие (до 50 мкм) округлые или угловатые выделения в сростании с халькопиритом и пирротинном. Галенит и кобальтин обычно представлены мелкими идиоморфными зернами размером 5–20 мкм.

Подтип 2b (py-vl-ccp) развит в тех же метасоматизированных породах и отличается от *подтипа 2a* полным замещением пирротина пиритом и пентландита виоларитом в сульфидных агрегатах. Сростки, как правило, имеют более мелкие размеры в сравнении с предыдущими подтипами (<10 мм), их границы характеризуются сложными очертаниями, часто сопровождаясь мелкодисперсными выделениями пирита, халькопирита, магнетита и гетита. Сульфидные сростки часто представлены виоларит-пиритовыми псевдоморфозами с остаточными краевыми выделениями халькопирита (фиг. 7г). Иногда виоларит не присутствует в сростках, и они выполнены лишь пиритом и халькопиритом. Включения сфалерита, галенита и других редких ранних сульфидов во вторичных сульфидах не обнаружены.

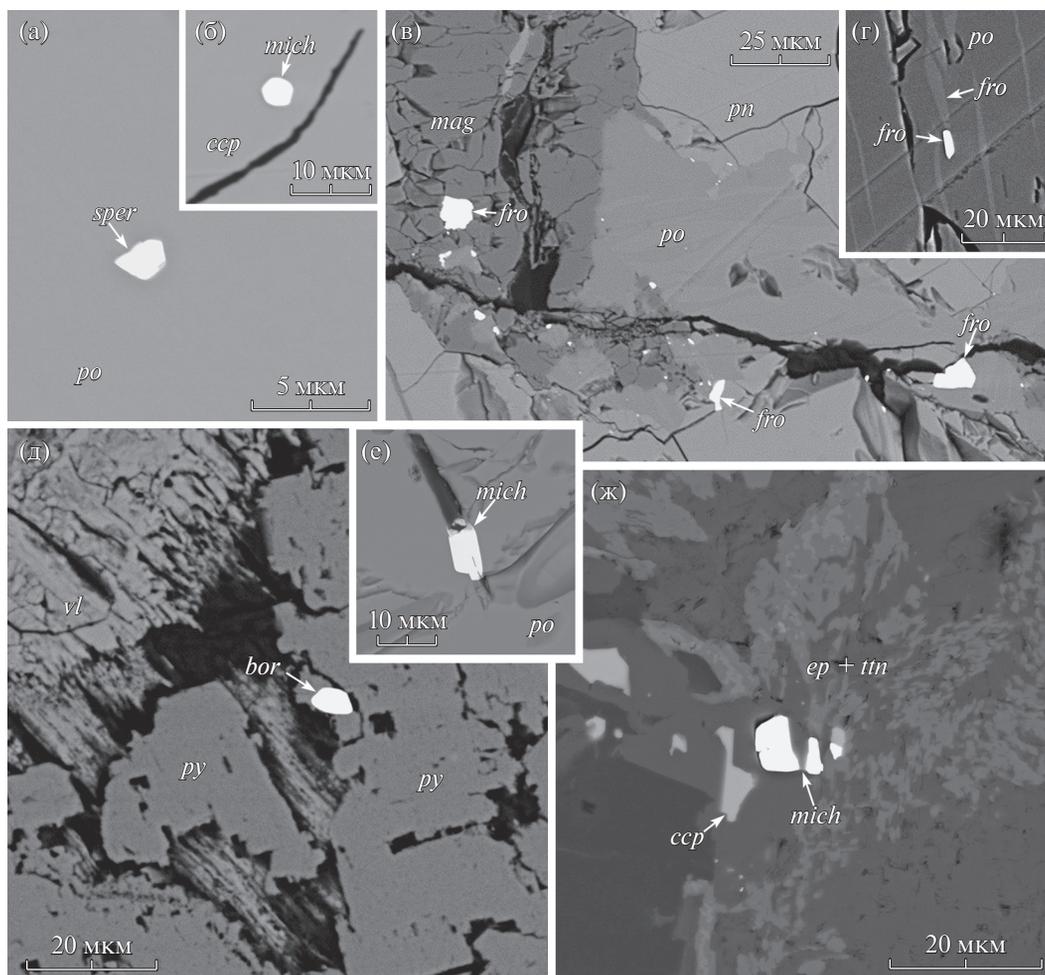
По химическому составу пирротин из *2 тупа ассоциаций* отличается от *1 тупа* более вариативным количеством Ni (0.н–2.9 мас. %) и в среднем более высоким его содержанием (0.9 мас. %). Средний уровень Co в нем также более высокий – 0.07 мас. %. Между концентрациями Fe и Ni установлена слабая отрицательная корреляция (фиг. 5а). Обнаруженный в неизменном пирротине троилит характеризуется низким уровнем примесей Ni – ≤ 0.1 мас. % (табл. 1). Пирит, замещающий пирротин, характеризуется сходным с ним уровнем примесей Ni (0.н–2.8, ~ 0.8 мас. %) и пониженной концентрацией Co (~ 0.03 мас. %). Пириту свойственен низкий уровень примесей As (обычно ниже предела обнаружения). Между содержаниями Fe и Ni в нем также установлена слабая отрицательная корреляция (фиг. 5а).

Пентландит из *2 тупа* (32.2–38.5 мас. % Ni) характеризуется варьирующим, но в среднем повышенным относительно пентландита из *1 тупа* уровнем примесей Co (0.3–2.5, в среднем 1.7 мас. %). Пентландит из остаточных ламелей (26.9–



Фиг. 5. Диаграммы Fe–Ni для пирротина и пирита (а) и Ni–Co для пентландита и виоларита (б) из различных сульфидных ассоциаций худозавовского комплекса.

32.8 мас. % Ni) содержит в среднем 0.6 мас. % Co. При этом в первом (pn_1) из них между содержаниями Ni и Co выявлена слабая положительная корреляция (фиг. 5б), а в пентландите из ламелей (pn_2) это не устанавливается. Виоларит, замещающий пентландит, отличается более высокой концентрацией Co (0.8–2.8, ~ 2.3 мас. %). В виоларите, образованном по позднему пентландиту (vl_2), также содержатся повышенные концентрации Co (~ 1.0 мас. %). Между содержаниями Ni и Co в ви-



Фиг. 6. BSE-изображения МПГ в различных сульфидных ассоциациях худолозовского комплекса (а–г – *тип 1*, д–ж – *тип 2*): а – кристалл сперрилита в пирротине; б – зерно майчнерита в халькопирите; в – вкрапленность фрудита в магнетите, пирротине и пентландите в зоне трещины; г – кристалл фрудита вдоль ламели троилита в пирротине; д – зерно боровскита в агрегате пирита, заместившем пирротин; е – зерно Sb-майчнерита в трещине пирротина; ж – зерна Sb-майчнерита в силикатной матрице, заместившей сульфиды. Обозначения минералов: *bor* – боровскит, *fro* – фрудит, *mich* – майчнерит, *py* – пирит, *sper* – сперрилит, *tin* – титанит, *vl* – виоларит, остальные см. в подписях к фиг. 2–4.

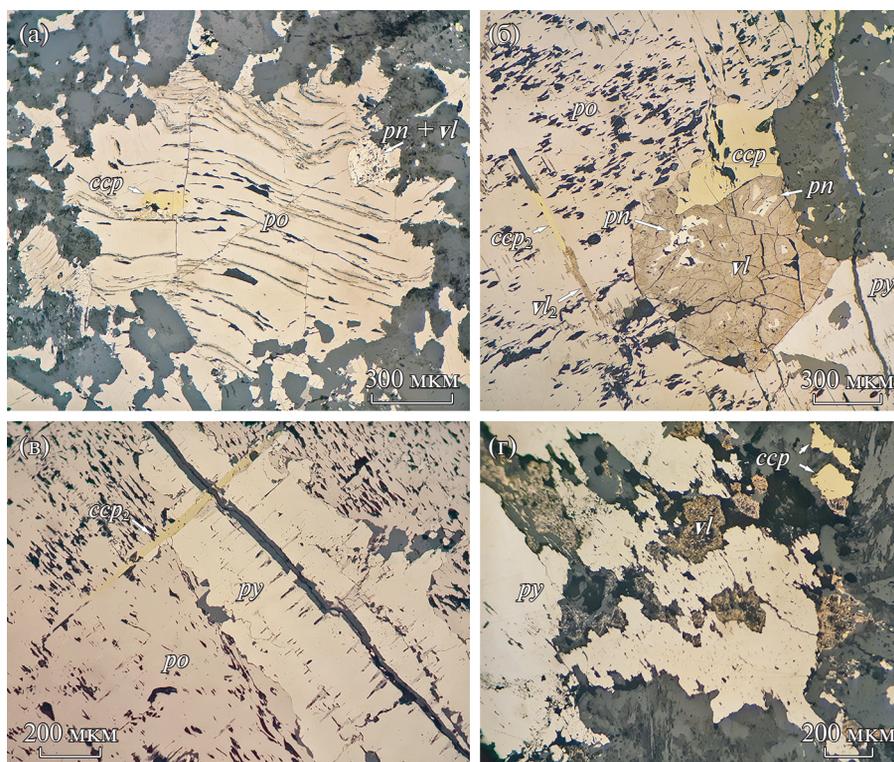
оларите значимых корреляций не наблюдается (фиг. 5б).

Халькопирит из *2 типа ассоциаций* по составу от *1 типа* отличается незначительно, характеризуясь чуть повышенными концентрациями Co (130–420 г/т) и более низкими содержаниями As (обычно ниже предела обнаружения). В кубаните фиксируются еще более высокие примеси Co (до 0.35 мас. %). В сфалерите из *2 типа ассоциаций* не выявлены различия химического состава с выделениями из *1 типа*.

Минералы ЭПГ в основном были обнаружены в сохранившихся первичных сульфидах. Они представлены субмикронными зёрнами Sb-майчнерита, сперрилита, садбериита и боровскита. Найденный здесь в трех случаях сперрилит отличается от сперрилита в ассоциациях *1 типа* более

мелкими размерами зёрен (судя по площади изученных сечений). Sb-майчнерит является самым характерным МПГ, представленным кристаллами размером до 12 мкм, локализованными чаще всего в трещинах пирротина (фиг. 6е). Кроме того, Sb-майчнерит был обнаружен и в силикатной матрице, заместившей часть первичных сульфидов (фиг. 6ж). Садбериит выявлен в измененном пирротине (три зёрна размером до 5 мкм). В пиррите данной ассоциации были сделаны всего две находки включений МПГ – по одному зёрну Sb-майчнерита и боровскита (фиг. 6д).

Майчнерит из ассоциаций *2 типа* отличается от *1 типа* постоянной высокой примесью Sb (до 14.2 мас. % = 0.46 ф.е), а также повышенным содержанием Te (табл. 2).



Фиг. 7. Морфология сульфидов *2 типа ассоциаций* в метасоматизированных породах рудоносных массивов худолазовского комплекса (отраженный свет): а — амёбовидный агрегат пластинчатого пирротина в сростании с халькопиритом и пентландитом; б — участок замещения пирротина пиритом и пентландита виоларитом; в — lamель халькопирита в пирротине и замещающем его вдоль трещины пирите; г — фрагмент виоларит-пиритовой псевдоморфозы с остаточным краевым халькопиритом.

Обозначения минералов см. в подписях к фиг. 2—4, 6.

Помимо минералов платины и палладия в сульфидных ассоциациях выявлены многочисленные выделения алтаита, гессита, цумоита ((Bi,Pb)Te), алексита ($PbBi_2Te_2S_2$) и хедлейита (Bi_7Te_3). Они в виде вытянутых и изометричных зерен размером до 30 мкм локализуются в измененных первичных сульфидных агрегатах (фиг. 4д, е) или окружающей вторичной силикатной матрице (фиг. 4ж) и по частоте находок превосходят минералы ЭПГ. Но во вторичных сульфидных агрегатах включения редких висмутотеллуридов единичны. Иногда в продуктах окисления сульфидов встречаются зерна самородного золота (фиг. 4з).

Тип 3. Ассоциации *пирит-халькопиритового* (*py-ссп*) состава распространены по всему объему интрузивов, сопровождая метасоматические жилы, сложенные хлоритом, альбитом, калишпатом, кварцем, кальцитом и другими минералами. Размеры отдельных сульфидных агрегатов невелики (<1 мм), но их морфология очень сложна. Выделения характеризуются струйчато-прожилковидной морфологией либо своеобразными дендритовыми или пластинчатыми выделениями. Часто наблюдается тонкодисперсная вкрапленность. В неизмененных или слабо измененных породах та-

кие халькопирит-пиритовые ассоциации не были выявлены. Платинометалльные минералы в сульфидных ассоциациях не обнаружены, однако совместно с ними в метасоматических жилах, сложенных кальцитом, хлоритом, эпидотом, полевыми шпатами, в небольшом количестве были встречены редкие висмутотеллуриды (например, цумоит в виде субмикронных зерен).

Подтип 3а (совместные *py-ссп* сростания) наблюдается обычно в верхних, первично безрудных, частях массивов. Морфология сростков разнообразна. Чаще всего они образуют ветвящиеся прожилки (фиг. 8а) совместно с хлоритом, амфиболом, кварцем и другими метасоматическими минералами.

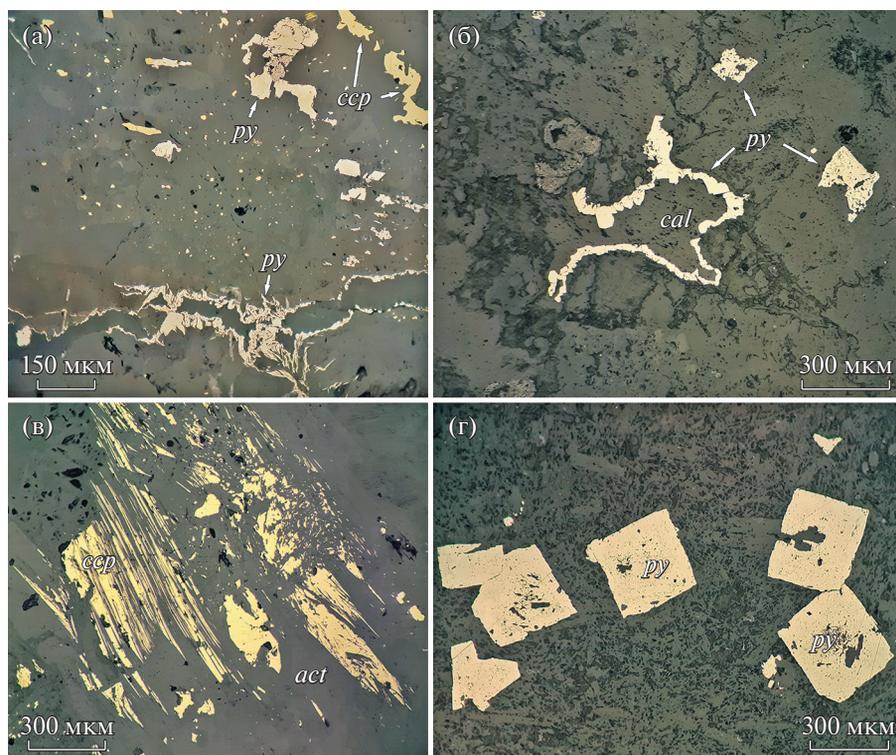
Подтип 3б (самостоятельные выделения *py*) особенно часто встречается в тех участках пород, где проявился карбонатный метасоматоз. В таких ассоциациях пирит образует совместные прожилковидные агрегаты с кальцитом (фиг. 8б) либо небольшие метакристаллы с пористой структурой.

Подтип 3с (самостоятельные выделения *ссп*) распространен повсеместно, но наиболее часто встречается непосредственно вблизи первичных сульфидных руд. Как правило, он представлен про-

Таблица 2. Химический состав майчнерита из 1 и 2 тиллов сульфидно-платинотемальных ассоциаций в породах хулоазовского комплекса (мас. %)

№ п/п	№ пробо-анализа	Fe	Ni	Cu	Pd	Pt	Bi	Te	Sb	Сумма	Формула
1	1435 ⁻²⁵⁻⁷³	2.02	<	<	23.80	<	49.62	24.56	<	100.00	Pd _{0,97} (Bi _{1,03} Fe _{0,16}) _{1,19} Te _{0,91}
2	1435 ⁻²⁵⁻⁷⁵	<	<	<	23.69	<	52.61	23.69	<	99.99	Pd _{1,01} Bi _{1,14} Te _{0,84}
3	3485 ⁻⁸⁻²³	1.67	<	1.12	23.14	1.79	44.94	27.34	<	100.00	(Pd _{0,93} Pt _{0,04} Cu _{0,07}) _{1,04} (Bi _{0,91} Fe _{0,13}) _{1,04} Te _{0,91}
4	3485 ⁻⁸⁻²⁴	1.82	<	0.58	23.04	1.51	46.00	27.05	<	100.00	(Pd _{0,93} Pt _{0,03} Cu _{0,04}) _{1,00} (Bi _{0,94} Fe _{0,14}) _{1,08} Te _{0,91}
5	3485 ⁻¹⁰⁻³⁰	0.66	<	<	22.67	0.82	48.62	27.24	<	100.01	(Pd _{0,95} Pt _{0,02}) _{0,97} (Bi _{1,03} Fe _{0,05}) _{1,08} Te _{0,95}
6	3485 ⁻¹⁵⁻⁴⁶	2.29	<	0.82	23.29	2.19	44.77	25.79	<	99.15	(Pd _{0,94} Pt _{0,05} Cu _{0,05}) _{1,04} (Bi _{0,92} Fe _{0,17}) _{1,09} Te _{0,87}
7	3485 ⁻¹⁵⁻⁴⁷	2.15	<	1.32	22.03	3.04	44.93	24.82	<	98.29	(Pd _{0,90} Pt _{0,07} Cu _{0,09}) _{1,06} (Bi _{0,93} Fe _{0,17}) _{1,10} Te _{0,84}
8	3485 ⁻¹⁵⁻⁴⁸	2.01	<	0.82	22.88	1.91	45.57	26.56	<	99.75	(Pd _{0,92} Pt _{0,04} Cu _{0,06}) _{1,02} (Bi _{0,93} Fe _{0,15}) _{1,09} Te _{0,89}
9	3485 ⁻¹⁹⁻⁶²	<	<	<	24.93	<	48.86	26.20	<	99.99	Pd _{1,04} Bi _{1,04} Te _{0,91}
10	3485 ⁻¹⁹⁻⁶⁵	1.74	<	<	23.73	<	47.08	27.41	<	99.96	Pd _{0,96} (Bi _{0,97} Fe _{0,13}) _{1,10} Te _{0,93}
11	6725 ^{-f-2}	2.11	0.74	0.63	23.09	<	45.08	29.63	<	101.28	(Pd _{0,90} Ni _{0,04} Cu _{0,05}) _{0,99} (Bi _{0,89} Fe _{0,16}) _{1,05} Te _{0,96}
12	6725 ^{-f-4}	1.97	0.79	0.98	23.13	<	44.46	28.91	<	100.24	(Pd _{0,90} Ni _{0,06} Cu _{0,06}) _{1,02} (Bi _{0,88} Fe _{0,15}) _{1,03} Te _{0,94}
13	3493 ^{-b-2}	2.23	0.84	<	24.34	<	30.71	32.28	9.70	100.10	(Pd _{0,90} Ni _{0,06}) _{0,96} (Bi _{0,58} Sb _{0,31} Fe _{0,16}) _{1,05} Te _{1,00}
14	3493 ^{-b-3}	2.40	0.81	<	24.33	<	30.06	32.62	9.26	99.48	(Pd _{0,90} Ni _{0,05}) _{0,95} (Bi _{0,57} Sb _{0,30} Fe _{0,17}) _{1,04} Te _{1,01}
15	3782 ⁻²⁻¹	1.07	<	<	26.03	<	28.50	34.22	10.77	100.59	Pd _{0,97} (Bi _{0,54} Sb _{0,35} Fe _{0,08}) _{0,97} Te _{1,06}
16	3782 ⁻²⁻⁵	1.32	<	<	25.68	<	27.63	34.26	11.47	100.36	Pd _{0,95} (Bi _{0,52} Sb _{0,37} Fe _{0,09}) _{0,99} Te _{1,06}
17	3782 ⁻²⁻⁶	0.92	0.75	<	25.54	<	28.51	34.34	11.05	101.11	(Pd _{0,94} Ni _{0,05}) _{0,99} (Bi _{0,53} Sb _{0,36} Fe _{0,06}) _{0,95} Te _{1,05}
18	3782 ⁻³⁻¹	1.18	0.7	<	25.18	<	28.16	33.52	10.76	99.50	(Pd _{0,94} Ni _{0,05}) _{0,99} (Bi _{0,54} Sb _{0,35} Fe _{0,08}) _{0,97} Te _{1,04}
19	3782 ⁻³⁻³	1.2	0.69	<	25.29	<	27.05	33.75	11.9	99.88	(Pd _{0,93} Ni _{0,05}) _{0,98} (Bi _{0,51} Sb _{0,38} Fe _{0,08}) _{0,98} Te _{1,04}
20	3782 ⁻¹⁵⁻¹	1.06	<	0.66	26.02	<	24.58	33.25	14.23	99.80	(Pd _{0,95} Cu _{0,04}) _{0,99} (Bi _{0,46} Sb _{0,46} Fe _{0,07}) _{0,99} Te _{1,02}
21	3782 ⁻¹⁵⁻²	0.66	0.81	0.19	25.56	<	24.78	34.32	13.37	99.69	(Pd _{0,94} Ni _{0,05}) _{1,00} (Bi _{0,46} Sb _{0,43} Fe _{0,05}) _{0,94} Te _{1,05}
22	3782 ⁻¹⁵⁻³	1.05	<	0.28	26.28	<	24.62	33.27	14.08	99.58	(Pd _{0,97} Cu _{0,02}) _{0,99} (Bi _{0,46} Sb _{0,45} Fe _{0,07}) _{0,99} Te _{1,02}
23	3782 ⁻²¹⁻¹	1.15	<	<	26.03	<	28.34	33.56	10.83	99.91	Pd _{0,97} (Bi _{0,54} Sb _{0,35} Fe _{0,08}) _{0,98} Te _{1,05}
24	3782 ⁻²¹⁻²	1.83	<	<	25.65	<	26.73	33.29	12.35	99.85	Pd _{0,95} (Bi _{0,50} Sb _{0,40} Fe _{0,13}) _{1,02} Te _{1,02}
25	3782 ⁻²³⁻⁵	0.57	<	<	26.11	<	26.36	32.71	11.69	99.44	Pd _{1,00} (Bi _{0,52} Sb _{0,39} Fe _{0,04}) _{0,95} Te _{1,05}
26	3784 ⁻¹⁵⁻⁴	0.66	0.81	<	24.69	<	30.65	32.34	10.73	99.88	(Pd _{0,93} Ni _{0,06}) _{0,99} (Bi _{0,59} Sb _{0,35} Fe _{0,05}) _{0,99} Te _{1,02}
27	3784 ⁻¹⁶⁻⁵¹	1.26	0.87	<	24.67	<	30.91	32.92	9.37	100.00	(Pd _{0,92} Ni _{0,06}) _{0,98} (Bi _{0,59} Sb _{0,31} Fe _{0,09}) _{0,99} Te _{1,03}
28	3784 ⁻¹⁶⁻⁵²	1.43	1.05	<	25.11	<	30.52	32.68	9.19	99.98	(Pd _{0,94} Ni _{0,07}) _{1,01} (Bi _{0,58} Sb _{0,30} Fe _{0,10}) _{0,98} Te _{1,01}
29	3784 ⁻¹⁶⁻⁵⁴	1.32	0.76	<	24.76	<	29.97	32.65	10.55	100.01	(Pd _{0,92} Ni _{0,05}) _{0,97} (Bi _{0,57} Sb _{0,34} Fe _{0,09}) _{1,01} Te _{1,02}
30	3784 ⁻²⁶⁻⁷⁰	1.04	0.65	<	24.97	<	30.13	31.97	11.15	99.91	(Pd _{0,94} Ni _{0,04}) _{0,98} (Bi _{0,58} Sb _{0,37} Fe _{0,07}) _{1,02} Te _{1,00}
31	3784 ⁻²⁷⁻⁷³	2.14	0.71	<	25.25	<	29.30	31.90	10.71	100.01	(Pd _{0,93} Ni _{0,05}) _{0,98} (Bi _{0,55} Sb _{0,34} Fe _{0,15}) _{1,04} Te _{0,98}
32	3784 ⁻²⁷⁻⁷⁴	2.04	0.69	<	25.36	<	29.57	31.90	10.44	100.00	(Pd _{0,93} Ni _{0,05}) _{0,98} (Bi _{0,56} Sb _{0,34} Fe _{0,14}) _{1,04} Te _{0,98}

Примечание. 1–12 – майчнерит из сульфидно-платинотемальных ассоциаций 1 тила, 13–32 – майчнерит из 2 тила.



Фиг. 8. Морфология сульфидов 3 (а–в) и 4 (г) типов ассоциаций в метасоматизированных породах рудоносных массивов худолазовского комплекса (отраженный свет): а – халькопирит-пиритовые прожилковые выделения; б – вкрапления пирита в ассоциации с кальцитом; в – халькопирит-актинолитовое выделение по роговой обманке; г – вкрапления кубических кристаллов пирита в кварцованном и карбонатизированном роговообманковом долерите из дайки, прорывающей габброиды худолазовского комплекса.

Обозначения минералов: *act* – актинолит, остальные см. в подписях к фиг. 2, 4, 6.

жилковыми, пластинчатыми или тонкодисперсными выделениями, ассоциирующими с хлоритом и вторичным амфиболом (фиг. 8в).

Химический состав переотложенного пирита (py_2) отличается от пирита из 2 типа ассоциаций (py_1) очень низким уровнем примесей Ni (~0.01 мас. %), но более высоким содержанием Co (~0.13 мас. %) и As (20–340 г/т, т.е. обычно выше предела обнаружения). Между концентрациями Fe и Ni установлена слабая отрицательная корреляция (фиг. 5а). Халькопирит из 3 типа ассоциаций (csp_3) обогащен S (~36.0 против 34.3–34.7 мас. %) относительно халькопирита из ранних ассоциаций, но сходен по уровню примесей Co (40–360 г/т) и As (0.00п–0.06 мас. %).

Тип 4. Ассоциации с пиритом (py), представленным преимущественно идиоморфными зернами выявлены в ограниченном объеме. Они приурочены исключительно к измененным роговообманковым долеритам даек улугуртауского комплекса (Рахимов, 2017), прорывающим рудоносные интрузивы худолазовского комплекса, а также к их экзоконтактовым ореолам. Все породы, в которых встречается сульфидная ассоциация этого типа, являются метасоматическими образова-

ниями. Пирит здесь обычно образует кубические кристаллы (фиг. 8г), ассоциируя с гнездами хлорита и кварц-карбонатными жилами. МПГ или другие редкие минералы типа висмутотеллуридов в ассоциации с ним не были выявлены. Редко в ассоциации с этим пиритом (py_3) наблюдаются мелкодисперсные выделения халькопирита (csp_4).

Пирит из 4 типа ассоциаций (py_3) по уровню примесей Ni (~0.01 мас. %) близок к пириту из 3 типа ассоциаций (py_2), но обеднен Co (~0.01 мас. %) и имеет более варьирующий уровень примесей As (п–630 г/т). Для Fe и Ni установлена слабая положительная корреляция (фиг. 5а). Состав халькопирита-4 не определялся из-за слишком мелких размеров его выделений.

АПАТИТ

Апатит является индикаторным минералом в различных рудно-магматических системах, и вариации его состава отражают параметры флюидного режима (Холоднов, Бушляков, 2002; Pan et al., 2016; и др.). Особую значимость имеют уровни концентраций в апатите F, Cl и S, как важнейших рудообразующих элементов (Маракушев, 1975). В

Таблица 3. Результаты микрорентгеноспектрального анализа апатита из рудоносных пород худолазовского комплекса (мас. %)

№ п/п	№ пробо-анализа	CaO	P ₂ O ₅	F	Cl	SO ₃	SiO ₂	FeO	MgO	MnO	Na ₂ O	SrO	Y ₂ O ₃	La ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	H ₂ O	Total
1	1433-2-77	55.21	41.09	1.26	0.13	0.08	0.27	0.56	0.31	0.10	0.04	0.09	0.19	<	0.24	1.12	100.69
2	1433-6-64	53.76	40.54	0.91	0.80	0.03	0.21	0.50	0.20	0.17	0.13	0.00	0.16	0.27	0.62	1.08	99.38
3	1433-6-65	52.83	41.82	0.79	1.13	0.02	0.54	0.69	0.35	0.30	0.23	0.03	0.13	0.25	0.70	1.09	100.92
4	1433-8-38	54.87	42.63	0.96	0.14	0.09	0.20	0.35	0.28	0.11	0.05	0.09	0.18	<	0.04	1.30	101.30
5	1433-8-46	54.67	41.66	1.05	0.16	0.09	0.25	0.28	0.29	0.14	0.06	0.11	0.16	0.13	0.23	1.22	100.50
6	1433-6-70	54.86	41.14	1.01	0.13	0.07	0.19	0.57	0.30	0.17	0.06	0.08	0.10	0.15	<	1.24	100.08
7	1433-6-71	53.59	42.41	0.74	0.91	0.01	0.13	0.52	0.13	0.20	0.18	0.04	0.21	0.18	0.38	1.18	100.81
8	1435-2-12	55.00	42.42	0.87	0.28	0.05	0.16	0.71	0.18	0.19	0.06	0.04	0.11	0.24	0.17	1.30	101.77
9	3485-7-161	54.25	39.89	0.97	0.18	0.93	0.56	0.37	0.19	0.13	0.35	0.05	0.10	0.21	0.29	1.24	99.72
10	3485-7-168	54.79	40.99	0.82	0.17	0.71	0.33	0.44	0.35	0.10	0.19	0.13	0.06	0.05	0.18	1.34	100.64
11	3485-8-175	55.11	40.56	0.97	0.24	0.92	0.48	0.41	0.25	0.02	0.24	0.11	0.05	0.02	0.13	1.25	100.75
12	3485-8-176	55.08	41.43	0.99	0.30	0.50	0.24	0.46	0.24	0.14	0.22	0.07	0.08	<	0.15	1.23	101.14
13	3485-6-190	54.68	42.31	0.84	0.22	0.50	0.36	0.50	0.40	0.13	0.18	0.14	0.01	<	0.15	1.34	101.77
14	3485-6-192	54.56	41.98	0.76	0.52	0.48	0.25	0.56	0.31	0.12	0.23	0.13	0.03	0.09	0.24	1.29	101.55
15	3760-4-127	54.56	41.58	1.00	0.44	0.92	0.30	0.19	0.11	0.17	0.36	0.06	0.06	0.10	0.21	1.19	101.25
16	3784-1-208	55.25	41.65	1.06	0.22	0.43	0.24	0.20	0.09	0.20	0.09	0.02	0.01	0.02	0.08	1.21	100.78
17	3784-1-209	55.01	41.28	0.96	0.21	0.43	0.30	0.32	0.09	0.15	0.10	0.11	0.07	<	0.03	1.25	100.31
18	3784-1-210	55.17	41.53	0.95	0.25	0.48	0.29	0.32	0.11	0.18	0.13	0.08	0.05	<	0.03	1.26	100.84
19	3784-3-232	55.36	41.98	0.77	0.24	0.38	0.27	0.27	0.09	0.12	0.07	0.04	0.04	<	0.08	1.36	101.07
20	3784-5-228	55.35	41.82	0.89	0.48	0.28	0.18	0.33	0.12	0.15	0.12	0.10	0.03	<	0.17	1.23	101.25

Примечание. 1–8 – магматогенный апатит, 9–20 – гидротермальный апатит.

рудоносных породах худолазовского комплекса магматогенный апатит ассоциирует с сульфидами *1 типа ассоциаций*, а гидротермальный апатит распространен в метасоматических жилах, вмещающих сульфиды *2 и 3 типов ассоциаций*. Они имеют существенные различия в уровне концентраций F, Cl и S (табл. 3). Первый содержит умеренное количество F (0.6–1.2, ~0.95 мас. %) и Cl (0.1–1.2, ~0.43 мас. %) при сильно варьирующей величине F/Cl = 0.8–9.7 и обеднен S (SO₃ 0.01–0.17, ~0.07 мас. %). Второй характеризуется сходным уровнем концентрации F (0.8–1.4, ~0.96 мас. %), но пониженным содержанием Cl (0.2–0.5, ~0.30 мас. %) и существенно более высоким – S (SO₃ 0.09–0.93, ~0.49 мас. %). При этом величина F/Cl менее вариативна – 1.9–5.4, среднее 3.6. Кроме того, магматогенный апатит обогащен магнием (MgO в среднем 0.30 против 0.17 мас. %), железом (FeO ~0.58 против 0.32 мас. %), а также иттрием (Y₂O₃ ~0.15 против 0.04 мас. %), лантаном (La₂O₃ ~0.13 против 0.04 мас. %) и церием (Ce₂O₃ ~0.29 против 0.12 мас. %) в сравнении с апатитом гидротермального этапа.

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ СЕРЫ

Исследования изотопного состава серы в сульфидных минералах различных типов ассоциаций

из разных массивов худолазовского комплекса показали умеренные вариации $\delta^{34}\text{S}$ (‰ V–CDT) вблизи нулевых значений (табл. 4). Пирротин и халькопирит из сульфидных ассоциаций *1 и 2 типов* показывают преимущественно слабое обогащение тяжелой серой со значениями $\delta^{34}\text{S} = 0.2–1.7\text{‰}$, в одной из проб для пирротина значение отрицательное (-0.7‰). В образце 1434 изотопный состав серы был проанализирован для пары халькопирит–пирротин, значения $\delta^{34}\text{S}$ составили 0.3 и 1.1‰ соответственно, что согласуется с представлением об обогащении пирротина тяжелой серой при равновесной кристаллизации. Изотопный состав серы в пирите – облегченный ($\delta^{34}\text{S} = -0.1...-1.4\text{‰}$) по сравнению с тем, который можно было бы ожидать в равновесии с пиротином (Ohmoto and Rye, 1979).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Порядок кристаллизации сульфидных минералов

Образование сульфидных руд худолазовского комплекса за счет сульфидно-силикатной ликвации подтверждается закономерностью размещения рудных тел, особенностями морфологии и состава сульфидных агрегатов, а также их взаимоотношениями с силикатной матрицей. Ликвация произошла на раннемагматической стадии, о чем

Таблица 4. Изотопный состав серы в сульфидных минералах из различных типов ассоциаций в породах худолозовского комплекса

№ п/п	Проба	Минерал (тип ассоциации)	$\delta^{34}\text{S}$, ‰ CDT
1	K ₁₈ -116	Пирротин (1)	+0.8
2	1434-р	Пирротин (1)	+1.1
3	6724 + 6725	Пирротин (1)	+0.2
4	1434-с	Халькопирит (1)	+0.3
5	3468	Пирротин (2)	+0.8
6	3474	Пирротин (2)	+1.7
7	3784	Пирротин (2)	-0.7
8	K ₁₈ -60*	Пирит (3?)	-0.8
9	K ₁₈ -72*	Пирит (3?)	-0.1
10	2067	Пирит (4)	-1.4

Примечание. 1–3 – пробы из обнажений, 4–10 – пробы из керна; * пробы из нерудоносных массивов Агастау и Тукан соответственно.

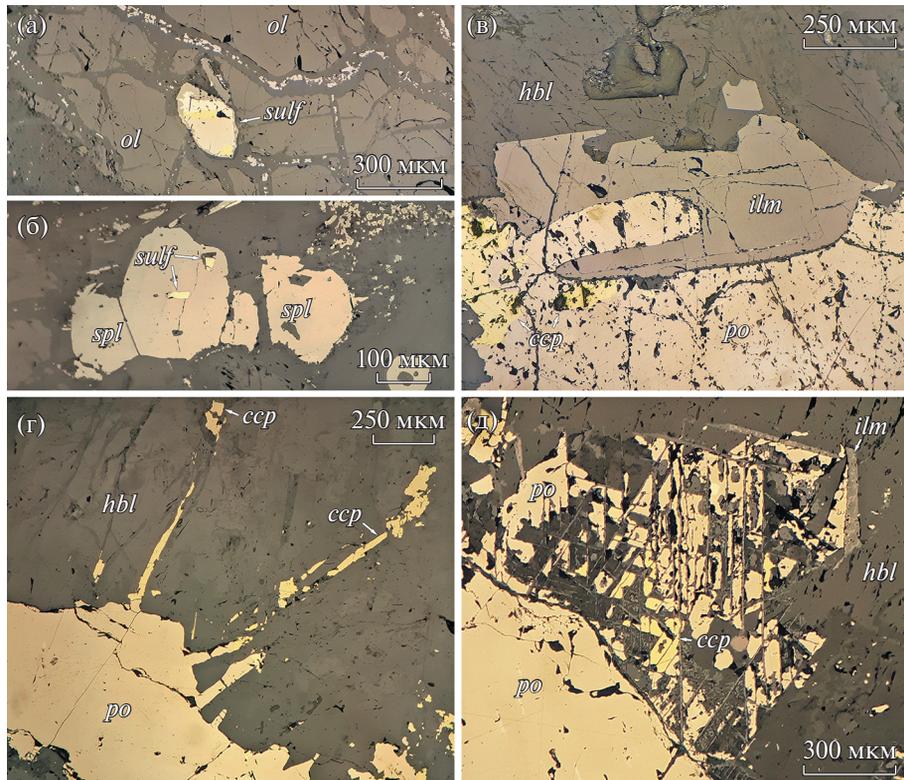
свидетельствуют находки сульфидных микроглобул в оливине и даже алюмошпинели (фиг. 9а, б), т.е. при температуре около 1100°C (Рахимов, 2020). В дальнейшем при коалесценции сульфидных капель и гравитационном их осаждении происходило формирование рудных тел. При остывании сульфидной жидкости из нее постепенно выделялись *mss* (моносльфидный твердый раствор) и *iss* (промежуточный твердый раствор), из которых в дальнейшем кристаллизовались пирротин, пентландит, халькопирит, кубанит, сфалерит и галенит. Со многими сульфидными вкрапленниками ассоциирует магнетит, который также выделялся из сульфидного расплава благодаря присутствию в нем кислорода (Kullegud, 1986).

Для оценки температуры кристаллизации были применены эмпирические геотермометры и экспериментальная фазовая диаграмма. Для диаграммы Fe–Ni–S (фиг. 10) были использованы анализы проб только неизмененных или слабо измененных пород и руд, пересчитанные на “100-процентный сульфид”. Фигуративные точки худолозовских проб ложатся на поля *mss* и *mss* + *hpn* (высокотемпературный пентландит), что указывает на вероятную высокотемпературную природу раннего пентландита (~850°C). Кристаллизация *mss* начинается при температуре ~1000°C, но она зависит от фугитивности серы и кислорода (Naldrett, 2010; Helmu, Fonseca, 2017). В целом характер взаимоотношений сульфидных агрегатов с другими минералами свидетельствует о кристаллизации сульфидов в широком диапазоне температур. Они часто образуют срастания с роговой обманкой и/или ильменитом (фиг. 9в). Температура кристаллизации роговой обманки в рудоносных породах массива Малютка ранее была оценена в интервале 662–694°C, ильменита – 633–650°C (Рахимов, 2020). При этом нередко наблюдаются

вросстки халькопирита и пирротина в роговую обманку по контракционным (?) трещинам (фиг. 9г), что указывает на возможно пластичное или жидкое состояние как минимум краевой части сульфидного агрегата на позднемагматической стадии. В пользу этого же свидетельствует наличие структур распада хромистого титаномагнетита, “заполненных” сульфидами на границе с сульфидными вкрапленниками (фиг. 9д). В таких структурах развиты халькопирит, пирротин и редко – пентландит. Установлено, что в этих выделениях пирротин (po_2 ?) в несколько раз более обогащен Cu, Cd и Zn в сравнении с пирротинном- po_1 из крупных выделений, что указывает на его кристаллизацию из *iss*, поскольку прямых признаков гидротермальных изменений здесь не наблюдается.

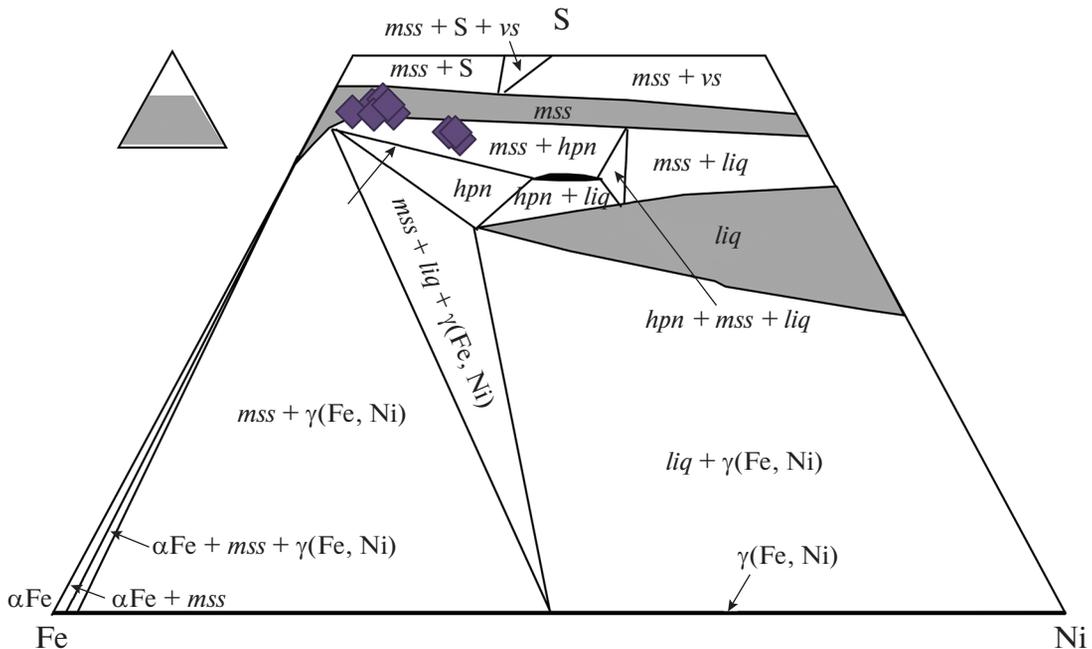
Основная часть пирротина и пентландита (pn_1) связана с эволюцией *mss*. Также предполагается, что за счет распада моносльфидного раствора образовался и кубанит. Кристаллизация основной части халькопирита и сфалерита происходила из *iss*. Выделение ламелей троилита, пентландита (pn_2) и халькопирита (csp_2), по всей видимости, связано с распадом богатого Ni и Cu пирротинового твердого раствора (производное *mss*) на позднемагматической стадии.

На гидротермальном этапе замещение первичных сульфидов (пирротин, пентландит) вторичными силикатами и сульфидами (серпентин, хлорит, пирит, виоларит) сопровождалось общим сокращением объема сульфидных агрегатов, поскольку часть железа и серы переходила в раствор с дальнейшим формированием новообразованных пирита и халькопирита. Для ряда образцов худолозовского комплекса проведены предварительные расчеты объема выноса компонентов из сульфидных агрегатов по предполагаемым первичным формам корродированных вы-



Фиг. 9. Детали морфологии первичных сульфидных минералов в слабо метасоматизированных рудоносных породах худолазовского комплекса (отраженный свет): а – дифференцированное сульфидное включение в оливине; б – однородные сульфидные включения в шпинели; в – сростание ильменита с сульфидным выделением; г – вростки халькопирита и пирротина в роговую обманку; д – замещение пирротинном и халькопиритом магнетита в структуре распада титаномагнетита.

Обозначения минералов: *ilm* – ильменит, *spl* – шпинель, *sulf* – сульфид, остальные см. в подписи к фиг. 2.



Фиг. 10. Фазовая треугольная диаграмма Fe–Ni–S при 850°C по (Sugaki, Kitakaze, 1998) для рудоносных пород худолазовского комплекса.

Примечание: α и γ – структурные модификации сплавов Fe и Ni, *hpn* – высокотемпературная модификация пентландита, *liq* – расплав, *mss* – моносульфидный твердый раствор, *vs* – ваэсит.

делений. Вынос был оценен исходя из сравнения первичной площади сульфидных агрегатов на срезах, предполагаемой на основании текстурных наблюдений в шлифе, и их сохранившейся части. Площади были подсчитаны в программе ArcGIS. Значения в разных образцах варьируют от 10 до 36%. Так, например, площадь сохранившегося сульфидного вкрапленника, показанного на фиг. 2, составляет 82.1% от его первоначального размера, то есть 17.9% сульфидов было растворено и вынесено гидротермальным флюидом. Предполагаемая первичная граница определена по положению двойной магнетитовой каемки вдоль границ сульфидного выделения. В дальнейшем Fe, Cu и S, перешедшие во флюид, формировали новые сульфидные минералы (*3 тип*). Такие минералы, как сфалерит и галенит, также подверглись растворению, поскольку в ассоциации с новообразованными пиритом, виоларитом и халькопиритом они не встречаются.

Повторное переотложение сульфидов (*4 тип ассоциаций*) произошло при внедрении даек долеритов и, вероятно, было связано с новым воздействием флюидов на ранее образованные сульфиды, находящиеся вблизи контактовых зон.

Эволюция состава сульфидов

Как было показано выше, одни и те же минералы в разных *типах ассоциаций* имеют заметные отличия в химическом составе. Одним из таких минералов является пирротин, в котором средний уровень примесей Ni и Co почти вдвое различается в *1 и 2 типах*. Природные агрегаты пирротина часто представляют собой смесь его различных политипов (Morimoto et al., 1975). По результатам микронзондовых определений пирротина рассчитана величина $x = 0.07...0.15$ из формулы $(\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co})_{1-x}\text{S}$, но в большинстве случаев она составляет 0.11–0.14, отвечая ряду Fe_6S_7 – Fe_7S_8 – Fe_8S_9 , что соответствует формуле моноклинного пирротина. При этом между *1 и 2 типами ассоциаций* различия в величине x в пирротинах не выявлены, а вместе с высоким значением x в одних и тех же сростаниях встречается пирротин с низким $x < 0.10$ ($\text{Fe}_{10}\text{S}_{11}$ и реже $\text{Fe}_{12}\text{S}_{13}$ – $\text{Fe}_{13}\text{S}_{14}$), который предположительно отвечает гексагональной модификации. Различия в уровне примесей Ni и Co между этими пирротинами не выявлены. Также установлено, что значения x и Ni (ат. %) не коррелируют между собой. Троицит (FeS , $x \leq 0.01$), выявленный здесь в виде пластин в пирротине, согласно Международной Минералогической Ассоциации (IMA), является политипоидом пирротина.

Увеличение средних концентраций Ni и Co в пирротине *2 типа ассоциаций* наряду с таким же повышенным уровнем их примесей в замещающем пирите, а также с учетом частичного уменьшения

первоначального объема пирротина, свидетельствует в пользу относительной стабильности указанных элементов на раннегидротермальной стадии. Новообразованный пирит из *3 типа ассоциаций* содержит низкое количество Ni, но высокое – Co, что указывает на различия в поведении этих элементов на позднегидротермальной стадии: кобальт концентрировался в переотложенные сульфиды, а никель, вероятно, входил в состав силикатов либо выносился во вмещающие породы. Наиболее поздняя генерация пирита (*4 тип ассоциаций*) содержит одинаково низкое количество Ni и Co.

Еще одним показателем относительной стабильности Co на раннегидротермальной стадии является увеличение его средних концентраций в изменяющемся пентландите *2 типа ассоциаций* в сравнении с *1 типом* и повышенный уровень Co в замещающем его виоларите (1.2–1.7–2.3 мас. % соответственно). Виоларит является структурным аналогом пентландита и образуется за счет потери последним атомов Fe и Ni (Misra, Fleet, 1974). Состав изученного виоларита варьирует по соотношению Ni/Fe = 0.9–2.2, гипотетическая формула соответствует $(\text{Ni}_{1.37} \text{Fe}_{1.58} \text{Co}_{0.12})_{3.07} \text{S}_{3.93}$ – $(\text{Ni}_{1.89} \text{Fe}_{0.91} \text{Co}_{0.11})_{2.91} \text{S}_{4.09}$ (в пересчете на 100%).

Порядок кристаллизации платинометаллических минералов

Образование минералов платины и палладия обычно связано с позднемагматической стадией развития рудообразующей сульфидной системы, когда происходит кристаллизация и распад сульфидных твердых растворов, а в остаточной сульфидной жидкости увеличиваются концентрации Pt, Pd и ряда других сидерофильных и халькофильных элементов (Naldrett, 2010; Dare et al., 2010; Liu, Brenan, 2015; Helmy, Fonseca, 2017). Эксперименты показывают, что Pt и Pd могут изоморфно входить в кристаллическую решетку *mss* и *iss* в зависимости от концентраций халькогенидных элементов (As, Se, Bi, Te и Sb) и $f\text{S}_2$, $f\text{O}_2$ (Ballhaus, Ulmer, 1995; Cafagna, Jugo, 2016). Халькогенидные элементы несовместимы с *mss* и обогащают остаточный сульфидный расплав с последующим фракционированием в *iss* (обогащенный Cu промежуточный твердый раствор) (Liu, Brenan, 2015) или формированием несмесимого расплава халькогенидов (Helmy et al., 2007). Кроме того, ЭПГ могут содержаться в сульфидных твердых растворах в виде нанокластеров собственных минеральных фаз (Junge et al., 2015).

Кристаллизация сперрилита (PtAs_2) до кристаллизации *mss* возможна лишь при высоких концентрациях Pt и As с доминированием Pt над Pd (Helmy et al., 2010), что к изучаемой нами системе не применимо. Мы предполагаем, что вы-

деление этого минерала произошло либо из высоко фракционированной сульфидной жидкости, либо из халькогенидного расплава при температуре около 600–650°C, как это характерно для сульфидных систем с относительно низкими концентрациями ЭПГ (Liu, Brenan, 2015; Safagna, Jugo, 2016). Часть выделений Pd–Pt–Bi–Te фаз (мончеит, майчнерит, меренскиит) и таких теллуридов, как гессит, также, вероятно, имеет происхождение из микроскопических порций жидкостей, богатых халькогенидами при схожих параметрах температуры. Часть МПГ (например, фрудита) и других редких минералов (гессита, алтаита) сформировалась при распаде сульфидных твердых растворов, о чем свидетельствует структурная позиция их зерен (фиг. 4в, 6г). Температура их образования существенно ниже 600°C. Из теоретических и экспериментальных данных известно, что распад сульфидных твердых растворов с образованием ламелей троилита и пентландита происходит в широком интервале температур от 610 до 140°C и ниже (Durazzo, Taylor, 1982; Garuti et al., 1986; Etschmann et al., 2004; Ivanyuk et al., 2018). Исходя из наших минералогических наблюдений, троилит и пентландит в сульфидных ассоциациях худолазовского комплекса вряд ли могли формироваться ниже 300°C.

В изучаемой системе большое значение имеет гидротермальный этап минералообразования. Судя по полученной нами статистике находок МПГ, многие из них были растворены гидротермальным флюидом вместе с первичными сульфидами. Так, к примеру, находки сперрилита в интенсивно метасоматизированных породах крайне редки и приурочены только к сохранившимся участкам первичномагматических сульфидов. Сперрилит устойчив при низких температурах (250–300°C) в условиях кислородного буфера “Ni–NiO” ($\lg fO_2$ не выше –35) (Mountain, Wood, 1988), но в более кислых и низкотемпературных условиях сперрилит подвергается растворению (Suárez et al., 2010). Однако часть МПГ могла иметь гидротермальный генезис. Так, Sb-содержащие минералы Pd (Sb-майчнерит, садбериит, боровскит) обнаружены либо в трещинах и зонах окисления первичных сульфидов, либо в ассоциации с вторичными сульфидами. Сурьмянистый майчнерит мог кристаллизоваться непосредственно из обогащенного халькогенидами флюида, но также и быть продуктом изменения первичного бессурьмянистого майчнерита. Замещение висмута сурьмой в структуре минерала обусловливается близкими свойствами элементов (Childs, Hall, 1973).

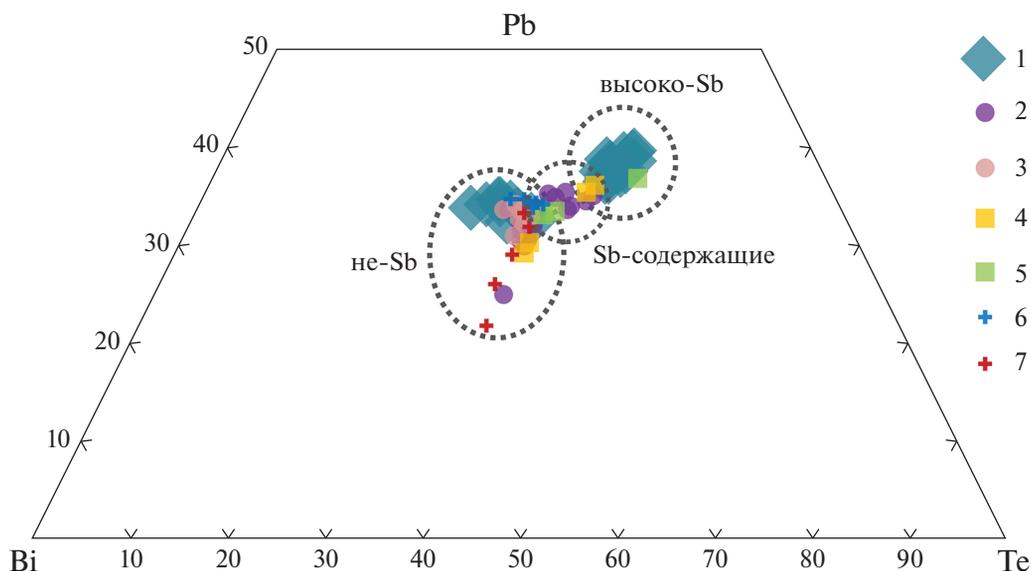
Растворение МПГ- и ЭПГ-содержащих первичных сульфидов должно было обусловить перераспределение ЭПГ во время гидротермального процесса. В отношении палладия выяснено, что он входит в состав предположительно гидротермальных МПГ и, кроме того, в метасоматических жилах

из вмещающих пород массива Ташлы-Тау обнаружены Sb-майчнерит и гематитизированные сульфиды с кобальтином, содержащие до 0.3 мас. % Pd (Рахимов и др., 2020). Но в отношении платины пока не ясно, концентрировалась ли она в новообразованных сульфидах либо рассеивалась в силикатной матрице. Считается, что платина при гидротермальных процессах ведет себя более инертно, чем палладий (например, Holwell et al., 2017), однако нашими наблюдениями это не подтверждается.

Эволюция состава платинометаллических минералов

Выделенные типы сульфидно-платинометаллических ассоциаций вполне ясно различаются по набору МПГ. В *первом типе ассоциаций* распространены бессурьмянистые платиноиды: сперрилит, мончеит, майчнерит, фрудит. Для *второго типа ассоциаций* характерны сурьмяные минералы: Sb-майчнерит, садбериит, боровскит. В третьем и четвертом типах ассоциаций минералы ЭПГ не были обнаружены.

Результаты проведенных исследований показывают, что майчнерит является чутким индикатором изменения условий сульфидно-силикатной системы. Майчнерит из *1 типа ассоциаций* характеризуется несколько нестехиометричным составом, содержит примеси Fe (до 2.3 мас. %) и иногда Pt (до 3.2 мас. %). Майчнерит из *2 типа ассоциаций* отличается постоянной высокой примесью Sb (до 14.2 мас.% = 0.46 ф.е.) и повышенным содержанием Te (табл. 2). Майчнериты *первого и второго типов* морфологически не различаются и почти всегда встречаются в пирротине или халькопирите. Обнаруженный в околосульфидной вторичной силикатной матрице майчнерит (фиг. 6ж) совершенно идентичен по составу другим зернам майчнерита *типа 2* (3782⁻²³⁻⁵, табл. 2). На тройной диаграмме Pd–Bi–Te (фиг. 11) были сопоставлены составы майчнерита из Cu–Ni-сульфидных ассоциаций различных рудопроявлений мира. Точки составов майчнерита худолазовского комплекса образуют два обособленных ряда. Составы бессурьмянистого майчнерита перекрываются с майчнеритом из Октябрьского месторождения (Норильский район), Чинейского массива (Удоканский хребет), массива Синьцзе (провинция Эмейшань). Из известных опубликованных данных в поле составов высокосурьмянистого майчнерита худолазовского комплекса попадает лишь единственный анализ майчнерита из рудопроявления Рожаны (Богемия), связанного с гидротермально измененными дайками габбро, секущими гранитоиды лусатианского комплекса (Haluzová et al., 2015). Поле между двумя обособленными рядами составов майчнерита худолазовского комплекса занимает Sb-содержащий (<4 мас. % Sb) майчнерит из некоторых рудопроявлений на северо-за-



Фиг. 11. Диаграмма Pd–Bi–Te для майчнерита из сульфидных ассоциаций различных рудопроявлений мира: 1 – худолазовский комплекс (Южный Урал); 2 – Садбери (Канада) (Cabri, Harris, 1973; Cabri, LaFlamme, 1976); 3 – Синьцзе (Китай) (Zhu et al., 2010); 4 – Раньско (Чехия) (Pašava et al., 2003); 5 – Рожаны (Чехия) (Haluzová et al., 2015); 6 – Чинейский массив (Южная Сибирь) (Толстых и др., 2008); 7 – Октябрьское (Норильский район) (Спиридонов и др., 2015).

паде массива Садбери (провинция Онтарио) (Cabri, LaFlamme, 1976), а также из рудопроявления Раньско (Богемский массив, Чехия).

Свойства гидротермального флюида

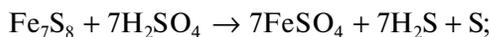
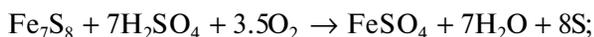
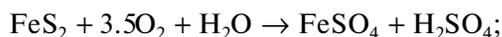
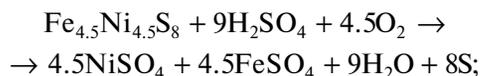
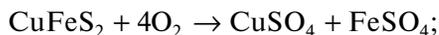
Применение инструментальных методов для изучения флюидных включений в кварце или кальците, ассоциирующих с поздними сульфидами (2–4 типы), в наших исследованиях было затруднено из-за чрезвычайно малых их размеров. В связи с этим оценка состава гидротермального флюида производилась по косвенным признакам на основе анализа полей стабильности сульфидно-силикатных минеральных ассоциаций и данных о серно-галогенном составе сосуществующего апатита.

Гидротермальное преобразование рассматриваемых скоплений происходило при возрастании фугитивности кислорода и серы. Об этом свидетельствует ряд признаков: факты растворения первичных сульфидов, образование по пентландиту виоларита (Tenailleau et al., 2006; Xia et al., 2009), увеличение количества магнетита (в том числе за счет высвободившегося железа из сульфидов) и позднее – гетита, исчезновение сперрилита из сульфидных скоплений (ниже буфера FMQ) (Mountain, Wood, 1988), а также другие признаки, рассмотренные ниже.

Пирротин, пентландит, а также МПГ могут быть стабильны в широком интервале температур, но чувствительны к изменениям химическо-

го состава среды, которая на эпимагматическом этапе контролируется свойствами гидротермальной жидкости. Так, пирротин и пентландит активно растворяются в окисленном флюиде в присутствии хлорид-ионов (Crerar et al., 1978; Lu et al., 2000; Liu et al., 2012). Наиболее “эффективными” лигандами, способствующими переносу ЭПГ, считаются Cl^- , HS^- , NH_2^- (Mountain, Wood, 1988; Wood, Mountain, 1989). Низкая концентрация последнего в большинстве гипогенных минералообразующих систем позволяет опустить его рассмотрение. О влиянии хлора и серы косвенно можно судить по составу акцессорного апатита, сосуществующего с сульфидно-силикатными ассоциациями гидротермальной стадии минералообразования. Установлено, что в изученных системах апатит характеризуется умеренной концентрацией хлора ($\Sigma\text{Cl} \sim 0.3$ мас. %) и повышенным содержанием серы ($\Sigma\text{SO}_3 \sim 0.5$ мас. %). Эти данные позволяют предположить заметное влияние Cl и S на процессы гидротермального минералообразования. Известно, что сернистость магматических апатитов напрямую зависит от исходной концентрации серы в расплаве (Peng et al., 1997; Chelle-Michou, Chiaradia, 2017), но пока недостаточно данных о распределении серы между апатитом и гидротермальным флюидом. В работе (Sadove et al., 2019) на примере природного апатита показано, что сера в нем может иметь разную степень окисления (S^{6+} , S^{4+} , S^{2-} , S^-), которая контролируется фугитивностью кислорода. Во флюиде сера могла присутствовать в виде сульфат

(SO_4^{2-})- и бисульфид (HS^-)-ионов, которые могут выделяться при последовательных реакциях окисления сульфидов (Arapalahti, Lundström, 2018):



Изотопный состав серы сульфидов, как первичных, так и вторичных, указывает на отсутствие заметного ее привноса из вмещающих осадочных пород, как в промежуточные ниже- или среднекоровые магматические камеры, в которых происходила дифференциация расплава, так и непосредственно при становлении интрузий на верхних уровнях земной коры в песчано-кремнистых породах улутауской ($\text{D}_{2-3}\text{zv-f}$), биягодинской ($\text{D}_3\text{f-fm}$), мукасовской (D_3f), зилаирской ($\text{D}_3\text{fm-C}_1\text{t}$) свит (Маслов, Артюшкова, 2010). Таким образом, предполагается, что основная часть серы связана с мантийным источником. В отмеченных вмещающих отложениях в пределах залегания худолазовских интрузий не отмечаются залежи сульфатов или минерализованные сульфидные участки.

Активное воздействие хлора, по-видимому, могло происходить лишь на поздней стадии гидротермального процесса, поскольку он играет роль комплексообразователя, обуславливая растворение сульфидно-платинометаллических минеральных фаз лишь в кислых условиях (Wood, Mountain, 1989). Также в работе (Barnes, Liu, 2012) с помощью термодинамического моделирования показано, что растворенные Pd и Pt в слабокислых и близнеутральных условиях могут переноситься бисульфид-ионами, тогда как хлоридные комплексы важны лишь в кислотной среде. Присутствие в изученных сульфидных скоплениях эпигенетического пирита служит индикатором слабокислой или близнеутральной реакции гидротермального раствора, поскольку при замещении пирротина для образования марказита требуются более низкие значения pH (<3), чем для пирита (Xia et al., 2009; Qian et al., 2011). Виоларит структурно близок к пентландиту, но их равновесие находится в относительно узком интервале температур и невозможно при низких температурах (Misra, Fleet, 1974). Виоларит является промежуточной фазой при превращении пентландита в миллерит (Nickel, Ross, 1974), который, в свою очередь, образуется при температуре гидротермальной системы <200°C (Nozaki et al., 2007). К тому же, устойчи-

вое существование пентландита в условиях повышенной хлористости и окисленности флюида при температуре <250°C, судя по экспериментальным данным, становится сомнительным (Liu et al., 2012). В различных сульфидных ассоциациях худолазовского комплекса миллерит был встречен лишь в единичных случаях, что свидетельствует о температурном режиме данной гидротермальной системы выше 200°C.

Появление сурьмянистых минералов в ассоциации с гидротермальными сульфидными минералами свидетельствует в пользу обогащенности флюида Sb (возможно, в виде Sb^{3-} -ионов). Концентрации Sb в сульфидных минералах худолазовского комплекса обычно находятся на уровне предела обнаружения (около 0.01–0.02 мас. %), а Bi — исключительно ниже предела обнаружения, поэтому рассуждать о поведении этих элементов в системе пока возможно лишь по данным валового микроэлементного состава пород. В мало измененных сульфидоносных габброидах в среднем содержится 0.06 г/т Sb и 0.12 г/т Bi, тогда как в сильно измененных — 0.22 и 0.05 г/т соответственно. Это предполагает дополнительный немагматический источник сурьмы в гидротермальном флюиде. Во вмещающих рудоносные интрузии песчаниках биягодинской свиты в среднем содержится 0.62 г/т Sb и 0.08 г/т Bi (неопубликованные данные А.М. Фазлиахметова), а в песчаниках зилаирской свиты — 0.13 г/т Sb и 0.03 г/т Bi, что подтверждает возможность заимствования сурьмы из осадочных пород.

Лигандами, практически не оказывающими влияние на перенос сидерофильных элементов и ЭПГ в гидротермальных условиях, считаются F^- , CO_3^{2-} , HCO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} (Mountain, Wood, 1988; Холоднов, Бушляков, 2002). О присутствии фтора в гидротермальной системе свидетельствует его повышенное содержание в апатитах (ΣF до 2.4%).

Карбонат-ион (CO_3^{2-}), судя по всему, оказывает слабое воздействие на рассматриваемые рудообразующие процессы. Резкое увеличение количества эпимагматического апатита (в 3–5 раз больше, чем магматогенного), ассоциирующего с минералами пропиловитовой ассоциации, сигнализирует о высокой активности фосфат-иона (Рахимов, Холоднов, 2019). Но в низкотемпературных аргиллизированных метасоматитах апатит практически исчезает.

Роль сульфат-иона (SO_4^{2-}) в изучаемых процессах, вероятно, более значима, чем это ожидается из экспериментальных данных.

Таким образом, можно предположить, что на гидротермальной стадии на породы худолазовского комплекса воздействовал слабокислый или близнеутральный водный флюид, обогащенный O^{2-} , Cl^- , F^- , PO_4^{3-} , Sb^{3-} и в последующем обога-

шавшийся сульфат(SO_4^{2-})- и бисульфид(HS^-)-ионами. На ранней стадии ($T \sim 250\text{--}300^\circ\text{C}$) происходило растворение магматических сульфидов с замещением пирротина пиритом и пентландита виоларитом (*тип 2*), что, вероятно, привело к обогащению раствора железом и серой. Это сопровождалось образованием и вторичных силикатных фаз (хлорита, амфиболов, эпидота, альбита и др.). На поздней стадии гидротермального процесса ($T < 200^\circ\text{C}$), вероятно, увеличивается активность хлора и кислорода, флюид становится более кислым (Wood, Mountain, 1989), так как появляются ассоциации глинистых минералов, а также гематита/гетита, кальцита, талька, серицита. В пользу окисленности флюида свидетельствует также исчезновение из минеральных парагенезисов апатита, пирротина, пентландита и минералов ЭПГ (Mountain, Wood, 1988; Wood, Mountain, 1989; Valsami-Jones et al., 1998; Liu et al., 2012). Формирование пирита и халькопирита (*3 тип ассоциаций*), таким образом, связано со снижением температуры гидротермальной системы.

Новая гидротермальная стадия, вызванная внедрением даек долеритов улугуртауского комплекса, не имеет принципиальных отличий по парагенезису сульфидных и силикатных минералов, их морфологии и составу от предыдущей стадии. Поэтому для данной стадии предполагаются близкие условия температуры и параметров гидротермального флюида.

Стадии формирования сульфидно-платинометаллических ассоциаций

Представленные результаты позволяют выделить три основные стадии формирования сульфидно-платинометаллических ассоциаций худолазовского комплекса.

1. Магматическая—позднемагматическая стадия. В температурном диапазоне около $1000\text{--}600^\circ\text{C}$ из сульфидного расплава последовательно выделяются *mss* и *iss*, при твердофазном превращении которых кристаллизуются первично-магматические сульфидные минералы (пирротин, пентландит, халькопирит и др.). Кристаллизация МПГ (сперрилит, мончеит, майчнерит, фрудит) происходит на позднемагматической стадии при остывании остаточного сульфидного либо халькогенидного расплава, а также при распаде твердых сульфидных растворов с выделением троилита и поздних пентландита с халькопиритом ($T \sim 650\text{--}300^\circ\text{C}$).

2. Гидротермальная (ранняя среднетемпературная и поздняя низкотемпературная) стадия. В условиях влияния слабокислого и обогащенного сульфат-, бисульфид-, хлорид-, фторид-, фосфат-, антимонид-ионами гидротермального флюида ($T = 250\text{--}300^\circ\text{C}$) первичные сульфиды замещались

вторичными силикатами и сульфидами (пирротин — пиритом, пентландит — виоларитом, халькопирит — хлоритом, амфиболом). Из сульфидных ассоциаций постепенно исчезают магматогенные платинометаллические минералы (сперрилит, мончеит, майчнерит, меренскиит, фрудит) и появляются сурьмянистые минералы палладия (Sb-майчнерит, садбериит, боровскит). В дальнейшем при существенном окислении флюида и, видимо, понижении температуры ($T < 200^\circ\text{C}$) возрастает активность хлорид-ионов, что приводит к прогрессирующему растворению первичных сульфидных и платинометаллических минералов. Охлаждение гидротермального флюида вызывает осаждение новообразованных пирита и халькопирита.

3. Повторная гидротермальная (низко-среднетемпературная) стадия. Сульфидные компоненты из ранее сформированных ассоциаций мобилизуются при воздействии флюидов, инициированных внедрением даек долеритов ($T \leq 200^\circ\text{C}$). В ассоциации с карбонат-хлоритовыми метасоматитами образуются агрегаты идиоморфного пирита и незначительное количество ксеноморфного халькопирита. Зоны интрузивов, удаленные от дайковых тел, не испытали эту стадию.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ

Гидротермально-метасоматические процессы играли значительную роль при формировании сульфидно-платинометаллических руд худолазовского комплекса. На магматической стадии произошло формирование прожилково-вкрапленных Cu—Ni-руд (до 2.3% Cu, до 1.4% Ni), сконцентрированных в приподожвенных частях массивов, сложенных оливиновыми кумулатами. Установлено, что изотопный состав серы изученных сульфидов указывает на существенно мантийный ее источник в исходном расплаве. При фракционировании сульфидного расплава и твердофазных превращениях промежуточных сульфидов в температурном диапазоне около $300\text{--}650^\circ\text{C}$ произошло выделение МПГ — сперрилита, мончеита, майчнерита, фрудита, а также редких теллуридов — гессита, алтаита, цумоита. На ранней эпимагматической стадии ($T = 250\text{--}300^\circ\text{C}$) под влиянием флюида, обогащенного SO_4^{2-} , HS^- , O^{2-} , Cl^- , F^- , PO_4^{3-} , Sb^{3-} , происходит замещение первичных сульфидных и, возможно, платинометаллических минералов вторичными. При дальнейшем охлаждении ($T < 200^\circ\text{C}$) и окислении ($\log f_{\text{O}_2}$ вблизи параметров буфера МН, $\text{pH} < 5$) флюида возрастает активность Cl^- -ионов, вызывая прогрессирующее растворение первичных сульфидов и ЭПГ-минералов. Переход сульфидных компонентов в раствор приводит к осаждению новых минералов (пирита, халькопирита) с обогащением сульфидами верхних безрудных и обеднением нижних рудо-

носных частей массивов. Часть компонентов сульфидных агрегатов, включая примеси и твердые включения халькогенидов и ЭПГ, была вынесена во вмещающие породы. На основе изучения химического состава выявлены политипы пирротина — троилит гексагональный и моноклинный. Установлены четыре генерации халькопирита, две генерации пентландита и три генерации пирита. Сделано предположение, что сурьмянистые минералы палладия могли кристаллизоваться непосредственно из Sb-обогащенного гидротермального флюида.

Таким образом, в породах рудоносных массивов худолазовского комплекса выделены 4 типа сульфидно-платинометальных ассоциаций, сформировавшихся в три стадии:

1) магматическая—позднемагматическая — образование *po—csp—pn*-ассоциации с выделениями сперрилита, мончеита, майчнерита, меренскиита, фрудита;

2) гидротермальная (ранняя среднетемпературная и поздняя низкотемпературная) — образование *py ± po—csp—vl ± pn*-ассоциации с выделениями сурьмянистых минералов палладия (Sb-майчнерита, садбериита, боровскита) и сменяющейся новообразованными *py—csp*-ассоциациями, не содержащими МПГ;

3) повторная гидротермальная (низко-среднетемпературная) — новообразование пирита вблизи зон внедрения даек долеритов улугуртауского комплекса, не содержащих включения минералов ЭПГ.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают признательность рецензентам (М.А. Юдовской и Е.В. Белогуб) за критические замечания, позволившие улучшить качество статьи.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ (грант №18-35-00391) и Государственного задания ИГ УФИЦ РАН по теме № 0246-2019-0080.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Маракушев А.А. Термодинамическая основа образования парагенезисов химических элементов в процессах глубинного минералообразования // *Очерки физико-химической петрологии*. 1975. Вып. 5. С. 121–125.

Маслов В.А., Артюшкова О.В. Стратиграфия и корреляция девонских отложений Магнитогорской мегазоны Южного Урала. Уфа: ДизайнПолиграфСервис, 2010. 288 с.

Рахимов И.Р. Геология, петрология и рудоносность позднедевонско-карбонowego интрузивного магматизма Западно-Магнитогорской зоны Южного Урала. Дисс. ... канд. геол.-мин. наук. Уфа, 2017. 181 с.

Рахимов И.Р. Минералогия и главные аспекты петрологии массива Малютка худолазовского комплекса (Южный Урал) // *Вестник геонаук*. 2020. № 1. С. 8–18.

Рахимов И.Р., Холоднов В.В. Акцессорный апатит из метасоматизированных пород рудоносных и безрудных массивов худолазовского комплекса: особенности морфологии и химического состава // *Геология. Известия отделения наук о Земле и природных ресурсов АН РБ*. 2019. № 26. С. 29–36.

Рахимов И.Р., Вишневский А.В., Владимиров А.Г., Савельев Д.Е., Пучков В.Н., Салихов Д.Н. Первые находки минералов платины и палладия в сульфидных рудах худолазовского интрузивного комплекса (Южный Урал) // *ДАН*. № 5. Т. 479. 2018. С. 542–545.

Рахимов И.Р., Анкушева Н.Н., Холоднов В.В. Со–Pd–Ag и Th–REE минерализация вмещающих пород экзо-контактной зоны массива Ташлы-Тау худолазовского комплекса (Южный Урал): условия образования и источники вещества // *Изв. Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. 2020. Т. 331. № 8. С. 77–91.

Салихов Д.Н., Пиеничный Г.Н. Магматизм и оруденение зоны ранней консолидации Магнитогорской эвгеосинклинали. Уфа: БФАН СССР, 1984. 112 с.

Спирidonов Э.М., Кулагов Э.А., Серова А.А., Куликова И.М., Кортаева Н.Н., Серeda Е.В., Тушенцова И.Н., Беляков С.Н., Жуков Н.Н. Генетическая минералогия Pd, Pt, Au, Ag, Rh в норильских сульфидных рудах // *Геология руд. месторождений*. 2015. Т. 57. № 5. С. 445–476.

Толстых Н.Д., Орсов Д.А., Кривенко А.П., Изох А.Э. благороднометалльная минерализация в расчлененных ультрабазит–базитовых массивах юга Сибирской платформы. Новосибирск: Параллель, 2008. 194 с.

Холоднов В.В., Бушляков И.Н. Галогены в эндогенном рудообразовании. Екатеринбург: УрО РАН, 2002. 392 с.

Arpalahti A., Lundström M. The leaching behavior of minerals from a pyrrhotite-rich pentlandite ore during heap leaching // *Miner. Eng.* 2018. V. 119. P. 116–125. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.01.025>

Ballhaus C., Ulmer P. Platinum-group elements in the Merensky Reef: II. Experimental solubilities of platinum and palladium in $Fe_{1-x}S$ from 950 to 450°C under controlled fS_2 and fH_2 // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1995. V. 59. № 23. P. 4881–4888.

Barnes S.J., Liu W. Pt and Pd mobility in hydrothermal fluids: Evidence from komatiites and from thermodynamic modelling // *Ore Geol. Rev.* 2012. V. 44. P. 49–58. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2011.08.004>

Cabri L.J., Harris D.C. Michenerite (PdBiTe) redefined and froodite (PdBi₂) confirmed from the Sudbury area // *Can. Mineral.* 1973. V. 11. P. 903–912.

Cabri L.J., LaFlamme G.J.H. The mineralogy of the platinum-group elements from some copper-nickel deposits of the Sudbury area, Ontario // *Econ. Geol.* 1976. V. 71. P. 1159–1195.

Cafagna F., Jugo P.J. An experimental study on the geochemical behavior of highly siderophile elements (HSE) and metalloids (As, Se, Sb, Te, Bi) in a *mss-iss*-pyrite system at 650°C: A possible magmatic origin for Co-HSE-bearing pyrite and the role of metalloid-rich phases in the fractionation of HSE // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2016.

- V. 178. №. 1. P. 233–258.
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.12.035>
- Campos-Alvarez N.O., Samson I.M., Fryer B.J.* The roles of magmatic and hydrothermal processes in PGE mineralization, Ferguson Lake deposit, Nunavut, Canada // *Miner. Deposita*. 2012. V. 47. №. 4. P. 441–465.
- Chelle-Michou C., Chiaradia M.* Amphibole and apatite insights into the evolution and mass balance of Cl and S in magmas associated with porphyry copper deposits // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2017. V. 172. № 11. P. 105.
<https://doi.org/10.1007/s00410-017-1417-2>
- Childs J. D., Hall S. R.* The crystal of michenerite, PdBiTe* // *Can. Mineral.* 1973. V. 12. P. 61–65.
- Crerar D.A., Susak N.J., Borcsik M., Schwartz S.* Solubility of the buffer assemblage pyrite + pyrrhotite + magnetite in NaCl solutions from 200 to 350°C // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1978. V. 42. № 9. P. 1427–1437.
- Dare S.A.S., Barnes S.-J., Prichard H.M.* The distribution of platinum group elements (PGE) and other chalcophile elements among sulfides from the Creighton Ni–Cu–PGE sulfide deposit, Sudbury, Canada, and the origin of palladium in pentlandite // *Miner. Deposita*. 2010. V. 45. P. 765–793.
<https://doi.org/10.1007/s00126-010-0295-6>
- Duran C.J., Barnes S.-J., Corkery J.T.* Geology, petrography, geochemistry, and genesis of sulfide-rich pods in the Lac des Iles palladium deposits, Western Ontario, Canada // *Miner. Deposita*. 2016. V. 51. P. 509–532.
<https://doi.org/10.1007/s00126-015-0622-z>
- Durazzo A., Taylor L.A.* Exsolution in the mss-pentlandite system: Textural and genetic implications for Ni-sulfide ores // *Miner. Deposita*. 1982. V. 17. P. 313–332.
- Etschmann B., Pring A., Putnis A., Grguric B.A., Studer A.* A kinetic study of the exsolution of pentlandite (Ni, Fe)₉S₈ from the monosulfide solid solution (Fe, Ni)S // *Am. Mineral.* 2004. V. 89. № 1. P. 39–50.
<https://doi.org/10.2138/am-2004-0106>
- Garuti G., Fiandri P., Rossi A.* Sulfide composition and phase relations in the Fe–Ni–Cu ore deposits of the Ivrea-Verbano basic complex (western Alps, Italy) // *Miner. Deposita*. 1986. V. 21. P. 22–34.
- Haluzová E., Ackerman L., Pašava J., Jonášová Š., Svojtka M., Hrstka T., Veselovský F.* Geochronology and characteristics of Ni–Cu–(PGE) mineralization at Rožany, Lusatian Granitoid Complex, Czech Republic // *J. of Geosciences*. 2015. V. 60. P. 219–236.
<https://doi.org/10.3190/jgeosci.204>
- Helmy H. M., Ballhaus C., Berndt J., Bockrath C., Wohlgemuth-Ueberwasser C.* Formation of Pt, Pd and Ni tellurides: experiments in sulfide–telluride systems // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2007. V. 153. P. 577–591.
- Helmy H.M., Ballhaus C., Wohlgemuth-Ueberwasser C., Fonseca R.O.C., Laurenz V.* Partitioning of Se, As, Sb, Te and Bi between monosulfide solid solution and sulfide melt – application to magmatic sulfide deposits // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2010. V. 74. P. 6174–6179.
- Helmy H.M., Fonseca R. O. C.* The behavior of Pt, Pd, Cu and Ni in the Se-sulfide system between 1050 and 700°C and the role of Se in platinum-group elements fractionation in sulfide melts // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2017. V. 216. № 1. P. 141–152.
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.05.010>
- Holwell D.A., Zeinab A., Warda L. A., Smith D.J., Graham S.D., McDonald I., Smith J.W.* Low temperature alteration of magmatic Ni–Cu–PGE sulfides as a source for hydrothermal Ni and PGE ores: A quantitative approach using automated mineralogy // *Ore Geol. Rev.* 2017. V. 91. P. 718–740.
<https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2017.08.025>
- Ivanyuk G.Yu., Pakhomovsky Ya.A., Panikorovskii T.L., Mikhailova J.A., Kalashnikov A.O., Bazai A.V., Yakovenchuk V.N., Konopleva N.G., Goryainov P.M.* Three-D mineralogical mapping of the Kovdor phoscorite-carbonatite complex, NW Russia: II. Sulfides // *Minerals*. 2018. V. 8. № 7. P. 277.
<https://doi.org/10.3390/min8070292>
- Junge M., Wirth R., Oberthür T., Melcher F., Schreiber A.* Mineralogical siting of platinum-group elements in pentlandite from the Bushveld Complex, South Africa // *Miner. Deposita*. 2015. V. 50. № 1. P. 41–54.
- Kullerud G.* Monoclinic pyrrhotite // *Bull. Geol. Soc. Finl.* 1986. V. 58: P. 1. P. 293–305.
- Liu Y., Brenan J.* Partitioning of platinum-group elements (PGE) and chalcogens (Se, Te, As, Sb, Bi) between monosulfide-solid solution (MSS), intermediate solid solution (ISS) and sulfide liquid at controlled f_{O_2} – f_{S_2} conditions // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2015. V. 159. P. 139–161.
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.03.021>
- Liu W., Migdisov A., Williams-Jones A.* The stability of aqueous nickel (II) chloride complexes in hydrothermal solutions: results of UV–visible spectroscopic experiments // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2012. № 94. P. 276–290.
- Lu Z.Y., Jeffrey M.I., Zhu Y., Lawson F.* Studies of pentlandite leaching in mixed oxygenated acidic chloride-sulfate solutions // *Hydrometallurgy*. 2000. V. 56. P. 63–74.
- Misra K.C., Fleet M.E.* Chemical composition and stability of violarite // *Econ. Geol.* 1974. V. 69. P. 391–403.
- Morimoto N., Gyobu A., Mukaiyama H., Izawa E.* Crystallography and stability of pyrrhotites // *Econ. Geol.* 1975. V. 70. № 4. P. 824–833.
- Mountain B.W., Wood S.A.* Chemical controls on the solubility, transport, and deposition of platinum and palladium in hydrothermal solutions: A thermodynamic approach // *Econ. Geol.* 1988. V. 83. P. 492–510.
- Naldrett A.J.* From the mantle to the bank: the life of a Ni–Cu–(PGE) sulfide deposit // *S. Afr. J. Geol.* 2010. V. 113. № 1. P. 1–32.
- Nickel E.H., Ross J.R., Thornber M.R.* The supergene alteration of pyrrhotite–pentlandite ore at Kambalda, Western Australia // *Econ. Geol.* 1974. V. 69. P. 93–107.
- Nozaki H., Onoda M., Kosuda K.* Crystal structures and galvanomagnetic properties of epitaxial films in a Ni–S system. In: *Progress in solid state chemistry research*. Buckley R.W. (Ed.). Nova Science Publishers, Inc. 2007. P. 239–284.
- Ohmoto H., Rye R.O.* Isotopes of sulfur and carbon. In: *Barnes H.L. (Ed.). Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*, 2nd ed. Wiley, New York, 1979. P. 509–567.
- Peng G., Luhr J.F., McGee J.J.* Factors controlling sulfur concentrations in volcanic apatite // *Am. Mineral.* 1997. V. 82. P. 1210–1224.
- Qian G., Xia F., Brugger J., Skinner W.S., Bei J., Chen G., Pring A.* Replacement of pyrrhotite by pyrite and marcasite under hydrothermal conditions up to 220°C: An experi-

- mental study of reaction textures and mechanisms // *Am. Mineral.* 2011. V. 96. P. 1878–1893.
- Pan L.-C., Hu R.-Z., Wang X.-S., Bi X.-W., Zhu J.-J., Li C.* Apatite trace element and halogen compositions as petrogenetic-metallogenetic indicators: Examples from four granite plutons in the Sanjiang region, SW China // *Lithos.* 2016. V. 254–255. P. 118–130.
<https://doi.org/10.1016/j.lithos.2016.03.010>
- Pašava J., Vavřín I., Fryda J., Janoušek V., Jelínek E.* Geochemistry and mineralogy of Platinum-group elements in the Ransko gabbro–peridotite massif, Bohemian Massif (Czech Republic) // *Miner. Deposita.* 2003. V. 38. P. 298–311.
<https://doi.org/10.1007/s00126-002-0343-y>
- Sadove G., Konecke B.A., Fiege A., Simon A.C.* Structurally bound S^{2-} , S^{1-} , S^{4+} , S^{6+} in terrestrial apatite: The redox evolution of hydrothermal fluids at the Phillips mine, New York, USA // *Ore Geol. Rev.* 2019. V. 107. P. 1084–1096.
<https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2019.03.033>
- Smith J.W., Holwell D.A., McDonald I., Boyce A.J.* The application of S isotopes and S/Se ratios in determining ore-forming processes of magmatic Ni–Cu–PGE sulfide deposits: a cautionary case study from the northern Bushveld Complex // *Ore Geol. Rev.* 2016. № 73. P. 148–174.
- Suárez S., Prichard H.M., Velasco F., Fisher P.C., McDonald I.* Alteration of platinum-group minerals and dispersion of platinum-group elements during progressive weathering of the Aguablanca Ni–Cu deposit, SW Spain // *Miner. Deposita.* 2010. V. 45. P. 331–350.
<https://doi.org/10.1007/s00126-009-0275-x>
- Sugaki A., Kitakaze A.* High form of pentlandite and its thermal stability // *Am. Mineral.* 1998. V. 83. № 1. P. 133–140.
- Tenailleau C., Pring A., Etschmann B., Brugger J., Grguric B., Putnis A.* Transformation of pentlandite to violarite under mild hydrothermal conditions // *Am. Mineral.* 2006. V. 91. P. 706–709.
<https://doi.org/10.2138/am.2006.2131>
- Tuba G., Molnar F., Ames D. E., Péntek A., Watkinson D.H., Jones P.C.* Multi-stage hydrothermal processes involved in “low-sulfide” Cu(–Ni)–PGE mineralization in the footwall of the Sudbury Igneous Complex (Canada): Amy Lake PGE zone, East Range // *Miner. Deposita.* 2014. V. 49. P. 7–47.
<https://doi.org/10.1007/s00126-013-0468-1>
- Valsami-Jones E., Ragnarsdottir K.V., Putnis A., Bosbach D., Kemp A.J., Cressey G.* The dissolution of apatite in the presence of aqueous metal cations at pH 2–7 // *Chem. Geol.* 1998. V. 151. P. 215–233.
- Wood S.A., Mountain B.W.* Thermodynamic constraints on the solubility of platinum and palladium in hydrothermal solutions: reassessment of hydroxide, bisulfide, and ammonia complexing // *Econ. Geol.* 1989. V. 84. P. 2020–2028.
- Wu C.-Z., Xie S.-W., Gu L.-X., Samson I.M., Yang T., Lei R.-X., Zhu Z.-Y., Dang B.* Shear zone-controlled post-magmatic ore formation in the Huangshandong Ni–Cu sulfide deposit, NW China // *Ore Geol. Rev.* 2018. V. 100. P. 545–560.
<https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2017.02.015>
- Xia F., Brugger J., Chen G., Ngothai Y., O’Neill B., Putnis A., Pring A.* Mechanism and kinetics of pseudomorphic mineral replacement reactions: A case study of the replacement of pentlandite by violarite // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2009. V. 73. P. 1945–1969.
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.01.007>
- Zhu W.-G., Zhong H., Hu R.-Z., Liu B.-G., He D.-F., Song X.-Y., Deng H.-L.* Platinum-group minerals and tellurides from the PGE-bearing Xinjie layered intrusion in the Emeishan Large Igneous Province, SW China // *Mineral. Petrol.* 2010. V. 98. P. 167–180.
<https://doi.org/10.1007/s00710-009-0077-y>

УДК 553.068.36;553.492.1

МЕСТОРОЖДЕНИЯ ДОВИЗЕЙСКИХ БОКСИТОВ И ЖЕЛЕЗО-АЛЮМИНИЕВЫХ РУД КМА И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ОСВОЕНИЯ

© 2021 г. И. И. Никулин^а, *, В. И. Старостин^б, А. А. Самсонов^б

^а Общество с ограниченной ответственностью “Норильскгеология”,
Гражданский пр., 11, Санкт-Петербург, 195220 Россия

^б Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

*e-mail: iinikulin@gmail.com

Поступила в редакцию 17.08.2020 г.

После доработки 21.12.2020 г.

Принята к публикации 13.02.2021 г.

Обобщены данные по геологии месторождений и проявлений бокситов в связи с богатыми железными рудами коры выветривания железисто-кремнисто-сланцевой формации докембрия Курской магнитной аномалии. Богатые железные руды и бокситы залегают под осадочным чехлом преимущественно палеозойского возраста на глубинах свыше 400 м. Потенциал железо-алюминиевого сырья в регионе сосредоточен в Большетроицком, Висловском, Олимпийском и Мелихово-Шебекинском месторождениях. Залежи бокситов и ферраллитов сформированы в довизейское время по филлитовидным сланцам оскольской (яковлевская свита) и курской (коробковская свита) серий нижнего протерозоя и сложены преимущественно бемитом (реже гиббситом) с гематитовой вкрапленностью, нередко со значительной примесью каолинита и хлорита. Средние содержания (мас. %) обычно $Al_2O_3 \sim 50.1$, $SiO_2 = 6.0$, $Fe_{общ.} = 14.0$. Общие ресурсы месторождений бокситов КМА, по данным авторов, составляют 1201.7 млн т ($P_1 + C_2 + C_1 + B$). Отработка подземным способом, даже при небольших проектных мощностях 1.0–2.5 млн т/год в сумме, покрывает дефицит глинозема, восполняемого импортом из-за рубежа.

Ключевые слова: железисто-кремнисто-сланцевая формация, богатая железная руда, бокситы, кора выветривания, Курская магнитная аномалия, КМА

DOI: 10.31857/S0016777021040055

ВВЕДЕНИЕ

Поверхность земной коры постоянно подвергается изменениям, обусловленным общей геодинамикой планеты, экзогенными процессами, продуктами жизнедеятельности организмов и технологической деятельностью человечества. В результате становления кислородной атмосферы экзогенные процессы стали играть значительную роль в рудообразовании. В пределах Восточно-Европейской платформы известно несколько эпох интенсивного корообразования, из которых наиболее древней является довизейская. В довизейскую эпоху в пределах западной окраины современной Воронежской антеклизы образованы мощные залежи латеритов. На железистых кварцитах и джеспилитах Курской магнитной аномалии (КМА) сформированы богатые железные руды (БЖР), а преимущественно в Белгородском рудном районе — бокситы и ферраллиты. Подобным наиболее древним образованиям кор выветривания посвящено крайне малое число научных публикаций как в отечественной, так и зарубежной литературе.

Концентрация железа и алюминия в экзогенных условиях наиболее интенсивно протекает в условиях жаркого и влажного климата. В додевонское время произошло общее воздымание Воронежского кристаллического массива (ВКМ), сопровождавшееся внедрением гранитоидов, которые спровоцировали образование зон повышенной проницаемости. Так, под воздействием процессов механического и химического разрушения метаморфических пород курской серии (PR_1kr) образовались коры выветривания. Их большие мощности объясняются совокупной деятельностью главнейших агентов латеритообразования — гидроксильная группа метеорных и вадозных вод и кислород, при размельчении материнских пород интенсифицировали химическое воздействие кислорода на породообразующие минералы. В результате в Белгородском районе (в зоне одноименного палеоплато) создались необходимые гипсометрические градиенты и обусловленные ими мощные зоны дренажа, содействовавшие формированию столь же мощных латеритов с элементами линейных кор выветривания.

Фаза наибольшего подъема местности на территории КМА в раннем карбоне приходится на послетурнейское (елховское) – раннемалиновское время. Все бокситоносные зоны развиты одновременно на всю глубину существующей на тот момент трещиноватости в процессе взаимодействия горных пород с главнейшими агентами латеритообразования по аналогии с бокситоносной корой выветривания Южного Вьетнама (Новиков и др., 2018). Каолинит и бемит образовались непосредственно по исходным компонентам феллитовидных сланцев коробковской свиты курской серии, а не стадийно за счет друг друга, в результате чего сформировались ассоциации новообразованных минералов, наиболее богатых алюминием при незначительном содержании железа и кремнезема.

Большинство месторождений БЖР и алюминиевого сырья (ферраллиты, бокситы) в пределах КМА представляют собой сохранившиеся реликты довизейских кор выветривания. Залежи бокситов или их проявления фиксируются почти на всех железорудных месторождениях Белгородского рудного района КМА, но на четырех из них – Большетроицком, Висловском, Олимпийском и Мелихово-Шебекинском – они имеют промышленное значение. БЖР представляют собой массивные, однородные, реже тонкополосчатые, еще реже сланцеватые, немагнитные или слабомагнитные, мелко- и тонкозернистые породы темно-синей, красновато-бурой или зеленоватой окраски, развитые на головах железистых кварцитов. Нередко по железистым силикатным сланцам образованы ферраллиты со значительными мощностями. Высококачественные буро-красные и пастельно-белесые бокситы, сложенные преимущественно бемитом, имеют остаточные текстуры сланцев (первая и третья пачки коробковской свиты курской серии) и нечеткую пятнистость, связанную с неравномерным распределением тонкодисперсного гематита и гетита.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Изучение бокситов и железо-алюминиевых руд КМА проводилось по принципу от общего к частному, с выделением специфических признаков для интерпретации генезиса (Сапожников, Никитина и др., 1978), а затем формулировки критериев для практического использования. Поэтапно выполнялись: анализ предыдущих исследований по фондовым материалам (фондовые отчеты и керн скважин); сведение воедино фактического материала предыдущих работ с новыми данными, полученными авторами; микроскопическое изучение пород; типизация руд по выделенным признакам; диагностика минерального состава, в том числе тонкодисперсных разностей, при помощи современных прецизионных методов; интерпре-

тация данных в связи с генезисом гипергенных пород. Предлагаемый комплекс исследований обеспечил получение наиболее полных сведений для геологической интерпретации результатов, включая различные проблемы практического использования.

Микроскопически изучались строение и состав пород в прозрачных шлифах в проходящем и отраженном свете (NIKON Microphot FX-A и Leica Wild MPS52, Полам P-312 с компьютеризированным комплексом OLYMPUSBX51) и под бинокляром (NIKON SMZ-U).

Рентгенографический анализ бокситов проведен на Shimadzu и Siemens D-500 (ИФТТ РАН, г. Черноголовка Московской области) с использованием $\text{CoK}\alpha$ -излучения (локальный химический состав отдельных образцов определялся на X-Ray масс-спектрометре PW 2400 Philips и спектрометре последовательного действия Axios производства компании PANalytical (Нидерланды)), дифрактометре ARL X'TRA ($\text{CoK}\alpha$ -излучение) (Воронежский гос. университет, г. Воронеж), дифрактометре Rigaku Ultima IV ($\text{CuK}\alpha$, $\text{K}\beta$ фильтр – Ni) (Наноцентр БелГУ, г. Белгород) с однокоординатным полупроводниковым детектором D/TeX.

Термографический анализ проводился на приборах Derivatograph-C венгерской фирмы “МОН” (Наноцентр БелГУ) и японской Shimadzu DTG-60AH (НИГП АК “АЛРОСА”).

Микрозондовым методом проводился локальный рентгеноспектральный анализ элементного состава с помощью системы OXFORD INS (Воронежский госуниверситет). Локальность определения составляла более микрона (2–5 мкм). Измерения осуществлялись в разных точках каждого из образцов.

Для изучения морфологии глинистой фракции использовался сканирующий электронный микроскоп JEOL JSM-6380LV с РЭМ-приставкой рентгеновского микроанализатора для проведения локального электронно-зондового химического анализа образцов (INCAx-sight 7582 фирмы OXFORD INSTRUMENTS) (Воронежский госуниверситет).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Среди залежей довизейских латеритов КМА выделяются (Никулин, Савко, 2015): 1) месторождения площадного и контактово-площадного типа, 2) линейного типа и 3) закарстованные (фиг. 1). Продукты частичной дезинтеграции довизейских латеритов и их последующего перетолжения в раннекаменноугольное время представлены склоновыми (делювиальными), ручьевыми (пролювиальными), озерно-болотными и прибрежными отложениями. Эти осадочные глино-

земистые и железистые руды не представляют промышленной ценности из-за их маленьких мощностей (Алексеева, 1974). Они имеют исключительно научный интерес как аналог мел-эоценовых бокситов штата Джамму и Кашмир, расположенных в предгорьях Гималаев (Бортников и др., 2014).

МЕЛИХОВО-ШЕБЕКИНСКОЕ МЕСТОРОЖДЕНИЕ

Геологическое строение

Месторождение расположено в центральной части Белгородского рудного района КМА. По морфологии залежей отнесено к контактово-площадному типу. Протяженность месторождения с северо-запада на юго-восток составляет ~20 км, а ширина ~3 км (фиг. 2). В геологическом строении месторождения участвуют породы курской (метапесчаники ($PR_1^1kr_1$), сланцы ($PR_1^1kr_2$) и железистые кварциты ($PR_1^1kr_3$)) и оскольской (сланцы яковлевской свиты с прослоями железистых кварцитов, мраморизованных известняков и доломитов) серий. В западной части на поверхность докембрийского фундамента выходят породы архейского возраста (AR_2mh). На северном фланге месторождения зафиксирован массив сиенитов, который интрузирует породы протерозойского комплекса. Породы курской серии моноклинально залегают под углами 40° – 70° (в северной и центральной частях) и 25° – 50° (в южной части). Залегание несколько осложняется мелкой складчатостью и флексурными перегибами. Оскольская серия залегает без явных признаков несогласия на образованиях курской серии. Рельеф докембрийской поверхности месторождения на настоящий момент сохраняет основные черты древнего (довизейского) выровненного рельефа. Для него характерно наличие ряда высоких и низких пенепленезированных участков с пологим уклоном в юго-западном направлении. Наиболее высокое положение занимает центральная часть месторождения, где она представлена останцовой грядой, сложенной железистыми кварцитами и сланцами и вытянутой в северо-западном направлении. Склоны этого поднятия пологие, симметричные с мелкими впадинами типа силикатного карста глубиной до 26 м, что подтверждает трещинную природу коры выветривания. Самая низкая гипсометрическая ступень отмечается на периферийных частях месторождения, где она представлена склонами, небольшими поднятиями, долинообразными понижениями и закарстованными трещинами.

Месторождение представлено тремя залежами БЖР со средними мощностями (м): 75 (Западная), 70 (Центральная) и 65 (Восточная), которые разделены сланцами курской серии (фиг. 3).

Между Западной и Центральной залежами БЖР на пачке сланцев развиты бертьерин-бемитовые бокситы, составляющие главную залежь глиноземного сырья (41% запасов месторождения по C_2) (Петин, Сиротин, 2016). В восточной части месторождения по двум скважинам (скв. 2765, 3124) установлен останцово-карстовый профиль в кварц-серпичитовых сланцах яковлевской свиты. Восточная залежь мартитовых и железно-слюдково-мартитовых руд мощностью ~120 м частично расщеплена сланцами яковлевской свиты шириной 170–230 м, по которым развиты бокситы со средней мощностью 9.1 м.

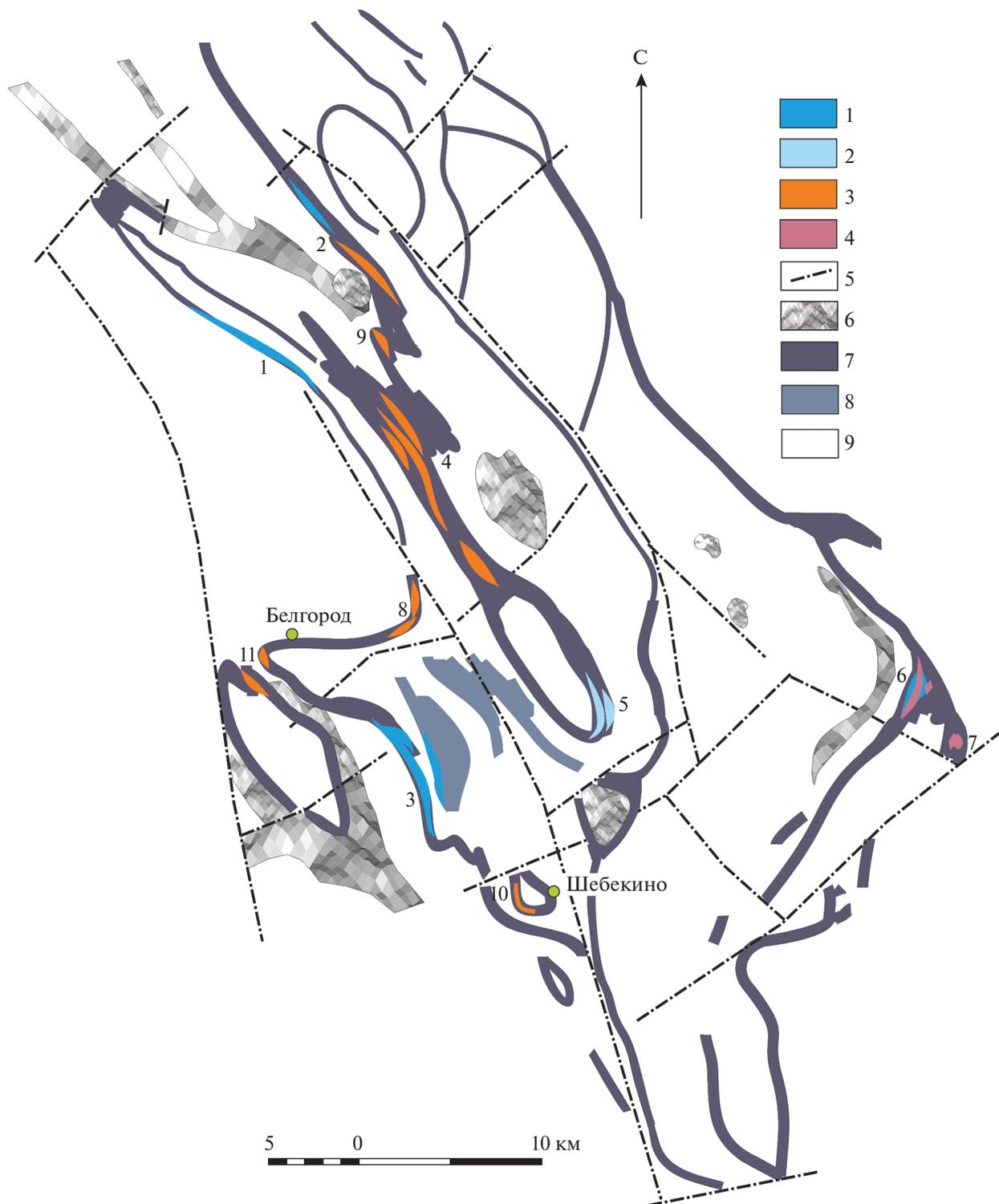
Минеральный состав

Железо-алюминиевые руды достаточно пестрые по своему составу. В бертьерин-бемитовых бокситах значительно распространен каолинит, достигая в отдельных прослоях 85%. В меньшей степени распространен гиббсит (5–15%) обязательно в верхних горизонтах в ассоциации с бертьерином (до 17%). В подчиненном состоянии, но повсеместно встречается тонкодисперсный гематит в некоторой ассоциации с гетитом.

Бемит является наиболее распространенным минералом свободного глинозема как в латеритных, так и в осадочных бокситах на периферии месторождения. Выделяются две генерации: бемит-I – метаколлоидный и микролитовый и бемит-II. В свою очередь, последний условно разделяется на два подтипа бемит-II₁ – преимущественно метасоматический, кристаллический и бемит-II₂ – инфильтрационный раннекатагенетический минерал, встречающийся только в кристаллической форме (Сиротин, Белявцева, 2010). Лишь незначительная часть скрытокристаллического бемита в составе железо-алюминиевых руд и бокситов является реликтовой, первичной. Генерации и разновидности бемита отличаются также по оптическим показателям. Бемит осадочных бокситов почти не отличается от бемита остаточных бокситов.

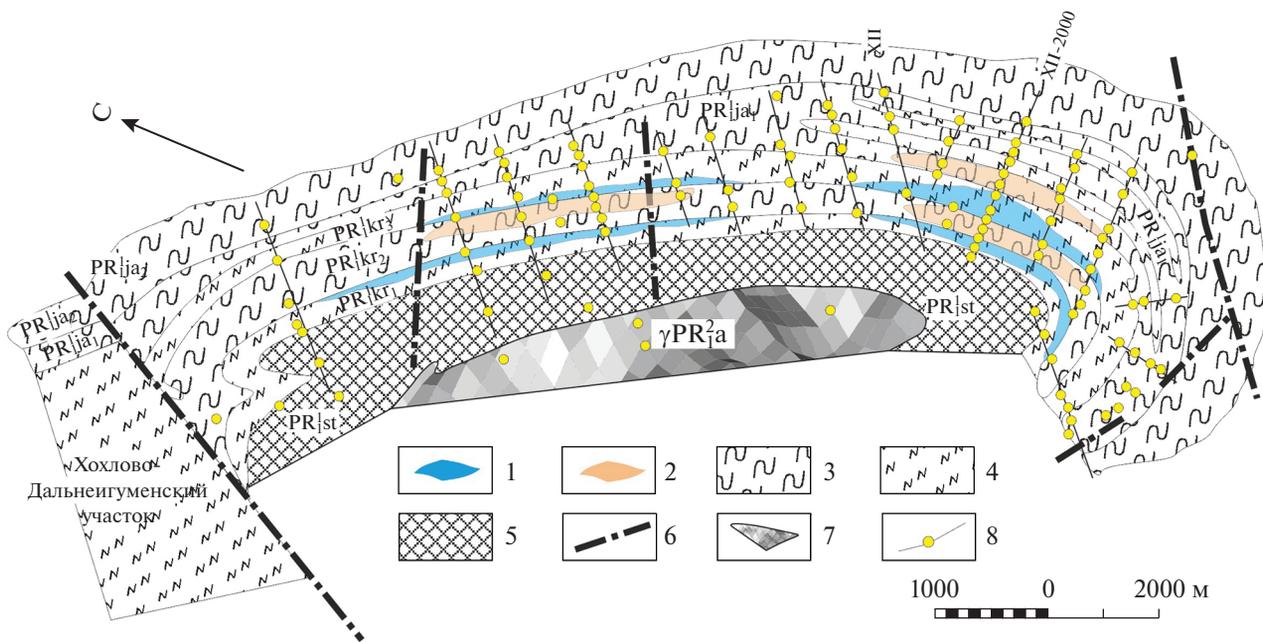
Гиббсит менее распространен, образуя две генерации: гиббсит-I кристаллический и гиббсит-II крупнокристаллический с двумя разновидностями: II₁ и II₂. Гиббсит-I преимущественно входит в состав псевдобобовин и в состав обломков бокситовых псаммитов и гравелитов. В красных тонкодисперсных бокситах не встречен. В белых бокситах его примесь обнаруживается рентгенографическим методом. Установлена метаколлоидная форма гиббсита в обломках как возможный результат раскристаллизации. Диаспор образует иногда заметные примеси, встречаясь только в ассоциации с бертьерином.

Каолинит также является порообразующим минералом, но при этом встречается только в от-

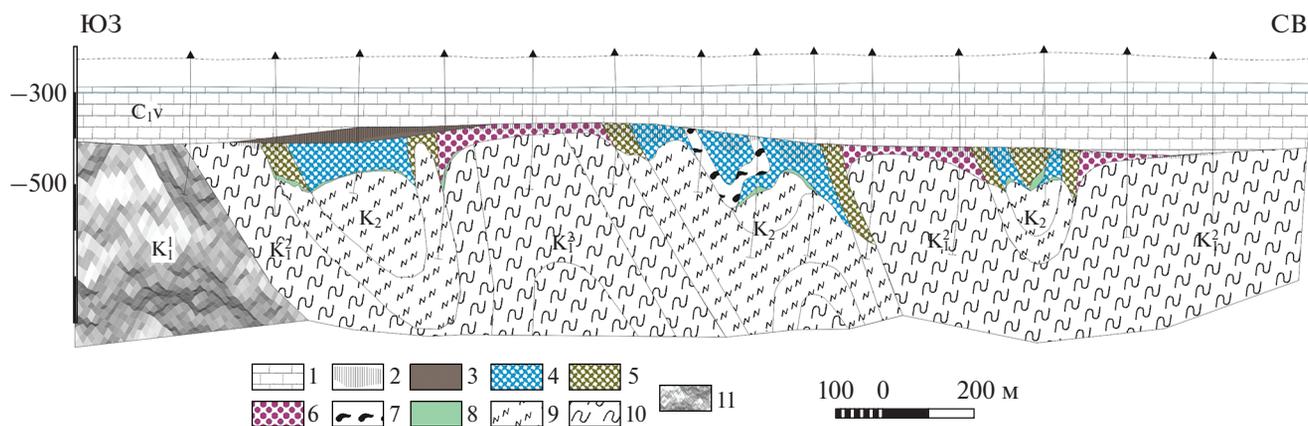


Фиг. 1. Геологическая схема развития различных типов залежей палеокор выветривания Белгородского района КМА (Никулин, Савко, 2015).

1 – площадная КВ; 2 – контактно-площадная КВ; 3 – линейная КВ; 4 – закарстованная КВ; 5 – тектонические нарушения; 6 – магматические тела; 7 – железистые кварциты и сланцы курской серии; 8 – оскольская серия; 9 – комплекс верхнеархейских образований. Подписи к месторождениям: 1 – Яковлевское, 2 – Ольховатское, 3 – Разуменское, 4 – Гостищевское, 5 – Мелихово-Шебекинское, 6 – Большетроицкое, 7 – Шемраевское, 8 – Висловское, 9 – Тетеревино-Малиновское, 10 – Таволжанский участок; 11 – Олимпийское.



Фиг. 2. Геологическая схема Мелихово-Шебекинского месторождения по (Сиротин, 1977) с дополнениями. 1 – железорудная KB; 2 – бокситы и ферралиты; 3 – сланцы; 4 – железистые кварциты; 5 – углеродистые микросланцы и аркозовые песчаники стойленской свиты; 6 – тектонические нарушения; 7 – граниты атаманского интрузивного комплекса (PR²a); 8 – разведочные скважина и профиль.

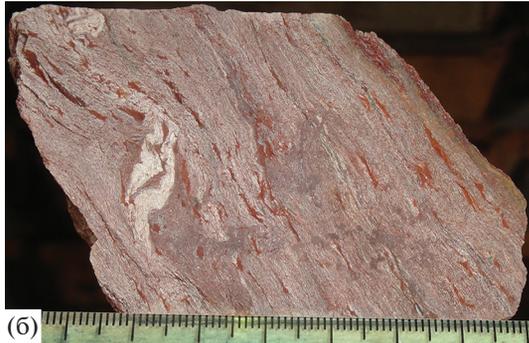


Фиг. 3. Геологический разрез KB Мелихово-Шебекинского месторождения. Составлен по С.И. Чайкину с дополнениями по данным ГРП (2006 г.). 1 – нижнекаменноугольный известняк; 2 – карбонатизированные руды; 3 – переотложенные железорудные брекчии; 4 – маргитовые и железослюдково-маргитовые БЖР; 5 – железослюдково-тонкодисперсно-гематитовые и тонкодисперсно-гематит-гетитовые БЖР; 6 – бокситы; 7 – сильновыветрелые междурудные сланцы (филлитовидные); 8 – слабоокисленные железистые кварциты; 9 – железистые кварциты; 10 – сланцы, вмещающие зону окисления железистых кварцитов; 11 – метапесчаники.

дельных прослоях. В рыхлых продуктах палеокоры выветривания он характеризуется несовершенной структурой. Каолинит из уплотненных железисто-серицито-каолинитовых пород подошвы залежей бокситов характеризуется заметным содержанием тонкодисперсного гематита, плейчатостью, где тонкая система трещин мощ-

ностью 0.1–0.5 мм выполнена гематит(тонкодисперсный)-серицит-каолинитовым агрегатом.

Тонкодисперсный гематит и гетит (а также лимонит) в породах зоны свободного глинозема постоянно присутствуют. В бокситах содержание гематита размером менее 100 нм в среднем составляет 4–5, иногда до 20% (фиг. 4а). Гетита не



более 10%, но он может образовывать гнезда внутри бокситов с концентрацией до 82%.

В ряде разрезов подзона кондиционных бокситов представлена тонкопористыми землистыми бокситами. Кроме того, на месторождении установлен белый тонкодисперсный тип боксита высокого качества. Эти бокситы диагенетически преобразованы с незначительной фазой гиббсита, бертьерина и каолинита.

Химический состав руд

Химический состав бокситов, развитых по сланцам курской серии, едва заметно отличается от таковых, развитых по породам оскольской серии. Среднее содержание (%) $Al_2O_3 = 53.1$, $SiO_2 = 9.9$, $Fe_{общ.} = 14.4$. Резкое увеличение содержания FeO при уменьшении количества SiO_2 соответствует развитию высокоглиноземистых шамозитов, а резкое уменьшение содержания FeO при увеличении количества SiO_2 соответствует развитию каолинита. В ферраллитах среднее содержание $Al_2O_3 = 25.5\%$, $SiO_2 = 14.8\%$, $Fe_{общ.} = 30.3\%$ с кремниевым модулем 1.7. На южном фланге месторождения в породах яковлевской свиты установлено проявление фосфора в породах мощностью 16.6 м (скв. 2718) при среднем содержании $P_2O_5 = 8.9\%$.

В бокситах Мелихово-Шебекинского месторождения в промышленных концентрациях содержатся галлий (11–210 г/т), ванадий (160–850 г/т), литий (19–673 г/т), в аномальных концентрациях бор ($B_2O_3 = 100–5500$ г/т) (Латеритные ..., 1976). Все пробы бокситов и ферраллитов имеют повышенный радиационный фон до 165 мкР/ч.

Приведенный тип бокситов, по сравнению с другими бокситами КМА, имеет более высокое содержание Al_2O_3 и SiO_2 , более низкий кремниевый модуль (5.3), содержит значительно меньше карбонатов, но значительно больше каолинита.

БОЛЬШЕТРОИЦКОЕ МЕСТОРОЖДЕНИЕ

Геологическое строение

Расположено в юго-западной части Белгородского рудного района и приурочено к крутому изгибу Корочанско-Большетроицкой или Корочанско-Мухинской магнитной аномалии (см. фиг. 1). В последнее время по геофизическим данным ее принято относить к более протяжен-

Фиг. 4. Разновидности бокситов КМА: а – боксит бемитовый массивный гематитизированный, обр. 15, глуб. 449.1 м; б – ферраллит гематит-бемитовый слоистый, обр. 6, глуб. 462.0 м; в – боксит бемитовый гематитизированный слоистый, обр. 66, глуб. 611.7 м; г – ферраллит гематит-гетит-бемитовый слоистый, обр. 9, глуб. 727.2 м.

Таблица 1. Содержания глинозема в коре выветривания Большетроицкого месторождения (127 проб)

Тип руд	Fe _{общ.}	Fe ₂ O ₃	FeO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	П.п.п.	CaO	MgO	MnO	S _{общ.}	TiO ₂
Боксит, минимальный глинозем	7.96	11.38	6.09	23.88	44.08	0.08	17.28	0.21	0.54	0.020	0.040	1.06
Боксит, максимальный глинозем	13.35	19.09	7.41	5.00	61.10	0.10	12.16	0.24	0.45	0.019	0.100	1.45
Боксит, среднее глинозема	12.08	17.28	9.32	12.58	52.65	0.10	14.21	0.34	0.63	0.04	0.07	1.29
Ферраллит, среднее глинозема	17.16	24.55	15.93	9.4	41.56	0.13	19.66	2.14	1.34	0.04	0.31	1.07

ной Прохоровско-Большетроицкой рудной зоне. В структурном отношении месторождение рассматривается как синклиналь в составе Корочанско-Большетроицкой грабен-синклинали, а последняя является частью Белгородского грабен-синклинория. В ядре Большетроицкой синклинали фиксируются рудоносные породы курской серии нижнего протерозоя. Горизонты латеритов отнесены к площадному типу с интенсивной карстованностью. Залежи БЖР, бокситов и ферраллитов сформировались в довизейской коре выветривания, развитой на породах курской серии (Никулин, 2017). Бокситы развиты на породах верхней сланцевой подсветы коробковской свиты kr_4 , а залегающие под ними БЖР и ферраллиты – по кварцито-сланцам и железистым кварцитам, относимым к верхней рудоносной подсвете (PR_1kr_3). В центральной и восточной частях месторождения бокситы размыты, и на палеоповерхность выходят БЖР (фиг. 5), где их мощности увеличены за счет развития карстовых процессов. В западном направлении от скважины к скважине мощность бокситов постепенно нарастает от 7 до 67 м (фиг. 6). Предполагается, что они в виде пологозалегающего плаща (углы падения не более $5^\circ-7^\circ$) покрывают нижележащую залежь богатых руд, образовавшихся в зоне выветривания железистых кварцитов коробковской свиты. Профиль выветривания представлен субгоризонтальными зонами (сверху вниз): 1) сидеритизированная гематитовая и незначительная (десятки сантиметров) гематит-бемит-сидеритовая, 2) собственно латеритная (рыхлая мартитовая или мартит-железнослюдковая и бемитовая с каолинитом, гиббситом и диаспором), 3) слабоокисленных железистых кварцитов.

Минеральный состав

Минеральный состав бокситов во многом повторяет бокситы Мелихово-Шебекинского месторождения: бемит до 89%, гиббсит не более 15%, гетит 10–15% (без учета монопрослоев и линз), тонкодисперсный гематит 5–55% (фиг. 4б).

Здесь *бертьерин* развит более масштабно (мощность бертьеринизированного горизонта превышает 20 м), но средние содержания такие же. Для ожелезненных разновидностей характерно порошокатое (почти талькоподобное) строе-

ние агрегатов бемита и гиббсита. Бурые бемитовые руды с метаколлоидной фазой бемита с пятнистой (неочковой) текстурой, пятнистость нечеткая, связаны с неравномерным распределением тонкодисперсного гематита. Каолинит встречается в основном в верхних частях разрезов и в зонах плохого дренажа на контакте с подстилающими породами.

Псевдобобовины бокситов сложены бертьерином с незначительной примесью бемита. Такие бокситы серые, светло-серые, зеленовато-серые, каменистые, плотные, с содержанием FeO до 20%. Псевдоцемент состоит преимущественно также из бертьерина и тонкодисперсного гематита, по мере удаления последнего появляются микроучастки метаколлоидного тонкочешуйчатого бемита: сростки пластинчатых и вытянуто-ромбоэдрических кристаллов бемита размером до 0.003–0.005 мм, в дальнейшем он переходит в более крупнокристаллический с размером кристаллов до 0.04–0.08 мм.

Каолинит из уплотненных железисто-серицит-каолинитовых пород, лежащих в подошве бокситов, характеризуется заметным содержанием тонкодисперсного гематита, плойчатостью; породы разбиты тонкой системой трещин мощностью 0.1–0.5 мм, выполненных гематит(тонкодисперсный)-серицит-каолинитовым агрегатом (через систему микротрещин осуществлялся сульфозионный транзит тонкодисперсного гематита и серицита – несомненное доказательство потери первичного объема сланца).

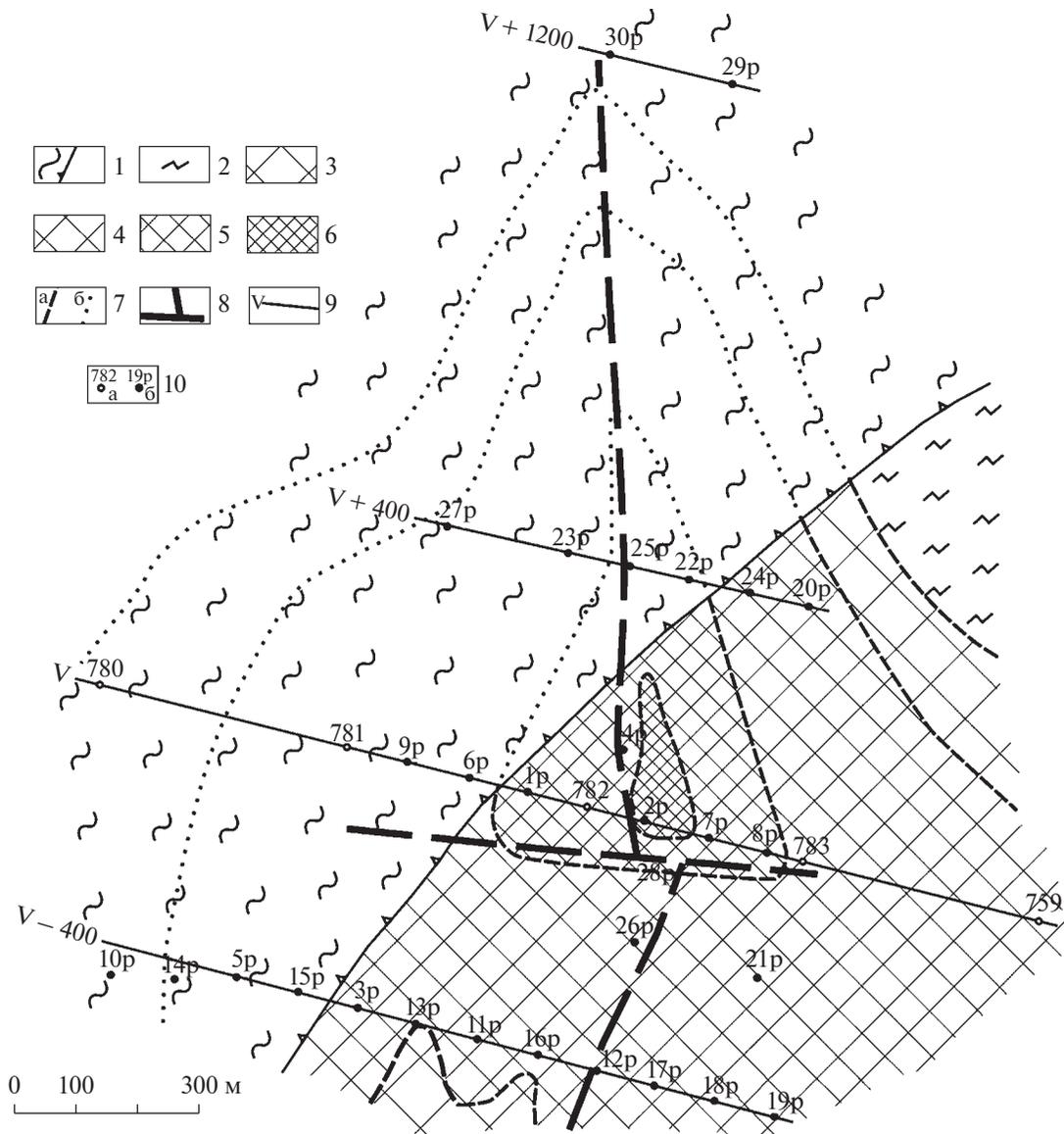
Химический состав

Химический состав бокситов и ферраллитов варьирует в пределах их промышленной значимости (табл. 1). Все пробы бокситов и ферраллитов имеют повышенный радиационный фон до 213 мкР/ч.

ВИСЛОВСКОЕ МЕСТОРОЖДЕНИЕ

Геологическое строение

Расположено северо-восточнее г. Белгород, где приурочено к южной части Яковлевской синклинали и ее продолжению – Белгородской синклинальной зоне. Бокситы мощностью от 0.25 до 48.6 м развиты по филлитовидным сланцам верх-



Фиг. 5. Геологическое строение Большетроицкого месторождения под палеоген-каменноугольным осадочным чехлом по (Безуглый, Никулин, 2010) с дополнениями.

1 – бокситы по сланцам верхней подсвиты коробковской свиты PR₁kg₄; 2 – железистые кварциты и филлитовидные сланцы kg₂₋₃; 3–6 – БЖР (мощности: 3 – 0–50 м, 4 – 50–150 м, 5 – 150–250 м, 6 – 250–300 м); 7 – изопахиты мощности рудной залежи: а) под осадочным чехлом, б) под сланцами PR₁kg₄; 8 – оси зон дробления и повышенной трещиноватости; 9 – разведочные профили и их номера; 10 – буровые скважины поисково-оценочной (а), разведочной (б) стадий.

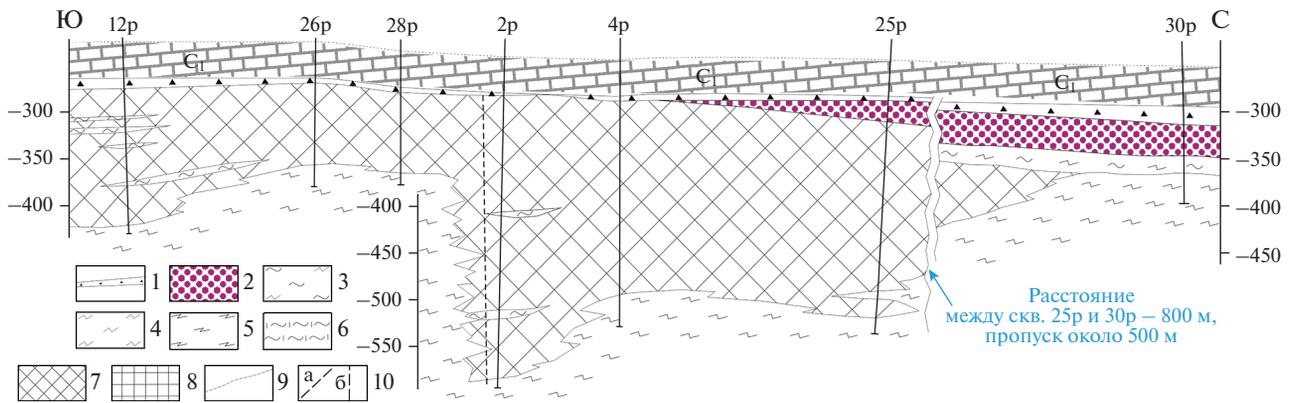
ней подсвиты стойленской и коробковской свит курской серии и яковлевской свиты оскольской серии в виде узких (50–400 м) и сильно вытянутых (1–10 км) пяти залежей северо-западного простирания. Их глубина залегания варьирует в пределах 511–787 м.

Сланцы межрудные и перекрывающие железистые кварциты выветрены на значительную глубину, особенно в приконтактных зонах (фиг. 7). По сланцам, подстилающим железистые кварциты, бокситы развиты значительно реже, чем по сланцам, перекрывающим железистые кварциты.

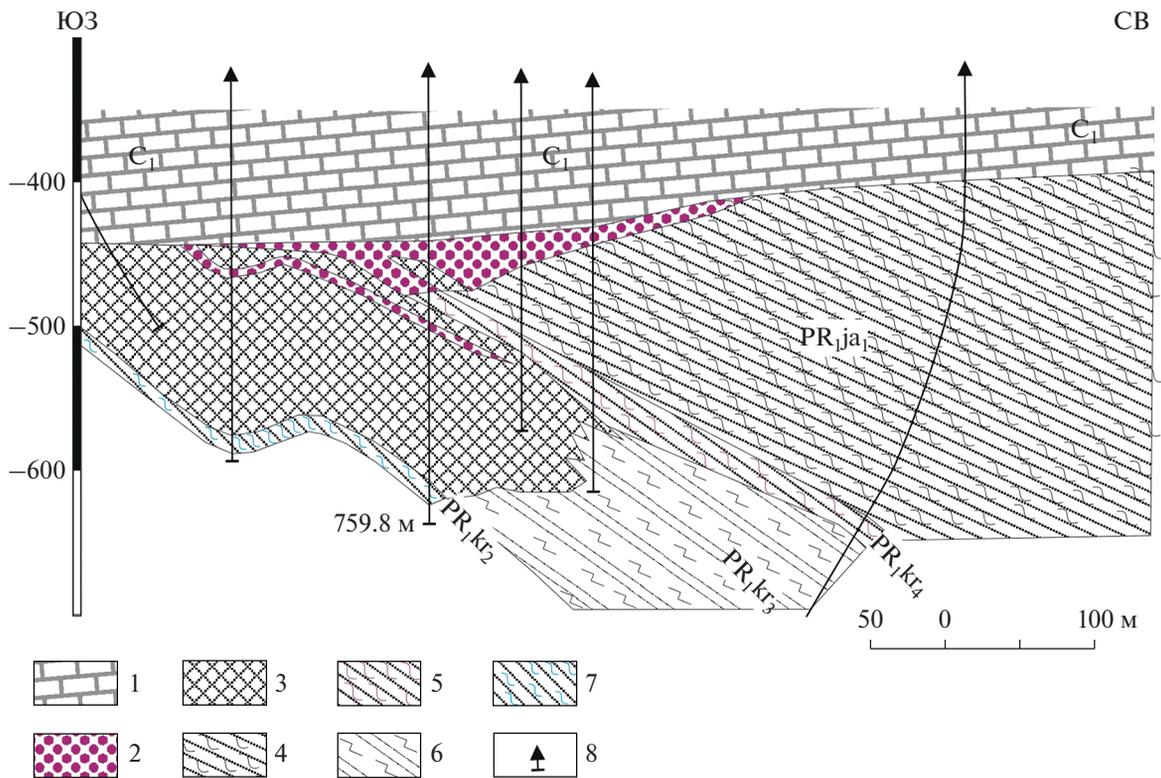
Менее благоприятны для бокситообразования кварцево-серицитовые сланцы с вкрапленностью магнетита и гематита.

Минеральный состав

Основным минералом является *бемит*, в подчиненном количестве – *гибсит*. (фиг. 4в). Гиббитовые руды с пятнистой текстурой представляют собой ближайшую разновидность гиббитовых со сплошной раскристаллизацией, во многих разрезах являясь их предшественниками. В ниж-



Фиг. 6. Геологический разрез Большетроицкого месторождения по (Безуглый, Никулин, 2010) с дополнениями. 1 – карбонатные породы и рудные конгло-брекчии нижнекаменноугольных отложений (C_1); 2 – бокситы, Fe–Al-породы PR_1kg_4 ; тела сланцев среди Fe-кварцитов kr_{2-3} ; 3 – толща, переходная от сланцев к Fe-кварцитам; 4 – Fe-кварциты kr_{2-3} ; 5 – Fe-кварциты kr_1 ; 6 – филлитовидные сланцы PR_1st ; 7 – богатые Fe-руды в kr_{2-3} ; 8 – богатые Fe-руды в kr_1 ; 9 – предполагаемые (условные) границы; 10 – предполагаемый разлом (а); предполагаемая ось зоны дробления (б).



Фиг. 7. Разрез Висловского месторождения по (Никитина, Алексеева, 1974) с дополнениями. 1 – карбонатные нижнекаменноугольные отложения (C_1); 2 – бокситы, Fe–Al-породы; 3 – БЖР; 4 – сланцы углеродисто-кварцево-сланцевые тонкослоистые с прослоями слабрудных кварцитов и метаконгломератов яковлевской свиты (PR_1ja_1); 5 – углеродистые микросланцы верхней сланцевой подсвиты коробковской свиты (PR_1kr_4); 6 – кварциты силикатно-магнетитовые и карбонатно-магнетитовые с прослоями межрудных сланцев, слабрудных кварцитов верхней железорудной подсвиты коробковской свиты (PR_1kr_3); 7 – сланцы кварц-хлорит-сланцевые нижней сланцевой подсвиты коробковской свиты (PR_1kr_2); 8 – геологоразведочные скважины.

ней части зоны очковые руды (овальные образования размером $1.0 \times 0.5 \times 0.1$ мм, длина которых ориентирована по падению реликтовой сланцеватости) редкие, плоские. Основная масса поро-

ды имеет реликтовую лепидобластовую структуру и приобретенную вторичную пloidчатость. Вверх по разрезу редкоочковая структура эволюционирует в сторону плотноочковой, а основная масса

породы утрачивает реликтовую текстуру, замещаясь бурыми гелями. Здесь они составляют до 85–90% объема породы, в целом уплотняясь, а между ними сохраняются лишь тонкие каемки из смеси каолинита и тонкодисперсного гематита. Очевидно, что на стадии латеритообразования структура сплошной раскристаллизации была широко распространена в верхней части профиля, откуда обломки гиббситовых латеритов поступали в осадок. Подразумевается, что исключительно важную роль сыграли ежегодное чередование полного насыщения водой выветривающихся пород и их осушения в течение жаркого сухого сезона (Слукин и др., 2019), а также перманентное механическое воздействие биоты и химическое – продуктов ее жизнедеятельности (Slukin и др., 2016), что подтверждено в исследовании латеритов Центрального месторождения Чадобецкого поднятия, расположенного на Сибирской платформе на междуречье Ангары и Подкаменной Тунгуски (Слукин и др., 2014). В дальнейшем (уже на другой стадии) вдоль этих каемок развивается бертьерин, вторичный каолинит, сидерит. Еще выше по разрезу очковая структура заменяется структурой сплошной раскристаллизации гиббсита.

Агрегаты *каолинита* от подошвы вверх по разрезу приобретают интенсивную гипергенную микроплойчатость, а реликты серицита разворачиваются согласно пойчатости. В дальнейшем каолинит превращается в глиноземисто-каолиновый гель с разрушением реликтовой текстуры. К центру залежи формируется метаколлоидная гематит-каолинит-бемитовая ассоциация минералов (Никитина, Алексеева, 1974).

Пирит в качестве примеси встречается как в остаточных, так и осадочных бокситах и аллитах в виде вкрапленности, а также в виде выполнения трещин и пустот. Его зерна в основном неправильной формы, по мере увеличения их размера начинает отчетливо проявляться кубическая форма кристаллов. Пирит широко распространен в перекрывающих, особенно углистых породах, где формы его выделений разнообразны – от мельниковита до желваковых стяжений и агрегатов кристаллов кубической формы размером до 1 см и более.

Минеральные формы микроэлементов в сланцах и развитых по ним бокситах разнообразны, большая часть находится в рассеянном виде. Главными минералами-носителями редких элементов в сланцах являются легко изменяющиеся в условиях выветривания слюды (биотит, серицит), акцессорные минералы тяжелой фракции (ильменит, рутил, сфен и др.) и сульфиды, распределение которых в разрезах очень неравномерное. В корках выветривания отмечается связь большинства микроэлементов с гидрооксидами алюминия и железа, глинистыми минералами, в

том числе и вновь образованными (каолинит, бертьерин); акцессорными минералами тяжелой фракции.

Химический состав

Средние содержания (мас. %): $Al_2O_3 = 49.50$, $SiO_2 = 7.74$, $Fe_{общ.} = 17.16$, $FeO = 14.57$, П.п.п. = 16.04 при кремниевом модуле 6.4. В бемитовом и гиббситовом профилях распределение лантаноидов не имеет принципиальных различий (табл. 2). В разрезе скв. 2209 происходит накопление всех лантаноидов (и легких, и средних, и тяжелых), в псевдобобовых плотных – уменьшение, а в кавернозных псевдообломочных – увеличение их содержания: легких (La – 167.56 г/т; Ce – 202.84 г/т, Pr – 3.96 г/т), средних (особенно Nd – 69.69 г/т, Sm – 13.17 г/т) и тяжелых (Сиротин, Белявцева, 2010). Все пробы бокситов и ферраллитов имеют повышенный радиационный фон до 189 мкР/ч.

ОЛИМПЕЙСКОЕ МЕСТОРОЖДЕНИЕ

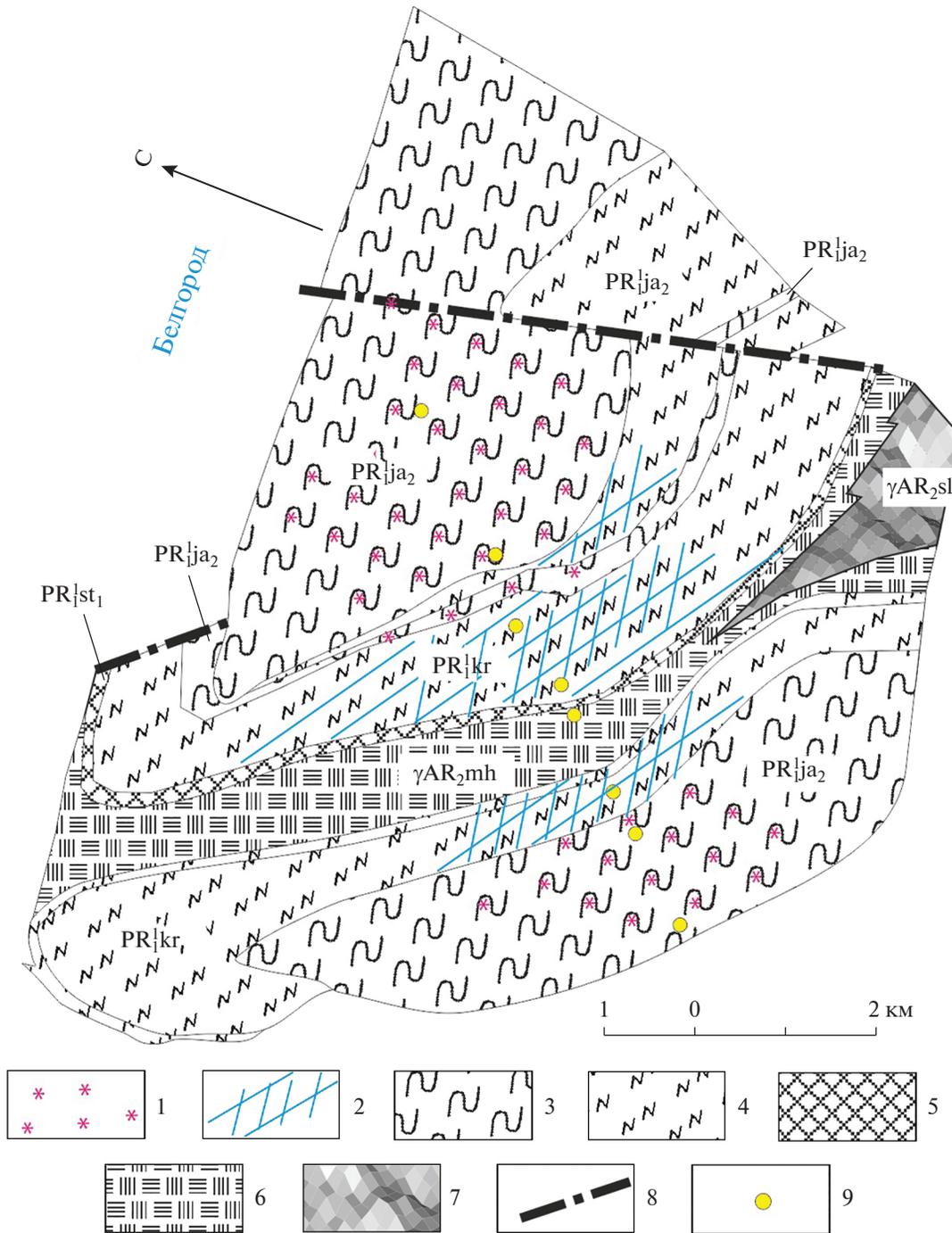
Геологическое строение

Находится в юго-западной части г. Белгород, на востоке граничит с Висловским и на юго-востоке с Разуменским месторождениями (фиг. 8). Северный участок приурочен к Олимпийской синклинали, ориентированной в северо-западном направлении, представляющей собой усложненное крыло Яковлевской синклинали. Южный (Тавровский) участок приурочен к Репнянской синклинальной структуре, отделяясь от Северного участка антиклинальной складкой, сложенной породами михайловской серии. У БЖР отмечена наибольшая мощность – 192 м. Бокситы развиты в семи залежах между залежами БЖР и по разрезу разбиты на четыре зоны с максимально зафиксированной мощностью до 150 м. Все зоны залежей бокситов развиты одновременно на всю глубину существующей трещиноватости, а все гипергенные минералы образованы непосредственно по исходным компонентам материнской породы и никак не стадийно за счет друг друга. Бокситы максимального качества слагают зону мощностью 19.6 м.

Бокситоносная закарстованная линейная палеокора выветривания развита преимущественно по кварц-серицитовым алеврофиллитам яковлевской свиты и в меньшей степени по нижней сланцевой подсвите коробковской свиты. В подошве выветрелый сланец имеет светло-зеленый цвет с явно выраженной первичной сланцеватостью и бурыми пятнами, выше теряет сцементированность и сменяется породой с тонкочешуйчатой структурой и реликтовой неясно выраженной сланцеватостью. Ферраллит здесь зеленовато-серого цвета с выраженной отчетливо реликтовой

Таблица 2. Содержание REE (г/т) и характерные отношения в глиноземной коре выветривания сланцев курской серии нижнего протерозоя Висловского месторождения

Элемент, отношение	Номера проб														
	зона I	зона II	зона III	зона IVa	зона IVб	Боксит осадочный	зона II	зона III	зона IVa	зона IVб	зона IVб				
	2209/1	2209/4	2209/7	2209/9	2209/11	2209/13	2209/14	2209/15	2209A/2	2209A/5	2209A/7	2209A/11	2209A/12		
La	28.47	36.56	31.84	57.62	119.42	63.49	167.56	121.71	6.76	5.16	4.41	74.68	49.82		
Ce	103.1	114.5	17.03	49.64	97.42	64.49	202.84	159.95	64.23	25.03	71.31	168.75	285.77		
Pr	7.35	9.84	3.96	9.04	17.37	9.96	29.82	22.96	1.94	1.08	1.33	16.62	12.21		
Nd	26.07	32.79	7.69	25.07	46.57	30.62	96.69	73.38	7.56	4.24	5.96	55.53	38.85		
Sm	5.78	6.75	1.95	3.72	7.22	5.14	13.17	11.93	2.42	2.57	2.52	7.73	7.14		
Eu	1.21	1.47	0.62	0.96	1.56	1.08	2.30	2.40	0.57	0.80	0.67	1.32	1.40		
Gd	4.62	5.02	2.78	3.70	6.36	5.18	9.28	9.93	2.56	3.66	3.19	4.47	4.37		
Tb	0.67	0.79	0.63	0.71	1.08	0.88	1.46	1.63	0.55	0.71	0.62	0.71	0.66		
Dy	3.66	4.69	4.28	4.83	6.80	5.61	9.00	10.24	3.79	4.65	3.86	4.38	3.60		
Ho	0.70	0.92	0.90	0.99	1.42	1.16	1.86	2.15	0.82	0.95	0.76	0.91	0.72		
Er	1.90	2.58	2.70	2.87	4.02	3.15	5.09	5.93	2.49	2.72	2.29	2.53	1.99		
Tm	0.29	0.42	0.44	0.46	0.64	0.47	0.74	0.87	0.41	0.43	0.35	0.41	0.31		
Yb	1.86	2.67	2.95	2.98	4.12	2.78	4.46	5.15	2.68	2.80	2.25	2.64	2.05		
Lu	0.27	0.39	0.44	0.45	0.61	0.42	0.66	0.80	0.40	0.43	0.33	0.39	0.30		
Y	17.46	22.24	20.78	23.44	35.17	30.79	46.24	52.82	19.76	22.85	20.43	21.35	16.30		
Σ (REE + Y)	203.4	241.7	98.99	186.4	349.78	225.22	591.17	481.85	116.94	78.08	120.28	362.42	425.49		
La/Yb	15.31	13.69	10.79	19.34	28.99	22.84	37.57	23.63	2.52	1.84	1.96	28.29	24.30		
Eu/Eu*	0.69	0.74	0.81	0.78	0.69	0.63	0.60	0.66	0.70	0.80	0.72	0.63	0.71		
ΣCe/ΣY	5.47	5.09	1.76	3.61	4.81	3.47	6.50	4.38	2.49	0.99	2.53	8.59	13.04		



Фиг. 8. Геологическая схема поверхности Олимпийского месторождения под каменноугольным осадочным чехлом по (Никулин, Савко, 2015) с дополнениями.
 1 – бокситы, Fe–Al-породы; 2 – БЖР; 3 – сланцы филлитовидные, металевролиты, алеврофиллиты кварц-серицитовые, метапесчаники; 4 – кварциты силикатно-магнетитовые и карбонатно-магнетитовые с прослоями междурудных сланцев, слабрудных кварцитов; 5 – метапесчаники кварцевые нижней подсвиты стойленской свиты (PR_{st1}); 6 – нерасчлененная толща сланцев, амфиболитов, плагиоклазовых порфиритов (и их туфов); 7 – гранодиориты и плагиокраниты салтыковского комплекса; 8 – тектонические нарушения; 9 – геологоразведочные скважины.

сланцеватостью, из разреза в разрез (по данным керна скважин) сменяется крепкой красно-бурого цвета породой с охристыми пятнами и линзами гетита.

Минеральный состав

Руды преимущественно *бемитовые* (до 68%) с заметным участием гематита и гетита, а также нешироко развитой микроплойчатостью из каолини-

Таблица 3. Генетическая классификация месторождений железо-алюминиевого сырья Российской Федерации

Группа (и источник вещества)	Тектоническое положение	Класс	Тип	Месторождение	Бокситоносная формация
Латеритная (алюмосиликат- ные породы дневной поверх- ности)	Платформы (щиты, антек- лизы, поднятия)	Кора выветрива- ния	Зональный	Висловское, Мелихово-Шебе- кинское	Латеритная остаточная
			Деформированный	Большетроиц- кое, Олимпий- ское	
		Элювиально-оса- дочный	Делювиально-про- лювиальный	Бурнинское	
			Овражно-балоч- ный	Тихвинское	
			Карстовый	Краснооктябрь- ское, Вежаю- Ворыквинское, Порожнинское	
			Озерный	Иксинское, Кировское, Боровичское	
		Срединные и краевые мас- сивы, поднятия	Элювиально-оса- дочный	Карстовый	
	Терригенный		Алювиальный	Кедва-Тобыс- ское	
			Озерно-болотный	Тимшерское	
	Прибрежно-мор- ской	Катавское, Сер- пеевское			
Островные дуги окраинных морей	Элювиально-оса- дочный	Карстовый	Красная Шапочка, Кальинское, Новокальин- ское, Черемухов- ское, Карское, Журавлинское, Боксонское, Обуховское	Латеритная остаточная	
Гидротермаль- ная (магматоген- ная)	Пассивная окраина	Гидротермально- осадочный	Озерно-болотный	Шенуровское, Саткинское, Черепцовское, Никитское	Осадочная маг- матогенная

та или хлорита (фиг. 4г). Псевдобобовины состоят из гиббсита, ориентированного согласно материнской сланцеватости. Карбонаты имеют ограниченное распространение. Гематит слагает цемент, пропитывающая боксит по реликтовой сланцеватости. В

кровле отмечаются делювиальноподобные железорудно-глиноземные породы. Очень характерно обилие микровключений из хлорита, каолинита и гидроксидов железа, а также микровключений гиббсита в хлоритовых прослоях.

Таблица 4. Запасы и прогнозные ресурсы бокситов и ферраллитов

№№	Участок КМА, месторождение	Запасы, млн т	Прогнозные ресурсы, млн т
1	Центральный, Мелихово-Шебекинское	177.0 (C ₂)	
2	Западный, Мелихово-Шебекинское	0.8 (C ₂)	
3	Ферраллиты общ., Мелихово-Шебекинское	111.0 (C ₂)	7.0 (P ₁)
4	Бокситы, Большетроицкое	186.5 (C ₂)	
5	Ферраллиты, Большетроицкое	55.0 (C ₂)	
6	Висловское	273.1 (B + C ₁ + C ₂)	
7	Бокситы, Олимпийское	150.4 (C ₂)	
8	Ферраллиты, Олимпийское	26.6 (C ₂)	115.0 (P ₁)
Суммарные:		980.4	122.0
Итого:		1102.4 (P₁ + C₂ + C₁ + B)	

Химический состав

По химическому составу бокситы мало отличаются от Висловских (ср. взвеш., %): Al₂O₃ = 51.36 (приведенный – 36.6), SiO₂ = 9.95, Fe_{общ.} = 17.10, CaO = 0.91, MgO = 0.6, V₂O₃ = 1570 г/т. Отмечены повышенные концентрации галлия, ванадия и лития. В двух пробах отмечена повешенная концентрация TiO₂ до 2.0%. Ферраллиты с мощностями 2.0–28.3 м распространены только в подошве и фрагментарно – в кровле основных залежей бокситов. Средние значения (%): Al₂O₃ = 34.4, SiO₂ = 22.6, Fe_{общ.} = 20.7, FeO = 14.57, П.п.п. = 16.04 при кремниевом модуле 6.4.

Проведена минералого-технологическая типизация, в результате которой выделены шамозит-бемитовый байеровский (57.1%) и каолинит-шамозит-бемитовый спекательный (42.9%) типы руд (Геология, вещественный состав ..., 1972). Все пробы бокситов и ферраллитов имеют повышенный радиационный фон до 177 мкР/ч.

Выделенный ряд месторождений латеритов КМА занимает особое место в бокситоносной формации Российской Федерации (табл. 3). Эти месторождения по генезису относятся к палеолатеритам алюмосиликатных пород довизейской дневной поверхности Восточно-Европейской платформы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, недра России имеют значительный ресурсный потенциал высокотехнологичных критических металлов (табл. 4), позволяющий создать новые или значительно увеличить объемы производства на действующих предприятиях за счет источников высокотехнологичных критических металлов – древних кор выветривания (Бортников и др., 2016). На КМА бокситы представлены геосинклинальным промышлен-

ным типом месторождений, связанным с карбонатно-сланцевыми формациями, развитыми в окраинных частях геосинклинальных прогибов в зонах их примыкания к консолидированным участкам земной коры – платформам, а также встречаются в других регионах в срединных частях геосинклиналей (Карпаль, 1977). Они приурочены, главным образом, к перегибам, тяготеющим к краевой части крупного антиклинория (Воронежская антеклиза). Описанные в этой работе бокситы и ферраллиты представляют собой автохтонные образования на метаморфических породах преимущественно курской и в меньшей степени оскольской серий. Метаморфические породы курской и оскольской серий являются главными источниками алюминия для бокситов. Самостоятельное промышленное значение имеют месторождения бокситов, которые характеризуются контактово-площадными корами выветривания, осложненными палеокарстами, и обладают максимальными размерами рудных залежей.

Отработка подземным способом, при даже небольших проектных мощностях 1.0–2.5 млн т/год в сумме, покрывает дефицит глинозема, восполняемого импортом из-за рубежа, в разные годы составляющим 3.6–5.1 млн т (Государственный доклад ..., 2019): в 2018 г. импортировано 4.7 млн т глинозема, в 2017 г. – 4.5 млн т. Более трех четвертей необходимого количества на протяжении длительного времени закупается в трех странах: Украине, Австралии и Казахстане, второстепенными поставщиками являются Бразилия, Ямайка и Ирландия, а также из Гвинеи.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят главного редактора академика Н.С. Бортникова и анонимных рецензентов за замечания, которые помогли улучшить статью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Алексеева З.И.* Бокситы осадочного происхождения на Висловском месторождении / Генетическая классификация бокситов и типы бокситовых месторождений СССР. М.: Наука, 1974. С. 152–160.
- Безуглый М.М., Никулин И.И.* Новые сведения о геологическом строении и характере рудоносности Большетроицкого месторождения (Белгородский район КМА) // Вестник ВГУ. Серия: Геология. 2010. № 2. С. 171–179.
- Бортников Н.С., Волков А.В., Галямов А.Л., Викентьев И.В., Аристов В.В., Лаломов А.В., Мурашов К.Ю.* Минеральные ресурсы высокотехнологичных металлов в России: состояние и перспективы развития // Геология рудных месторождений. 2016. Т. 58. № 2. С. 97–119.
- Бортников Н.С., Слукин А.Д., Жегалло Е.А., Боева Н.М.* Бемит-диапоровые бокситы провинции Джамму (Индия) как продукты переотложения латеритных кор выветривания различных горных пород // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Геология. 2014. № 2. С. 23–31.
- Геология, вещественный состав и генезис бокситов Белгородского района Курской магнитной аномалии. Воронеж: Воронежский университет, 1972. 162 с.
- Государственный доклад “О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2018 году”, Москва, 2019. С. 124–135.
- Карпаль Г.Р.* Промышленные типы месторождений бокситов и их геолого-экономическая оценка. М.: Недра, 1977. 259 с.
- Латеритные коры выветривания КМА и их редкометалльность. М.: Недра, 1976. 151 с.
- Никитина А.П., Алексеева З.И.* Висловское и Ольховатовское месторождения латеритных бокситов стадийного формирования (Воронежская антеклиз) // Генетическая классификация бокситов и типы бокситовых месторождений СССР. М.: Наука, 1974. С. 22–45.
- Никулин И.И.* Геология и генезис месторождений гипергенных железных руд (на примере Курской магнитной аномалии): дисс. ... д-ра геол.-мин. наук. Москва, 2017. 412 с.
- Никулин И.И., Савко А.Д.* Железорудные коры выветривания Белгородского района Курской магнитной аномалии / Труды научно-исследовательского института геологии Воронежского государственного университета. Воронеж: Воронежский гос. ун-т. Вып. 85, 2015. 102 с.
- Новиков В.М., Боева Н.М., Бортников Н.С., Жухлистов А.П., Крупская В.В., Бушуева Е.Б.* Каолин-бокситовое месторождение Чаймат (южный Вьетнам): типоморфные признаки каолинита и механизм формирования зонального профиля бокситоносной коры выветривания гранитов // Геология руд. месторождений. 2018. Т. 60. № 6. С. 575–589.
- Петин А.Н., Сиротин В.И.* Богатые железные руды и бокситы коры выветривания Мелихово-Шебекинского месторождения курской магнитной аномалии // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Геология. 2016. № 3. С. 141–144.
- Сапожников Д.Г., Никитина А.П., Богатырев Б.А.* и др. Закономерности размещения бокситовых месторождений СССР. М.: Наука, 1978. 256 с.
- Сиротин В.И.* Типы бокситового генетического комплекса и вопросы эволюции бокситообразования // Литогенез в докембрии и фанерозое Воронежской антеклизы. Воронеж, 1977. С. 49–61.
- Сиротин В.И., Белявцева Е.Е.* Лантаноиды как индикатор зональности латеритной (глиноземной) коры выветривания КМА // ДАН. 2010. Т. 432. № 1. С. 103–104.
- Слукин А.Д., Боева Н.М., Жегалло Е.А., Бортников Н.С.* Биогенное растворение кварца в процессе образования латеритных бокситов (по результатам электронно-микроскопического изучения) // ДАН. 2019. Т. 486. № 2. С. 228–232.
- Слукин А.Д., Бортников Н.С., Жегалло Е.А., Жухлистов А.П., Боева Н.М.* Гиббсит и каолинит в зоне биологической педотурбации латеритного профиля: разные судьбы (на примере месторождений Сибири, Индии, Гвинеи и Бразилии) // ДАН. 2014. Т. 458. № 5. С. 572.
- Slukin A.D., Bortnikov N.S., Zhegallo E.A. et al.* Biogenic-Abiogenic Interactions in Natural and Anthropogenic Systems // Lecture Notes in Earth System Sciences. Switzerland: Springer, 2016. P. 67–74.