
АКЦЕССОРНЫЙ КАССИТЕРИТ – ИНДИКАТОР РЕДКОМЕТАЛЛЬНОГО ПЕТРО- И РУДОГЕНЕЗА

© 2021 г. д. чл. В. И. Алексеев¹, *, почетный член Ю. Б. Марин¹

¹Санкт-Петербургский горный университет, 21-я линия, 2, Санкт-Петербург, 199106 Россия

*e-mail: alekseev_vi@pers.spmi.ru

Поступила в редакцию 02.06.2021 г.

После доработки 21.06.2021 г.

Принята к публикации 22.06.2021 г.

Статья является научным обзором исследований акцессорного касситерита редкометалльных гранитов и пегматитов (и сопутствующих грейзенов). Период обзора 1990–2021 гг. Систематизирована ранее известная и новейшая информация о морфологии, физических и химических свойствах акцессорного касситерита и возможности его промышленного использования. Создана сводная база количественных данных о составе и других параметрах касситерита, включающая 1759 анализов из 100 опубликованных источников. Подтверждены известные и установлены новые типоморфные признаки касситерита редкометалльных гранитов, пегматитов и грейзенов: концентрации изоморфных компонентов (Ta, Nb, Fe, Ti, Mn, W, Sc, In, Zr, Hf, U), индикаторные отношения (Nb/Ta, Zr/Hf, Fe/Mn), главные схемы изоморфизма (“тапиолитовая” и “гидротермальная”). Среднее суммарное содержание примесей в касситерите: 6.68 мас. % в гранитах, 4.87 мас. % в пегматитах, 1.18 мас. % в грейзенах. По опубликованным данным вычислены пределы растворимости тапиолита (Fe, Mn)(Ta, Nb)₂O₆ в структуре касситерита: в гранитах 0.1–11.0%; в пегматитах 0.7–12.8%; в грейзенах 0.1–3.3%. Предел изоморфной емкости касситерита находится в интервале 0.1–12.8 мас. % тапиолитового компонента. Отмечено, что танталосодержащий касситерит встречается преимущественно в плюмазитовых гранитах Li-F типа и лепидолитовых пегматитах LCT-типа с высокой концентрацией фосфора (0.12–2.50% P₂O₅). Содержание примеси Ta₂O₅ в акцессорном касситерите может достигать 17.9–18.4 мас. % и определяет дополнительные промышленные перспективы редкометалльных пегматитов и гранитов. Касситерит может служить альтернативным источником редких металлов – тантала, индия и скандия. Выделены проявления типового акцессорного касситерита: в гранитах массива Бовуар (Франция); в пегматитах месторождений Пирлесс (США) и Варутреск (Швеция); в грейзенах месторождений Кестер и Полярное (Якутия). Акцессорный касситерит – перспективный минерал-геохронометр редкометалльных гранитов и пегматитов, так как не подвержен радиационному повреждению и нарушению изотопной U-Pb системы.

Ключевые слова: касситерит, типоморфизм, типохимизм, плюмазитовый редкометалльный гранит, редкометалльный пегматит, грейзен, редкометалльные месторождения, петрогенезис, рудогенез, тантал, изоморфизм

DOI: 10.31857/S0869605521040031

ВВЕДЕНИЕ

Касситерит известен более трех тысячелетий и, будучи главным источником олова, послужил одной из материальных основ раннего развития человеческой цивилизации. Научный интерес к минералу сохраняется и усиливается на протяжении послед-

них ста лет. Установлено многообразие природных обстановок его образования – от магматической кристаллизации в гранитах и пегматитах до средне-низкотемпературного гидротермального образования в грейзенах и других метасоматитах. За простым на первый взгляд составом и строением этого минерала скрывается множество физических и химических особенностей, делающих его эффективным индикатором петрогенезиса гранитоидов и промышленного типа месторождений (Максимюк, Воронина, 1989).

С развитием высоких технологий растет практическое значение касситерита как промышленного источника редких металлов – тантала и индия (Никишина, Дробот, 2014; Гаськов и др., 2017; Alfonso et al., 2020). Повышение извлечения из касситерита высокотехнологичных металлов равносильно открытию и освоению новых месторождений (Сидоренко и др., 1992). Добавим, что касситерит пегматитов и грейзенов – популярный коллекционный и нетрадиционный ювелирный минерал, повышающий рентабельность отработки месторождений олова и редких металлов (Петроченков, 2018).

Интерес к касситериту как к минералу-индикатору петрогенезиса и концентратору редких элементов привел к появлению в 1960–80-х гг. ряда научных обзоров, в которых была систематизирована информация о касситерите различных генетических типов (Минералы..., 1965; Дир и др., 1966; Кузьменко, Еськова, 1968; Долманова и др., 1969; 1975; Максимюк, 1973; Месторождения..., 1980; Евзикова, 1984; Некрасов, 1984; Möller et al., 1983; 1988; Иванов и др., 1989; Максимюк, Воронина, 1989). По данным реферативной базы данных Web of Sciences, с 1990 г. в мире были изданы 1844 работы по различным вопросам изучения и практического использования касситерита: в период 1990–2000 гг. – 346; в 2001–2021 гг. – 1498 статей. В этом информационном потоке нами выявлено 432 опубликованных источника важных данных об акцессорном касситерите¹ редкометалльных гранитов, пегматитов и грейзенов. Но научный обзор и системный анализ новой информации об акцессорном касситерите после 1989 г. не проводился.

Цель статьи – создание современного научного обзора типоморфных особенностей касситерита редкометалльных гранитов, пегматитов и сопутствующих грейзенов и оценка возможности его использования в качестве индикатора редкометалльного петро- и рудогенеза, а также промышленного источника редких металлов. Период обзора публикаций с 1990 г. по настоящее время.

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ АКЦЕССОРНОГО КАССИТЕРИТА

Акцессорный касситерит установлен в гранитах в 1920-х гг. при поисках коренных источников оловянных россыпей Нигерии и Малайзии (Falconer, 1921; Scrivenor, 1928). Одним из полигонов его изучения стало плато Джос в Нигерии (Jacobson, 1945; Rushton, 1956; Williams et al., 1956; Максимюк, 1973; Möller et al., 1988). До 1970-х гг. касситерит гранитов и пегматитов изучали, наряду с его гидротермальными аналогами, как промышленный минерал олова. Кризис производства тантала в 1970-х гг. заставил искать новые источники сырья и пробудил интерес к магматическому касситериту как к источнику высокотехнологичных металлов.

В мировом производстве тантала все шире используются оловянные шлаки – продукты металлургической переработки касситерита месторождений редкометалльных гранитов и пегматитов (Редкометалльные..., 1997; Никишина, Дробот, 2014; Alfonso et al., 2020; Nambaje et al., 2020). Одним из наиболее продуктивных типов касситеритсодержащих пород являются редкометалльные Li-F граниты, с которыми связаны Sn-Ta месторождения (Атлас..., 1977; Некрасов, 1984; Солодов и др., 1987). Пегматиты образуют богатые комплексные месторождения, и практически весь тантал в мире получают из тантали-

¹ Акцессорный касситерит – сингенетический касситерит, образованный одновременно с вмещающими его редкометалльными гранитами, пегматитами, грейзенами.

та, микролита, воджинита и касситерита месторождений редкометалльных гранитов и пегматитов (Месторождения..., 1980; Солодов и др., 1987). В России промышленная танталосодержащая касситерита в последние десятилетия не обсуждалась, хотя и отмечена на месторождениях Этыка в Забайкалье, Кестер и Полярное в Якутии (Кузьменко, Еськова 1968; Флеров, 1976; Атлас..., 1977; Солодов и др., 1987). Касситерит является также дополнительным источником индия и потенциальным источником скандия (Botelho, Moura, 1998; Briskey, 2005; Sinclair et al., 2006; Гаськов и др., 2017; Алексеев и др., 2019; Hu et al., 2021).

Акцессорный касситерит встречается в редкометалльных оловоносных лейкогранитах и хрусталеносных, слюдоносных пегматитах, но особенно характерен для редкометалльных литий-фтористых гранитов и редкометалльных пегматитов, а также сопровождающих их онгонитов и редкометалльных грейзенов на Востоке России, в Австралии, Алжире, Анголе, Аргентине, Бразилии, Великобритании, Вьетнаме, Германии, Египте, Индии, Испании, Канаде, Казахстане, Киргизии, Китае, Малайзии, Марокко, Намибии, Нигерии, Новой Зеландии, Португалии, Руанды, Словакии, США, Таиланде, Финляндии, Франции, Чехии и других странах (Готман, 1941; Болдырева, 1941; Williams et al., 1956; Weibel, 1956; Ляхович, 1967; Burke et al., 1969; Кузьменко, Еськова 1968; Барсанов, Кузнецов, 1971; Атлас..., 1977; Бескин и др., 1979; Некрасов, 1984; Černý, Ercit, 1985; Černý et al., 1986; Ollila, 1986; Солодов и др., 1987; Ixer et al., 1987; Wang et al., 1987; Möller et al., 1988; Cuney et al., 1992; Spilde, Shearer, 1992; Abella et al., 1995; Černý, Nemes, 1995; Suwimonprecha et al., 1995; Trumbull, 1995; Neiva, 1996; Наарала, 1997; Murciago et al., 1997; Botelho, Moura, 1998; Raimbault, 1998; Raimbault, Burnol, 1998; Roda-Robles et al., 1999; Costi et al., 2000; Masau et al., 2000; Huang et al., 2002; Kesraoui, Nedjari, 2002; Sosa et al., 2002; Groat et al., 2003; Černý et al., 2004; Saleh et al., 2008; Pal et al., 2007; Rao et al., 2009; Klomínský et al., 2010; Martins et al., 2011; Wise, Brown, 2011; Canosa et al., 2012; Llorens, Moro, 2012; Antunes et al., 2013; Pieczka et al., 2013; Никишина, Дробот, 2014; Gaafar, 2014; Chicharro et al., 2015; Huang et al., 2015; Xie et al., 2015; 2018; 2019; Бескин, Марин, 2015; Zhu et al., 2015; Yan et al., 2016; Breiter et al., 2017; Fernandes, Moura, 2017; Hien-Dinh et al., 2017; Lerouge et al., 2017; Llorens et al., 2017; Zhang et al., 2017; Lerouge et al., 2017; Lopez-Moro et al., 2017; Simons et al., 2017; Singh et al., 2017; Alfonso et al., 2018; Broska, Kubis, 2018; Neymark et al., 2018; Fuchsloch et al., 2018; René, 2018; Cheng et al., 2019; Feng et al., 2019; Gonçalves et al., 2019; Neiva et al., 2019; Алексеев и др., 2020; Кигаи, 2020; Alfonso et al., 2020; Barros Neto et al., 2020; Carr et al., 2020; Garate-Olave et al., 2020; Kendall-Langlely et al., 2020; Liu et al., 2020a; Michaud et al., 2020; Soloviev et al., 2020; Hu et al., 2021; Lv et al., 2021; и др.). К началу периода, которому посвящен данный обзор, танталосодержащий касситерит редкометалльных пегматитов и гранитов прочно вошел в список важнейших промышленных минералов (Кузьменко, Еськова 1968; Атлас..., 1977; Солодов и др., 1987; Никишина, Дробот, 2014) и приобрел статус минерала-индикатора редкометалльного петро- и рудогенеза.

Можно выделить три главных направления развития исследований касситерита – конституционное (морфология, структура, состав), генетическое (условия образования, типоморфизм) и топоминералогическое (вариации минерала в различных горных породах, месторождениях, регионах и геологических обстановках). В русле первых двух направлений и написана настоящая статья. В круг объектов изучения, наряду с акцессорным касситеритом, включен касситерит грейзенов, генетически связанных с редкометалльными гранитами и пегматитами.

Успехи в генетическом исследовании касситерита во многом опираются на экспериментальные методы минералогии и физико-химической петрологии. Изучены физико-химические условия кристаллизации касситерита в природных объектах (Quensel, 1941; Michel-Lévy, Wyart, 1947; Кузьмина, Литвин, 1963; Fujiki, Suzuki, 1973; Жилинский и др., 1981; Некрасов, 1984; Liu et al., 2020b). Оценена температура захвата расплавленных и флюидных включений в касситерите: 220–430 °C в грейзенах, 300–620 °C в

пегматитах, 450–570 °С в гранитах (Little, 1960; Доломанова и др., 1969; Giuliani, 1987; Холмогоров, 1989; Царева и др., 1993; Trumbull, 1995; Borisova et al., 2012; Nambaje et al., 2020; Soloviev et al., 2020; Zhang et al., 2020). Экспериментальная температура кристаллизации касситерита составляет 400–850 °С при давлении 300–850 МПа (Michel-Lévy, Wyart, 1947; Liu et al., 2020b). Лабораторный синтез касситерита показал, что кристаллизация минерала из расплава требует присутствия флюидной фазы (Жилинский и др., 1981).

Экспериментально установлена высокая растворимость SnO₂ в гранитных расплавах (>1000 г/т в восстановительных условиях при 750–800 °С) и сделан вывод о возможности магматической кристаллизации касситерита только в богатых К, Na, Al редкометалльных гранитных расплавах при их окислении (Некрасов, 1984; Рябчиков и др., 1984; Холмогоров, 1989; Štemprok, 1990; Taylor, Wall, 1992; Linnen et al., 1996; Bhalla et al., 2005; Yang et al., 2016; Singh et al., 2017; Yao et al., 2018). Предложена трехстадийная модель образования касситерита: кристаллизация его в силикатном расплаве, последующее метасоматическое преобразование под воздействием водно-солевого расплава и гидротермально-метасоматическая кристаллизация (Borisova et al., 2012; Kaeter et al., 2021).

Топоминералогические наблюдения показывают, что вариации состава касситерита в магматических телах контролируются процессами фракционной кристаллизации (Huang et al., 2002; Martins et al., 2011; Lopez-Moro et al., 2017; Singh et al., 2017; Cheng et al., 2019; Feng et al., 2019). Олово распределяется между касситеритом и сингенетичными минералами – биотитом, титанитом, ильменитом, полевыми шпатами и др. С падением температуры расплава и возрастанием в нем содержания H₂O происходит увеличение скорости диффузии олова и уменьшение его концентрации (Рябчиков и др., 1984; Yang et al., 2016). Отмечена важная роль в редкометалльных магмах фтора, повышающего растворимость касситерита. Олово, образующее фторид SnF₄, осаждается с увеличением $f(\text{H}_2\text{O})$ при подъеме магмы из глубинных очагов и ее декомпрессионном вскипании: $\text{SnF}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{SnO}_2 + 4\text{HF}$. Возможность прямой кристаллизации касситерита из остаточного силикатного расплава в оловоносных редкометалльных гранитах показана экспериментальными работами (Жилинский и др., 1981; Некрасов, 1984; Холмогоров, 1989; Spilde, Shearer, 1992; Naapala, 1997; Raimbault, Burnol, 1998; Roda-Robles et al., 1999; Černý et al., 2004; Pal et al., 2007; Martins et al., 2011; Llorens, Moro, 2012; Xie et al., 2015; Zhu et al., 2015; Llorens et al., 2017; Simons et al., 2017; Кига́й, 2020; Garate-Olave et al., 2020; Nambaje et al., 2020; Soloviev et al., 2020).

В последние десятилетия касситерит пегматитов и грейзенов исследуется с использованием катодолюминесценции, позволяющей изучать анатомию кристаллов, выявлять микродефекты и распределение даже минимальных содержаний примесей (Максимюк и др., 1982; Farmer et al., 1991; Wight et al., 2010; Zhang et al., 2017; Wille et al., 2018; Cheng et al., 2019; Nambaje et al., 2020; Hu et al., 2021; Kaeter et al., 2021). Применение масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и лазерной абляцией (LA-ICP-MS) определило появление нового направления – U-Pb датирования минерала и процессов редкометалльно-оловянного петро- и рудогенеза (Gulson, Jones, 1992; Liu et al., 2007; Li et al., 2016; Zhang et al., 2017; Neymark et al., 2018; Deng et al., 2018; Ризванова, Кузнецов, 2020; Carr et al., 2020). Изотопное исследование акцессорного касситерита в гранитах Язовского массива (Забайкалье) позволило установить факт наследования гранитной магмой касситерита из древнего протолита (Neymark et al., 2021).

ФАКТИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ

Приведенные в статье сведения и выводы получены в результате обзора опубликованных научных статей о касситерите редкометалльных месторождений. Использованы реферативные базы данных РИНЦ, ВИНТИ РАН, Web of Science, Scopus и ав-

торские материалы по редкометалльно-оловорудным месторождениям Дальнего Востока.

На основе обзора всех мировых публикаций 1990–2021 гг. сформирована сводная база количественных данных о химическом составе и физических свойствах акцессорного касситерита редкометалльных гранитов, пегматитов и грейзенов. В сводке использованы также данные более ранних обзоров и избранных статей об акцессорном касситерите периода 1931–1989 гг. Сводная база данных включает 442 анализа (28 источников) касситерита из редкометалльных плюмазитовых гранитов (КГ); 501 анализ (41 источник) касситерита из редкометалльных пегматитов (КП); 816 анализов (31 источник) касситерита из грейзенов, сопровождающих редкометалльные граниты и пегматиты (КГр). Всего использовано 1759 анализов, полученных в основном методом EPMA. В 14 источниках 2016–2021 гг. приведены анализы LA-ICP-MS, в 7 источниках – результаты TIMS (табл. 1–3). Следует отметить, что реальное количество анализов, положенных в основу обзора, десятикратно превышает указанное количество, так как в большинстве использованных публикаций приведены лишь от 2 до 9 представительных анализов, выбранных из аналитических массивов объемом 30–220 проб.

ТИПОМОРФИЗМ АКЦЕССОРНОГО КАССИТЕРИТА

Касситерит служит ярким примером типоморфного минерала, форма, состав и физические свойства которого отражают его происхождение. В направлении от высокотемпературных к низкотемпературным генерациям установлены: изменение габитуса и удлинения кристаллов, уменьшение интенсивности окраски, повышение прочности, изменение состава и содержания примесей (Минералы..., 1965; Дир и др., 1966; Доломанова и др., 1969; 1975; Максимюк, 1973; Евзикова, 1984; Некрасов, 1984; Карякин, 1985; Иванов и др., 1989; Максимюк, Воронина, 1989; Бродская, Марин, 2016).

Неотъемлемой особенностью касситерита в редкометалльных гранитах и пегматитах является ассоциация с кварцем и литиевыми слюдами – Li-содержащим мусковитом, лепидолитом и циннвальдитом. В сростании с акцессорным касситеритом встречаются альбит, топаз, флюорит, амблигонит-монтебразит, апатит, турмалин и петалит. Акцессорные минералы редкометалльных гранитов и пегматитов – тантало-ниобаты, ильменорутит, стрюверит, ферберит, циркон, торит, монацит, алланит, ильменит, соседствуют с касситеритом или образуют в нем микровключения.

Акцессорный КГ и КП отличается очень темной, почти черной, окраской в коричневых тонах, смоляным или полуметаллическим блеском в изломе. В наиболее темных зернах возрастает магнитная восприимчивость. Удельный вес повышен: 6.90–7.12 г/см³. Исследователи отмечают совершенную и простую ограненность акцессорного касситерита, его дипирамидальный габитус, редкость двойников и матовые грани (Scrivepog, 1928; Готман, 1941; Болдырева, 1941; Williams et al., 1956; Дир и др., 1966; Доломанова и др., 1969; Grubb, Hannaford, 1966; Флеров, 1976; Атлас..., 1977; Месторождения..., 1980; Ollila, 1986; Giuliani, 1987; Wang et al., 1987; Иванов и др., 1989; Максимюк, Воронина, 1989; Spilde, Shearer, 1992; Царева и др., 1993; Trumbull, 1995; Neiva, 1996; Murciego et al., 1997; Rub et al., 1998; Roda-Robles et al., 1999; Costi et al., 2000; Гавриленко, Панова, 2001; Groat et al., 2003; Černý et al., 2004; Saleh et al., 2008; Rao et al., 2009; Chichagro et al., 2015; Zhu et al., 2015; Соколов, Нечелюстов, 2017; Llorens et al., 2017; Петроченков, 2018; Fuchsloch et al., 2018; Xie et al., 2018; Cheng et al., 2019; Feng et al., 2019; Xie et al., 2019; Garate-Olave et al., 2020; Michaud et al., 2020; Soloviev et al., 2020; Lv et al., 2021; Kaeter et al., 2021). Встречаются псевдопризматические индивиды с аномально развитыми параллельными гранями дипирамиды (111) (Артемьев, 1933; Болдырева, 1941).

Средний размер КГ микроскопический: 0.8 мм (размах 0.002–12 мм), а КП и КГр – макроскопический: соответственно 4.8 и 3.7 мм (0.01–110 и 0.001–135 мм) (Ahlfeld,

Таблица 1. Химический состав (мас. %) касситерита в редкометалльных гранитах
Table 1. Chemical composition (wt %) of cassiterite in rare metal granites

№	Месторождение	<i>N</i>	SnO ₂	Ta ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	FeO ⁺	TiO ₂	MnO	WO ₃	ZrO ₂	HfO ₂	Источник
1	Кестер, Якутия	148	85.72	10.78	1.24	1.86	0.07	0.11				Алексеев и др., 2020
2	Пенута, Испания	9	95.02	3.44	0.57	0.70	0.05	0.11	0.02			Alfonso et al., 2018
3	Подлеси, Чехия	6	93.86	2.54	1.19	0.80	0.95		0.11			Breiter et al., 2007
4	Грир-Лейк, Канада	2	94.20	4.80	0.00	0.85	0.00	0.13				Černý et al., 1986
5	Логросан, Испания	2	94.03	2.71	1.38	1.01	0.41	0.23	0.10			Chicharro et al., 2015
6	Мадейра, Бразилия	4	93.92	0.35	1.73	1.16	0.08					Costi et al., 2000
7	Бовуар, Франция	1	94.08	3.20	1.92	0.23	0.05	0.53				Cuney et al., 1992
8	Нувейби, Египет	2	91.90	2.00	2.39	1.14	0.00	0.16		0.28	0.22	Gaafar, 2014
9	Эурайоки, Финляндия	5	93.12	2.50	3.54	1.78	0.26					Haapala, 1997
10	Ичунь, Китай	9	94.16	2.37	0.65	0.28	0.26	0.24	0.15			Huang et al., 2002
11	Сянхуалин, Китай*	2	92.41	4.08	1.42	1.03	0.40	0.37	0.91			Huang et al., 2015
12	Риривай, Нигерия	4	95.13	1.82	2.53	0.97	0.13	0.01	0.00			Ixer et al., 1987
13	Эбелекан, Алжир	2	88.97	7.04	0.48	1.41	0.74	0.10	0.29			Kesraoui, Nedjari, 2002
14	Бовуар, Франция	46	99.96	0.15	0.25	0.03	0.05					Lerouge et al., 2017
15	Джалама, Испания	8	94.05	3.82	1.11	0.76	0.01	0.16				Llorens et al., 2017
16	Пенута, Испания	7	97.15	2.28	0.89	0.55	0.02	0.08				Lopez-Moro et al., 2017
17	Аргемела, Португалия	6	93.61	3.72	2.00	1.00	0.18	0.08	0.00			Michaud et al., 2020
18	Пенута, Испания	55	95.93	1.32	0.81	1.11	0.58	0.12				Murciego et al., 1997
19	Гольпехас, Испания	55	93.26	1.76	2.68	1.56	0.01	0.23				Murciego et al., 1997
20	Ришмон, Франция*	7	83.89	3.10	5.11	1.49	0.46	0.77	2.20	0.05		Raimbault, Burnol, 1998
21	Гебел Дихмит, Египет	3	94.52	3.35	0.69	0.55	0.17	0.25	0.08			Saleh et al., 2008
22	Кугарок, США	4	94.83	2.09	1.85	0.76	0.00	0.06	0.35			Soloviev et al., 2020
23	Сепарейшен-Рапидс, Канада	1	97.10	0.98	0.75	0.52		0.05				Tindle, Breaks, 1998
24	Бовуар, Франция	13	96.64	2.05	1.18	0.43	0.22	0.04	0.10			Wang et al., 1987
25	Цигулин, Китай*	23	95.04	0.53	1.10	0.85	2.48	0.03	0.42			Xie et al., 2015
26	Лайзилин, Китай	5	92.79	2.58	2.04	1.34	0.62	0.04	0.14			Xie et al., 2018
27	Ифен, Китай	6	90.78	4.53	1.90	0.73	0.02	0.40	0.10			Xie et al., 2019
28	Суншуган, Китай	7	88.52	8.52	1.04	1.77	0.47	0.09	0.14			Zhu et al., 2015

Примечание. * Касситерит из онгонитов. Приведены средние содержания по данным источников (*N* – количество анализов). Не указаны содержания Ca, Mg, Al, Sc, In, As, Y, Sb, REE, U. Пробел – нет данных. FeO⁺ = FeO+Fe₂O₃.

Таблица 2. Химический состав (мас. %) касситерита в редкометалльных пегматитах
Table 2. Chemical composition (wt %) of cassiterite in rare metal pegmatites

№	Месторождение	N	SnO ₂	Ta ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	FeO ⁺	TiO ₂	MnO	WO ₃	ZrO ₂	HfO ₂	Источник
1	Вост. Саян, Сибирь	15	96.30	2.41	0.22	0.23	0.14	0.15				Белозерова, Макагон, 2005
2	Каравшин, Киргизия	1	91.57	2.62	1.63	0.74	0.06	0.08	0.00		0.08	Герасимов, 2015
3	Пегматиты Ц. Азии ¹⁾	6	95.96	1.79	1.45	0.52	0.15	0.09	0.01	0.04		Готман, 1941
4	Мало-Кулиндинское, Забайкалье	1	93.69	2.17	1.75	0.87	0.14	0.04	0.32	0.12		Доломанова и др., 1969
5	Пегматиты Ц. Азии ²⁾	3	94.43	1.69	0.94	0.59	0.03	0.09	0.09			Максимюк, 1973
6	Отбойное, Вост. Саян	21	91.57	6.01	1.04	0.93	0.15					Соколов, Нечелостов, 2017
7	Приискатель, Кольма	1	97.59	1.19	0.53	0.43	0.09		0.17			Флёров, 1976
8	Сегура, Португалия	6	96.44	1.21	2.00	0.05	0.02	0.20	0.17			Antunes et al., 2013
9	Серидозиньо, Бразилия	9	73.30	21.50	1.80	3.70	0.03	0.30				Burke et al., 1969
10	Пирлесс, США	6	94.68	3.83	0.48	0.52	0.06	0.06				Černý et al., 1985
11	Грир-Лейк, Канада	1	93.00	3.30	1.30	0.90	0.00	0.00				Černý et al., 1986
12	Йиглава, Чехия	2	97.05	0.23	0.83	0.25	0.18	0.04	0.08	0.01	0.00	Černý, Nemeš, 1995
13	Варутреск, Швеция	4	94.68	3.38	0.66	0.23	0.03	0.37	0.00	0.03		Černý et al., 2004
14	Могок, Бирма	1	83.34	13.67	0.51	2.27	0.04	0.17				Clark et al., 1976
15	Дахунлюгань, Китай	32	93.73	2.05	1.07	0.51	0.07	0.13	0.06	0.10	0.02	Feng et al., 2019
16	Масайньяс, Португалия	2	91.66	6.97	0.00	1.38	0.00	0.00				Fernandes, Moura, 2017
17	Кросс-Юисс, Намибия	6	97.48	2.17	0.49	0.44	0.10	0.02	0.06			Fuchsloch et al., 2018
18	Трес Арройос, Испания	6	94.42	3.13	1.41	0.72	0.33	0.15	0.06			Garate-Olave et al., 2020
19	Гираул, Ангола	9	96.95	2.12	0.31	0.58	0.30	0.04	0.12			Gonçalves et al., 2019
20	Литл-Наханни, Канада	6	96.07	2.58	1.17	0.13	0.11	0.30	0.03	0.07		Groat et al., 2003
21	Пегматиты Ирландии ³⁾	5	96.52	1.82	0.52	0.39	0.02	0.05	0.01			Kaeter et al., 2021
22	Пегматиты Австралии ⁴⁾	4	96.05	2.13	0.73	0.55	0.18	0.03	0.00		0.04	Kendall-Langley et al., 2020
23	Пусьла, Китай	3	96.88	1.35	0.67	0.37	0.29	0.01	0.00			Liu et al., 2020
24	Джалама, Испания	4	94.33	3.12	1.02	0.58	0.19	0.14	0.00	0.00		Llorens, Moro, 2012
25	Барросо-Альвао, Порт. ⁵⁾	2	96.32	1.94	0.44	0.40	0.21	0.18	0.10			Martins et al., 2011

Таблица 2. Окончание

№	Месторождение	<i>N</i>	SnO ₂	Ta ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	FeO ⁺	TiO ₂	MnO	WO ₃	ZrO ₂	HfO ₂	Источник
26	Энни Клайм, Канада	3	91.14	6.45	0.69	0.11	0.00	0.83	0.08	0.14	0.00	Masau et al., 2000
27	Пегматиты Испании ⁶⁾	220	94.22	1.70	1.78	0.78	0.63	0.20				Murciego et al., 1997
28	Карагве-Анколе, Руанда	36	95.17	2.67	1.28	0.45	0.06	0.18	0.00	0.14	0.03	Nambaje et al., 2020
29	Пегматиты Португалии ⁷⁾	7	92.68	5.30	1.04	1.24	0.14	0.04	0.04			Neiva, 1996
30	Граванхо, Португалия	3	93.75	4.01	1.35	0.08	0.08	0.61	0.09			Neiva et al., 2019
31	Малкангири, Индия	4	90.70	6.80	0.92	0.76	0.00	0.42	0.01			Pal et al., 2007
32	Пилава-Гурна, Польша	8	92.85	4.26	0.84	1.07	0.29		0.25			Pieczka et al., 2013
33	Шедевил, Франция	3	91.00	5.65	1.89	0.11	0.08	0.80	0.00			Raimbault, 1998
34	Наньпин, Китай	4	84.93	11.62	1.14	2.20	0.02	0.11	0.11			Rao et al., 2009
35	Фрегенета, Испания	10	96.90	1.79	0.49	0.37	0.09	0.03				Roda-Robles et al., 1999
36	Кавадгаон, Индия	5	91.70	4.40	3.90							Singh et al., 2017
37	Пегматиты США ⁸⁾	7	96.15	2.31	0.69	0.32		0.31	0.21			Spilde, Shearer, 1992
38	Пхукет, Тайланд	4	95.43	2.78	0.55	0.47	0.13	0.19	0.07			Suwimonprecha et al., 1995
39	Сепарейшен-Рапидс, Канада	8	95.84	2.91	0.40	0.58		0.09				Tindle, Breaks, 1998
40	Синцени, Эсватини	4	98.75	0.66	0.33	0.27	0.11	0.03	0.02			Trumbull, 1995
41	Дахунлютань, Китай	19	97.15	1.52	0.29	0.62	0.15	0.01	0.03			Yan et al., 2016

Примечание. ¹⁾ Верхне-Баймурзинское, Урунхайское (Казахстан); Билляги-Дон (Сев. Осетия); Ново-Дурлуговское, Завитая (Забайкалье). ²⁾ Бакенное (Казахстан), Мало-Кулиндинское (Забайкалье), Памир. ³⁾ Аклэр, Мойлиша. ⁴⁾ Мулиелла, Маунт-Франциско, Сифлете-Ревод, Гринбушес. ⁵⁾ Португалия. ⁶⁾ Лас Навас, Сандо, Баркила, Фрегенета. ⁷⁾ Кабрасан, Фентал, Виерос. ⁸⁾ Боб Ингерсолл, Тин Маунтин.

1931; Артемьев, 1933; Амичба, Воронцова, 1978; Roda-Robles et al., 1999; Costi et al., 2000; Герасимов, 2015; Chicharro et al., 2015; Петроченков, 2018; Alfonso et al., 2018; 2020; Cheng et al., 2019; и др.). Интересно, что касситерит грейзенов сопоставим по размерам с кристаллами из пегматитов, иногда достигая по удлинению 10–13.5 см (Доломанова и др., 1969; Петроченков, 2018). На наш взгляд, это связано со склонностью КГр к росту в виде двойников. Наиболее мелкий касситерит наблюдается в основной массе онгонитов: 8–50 мкм (Raimbault, Burnol, 1998; Huang et al., 2015; Xie et al., 2015).

В шлифах аксессуарный касситерит выделяется красновато-бурой окраской (в пегматитах очень редко – грязно-зеленой), нередко зональной и резко различной по осям: от вишнево-бурого, шоколадно-коричневого или бутылочно-зеленого цвета по *Ng* до желто-бурого или зеленовато-желтого по *Np*. Показатели преломления и дву-

Таблица 3. Химический состав (мас. %) касситерита в редкометалльных грейзенах
Table 3. Chemical composition (wt %) of cassiterite in rare metal greisens

№	Месторождение	N	SnO ₂	Ta ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	FeO ⁺	TiO ₂	MnO	WO ₃	ZrO ₂	HfO ₂	Источник
1	Урмийское, Приамурье	95	99.50	0.00	0.05	0.04	0.34	0.01	0.06			Алексеев и др., 2019
2	Грейзены Якутии ¹⁾	4	98.61	0.11	0.27	0.25	0.16	0.11		0.03	0.01	Амичба, Воронцова, 1978
3	Иульгин, Чукотка	1	98.12	0.14	0.22	0.29	0.28	0.17	0.03	0.10		Готман, 1941
4	Грейзены Сибири ²⁾	7	96.26	0.09	0.14	0.99	0.30	0.02	0.11			Максимюк, 1973
5	Грейзены Якутии ³⁾	2	99.01	0.10	0.14	0.30	0.03		0.06			Флёров, 1976
6	Кап-де-Креус, Испания	2	96.68	1.71	0.01	0.45	0.00	0.00	0.00			Abella et al., 1995
7	Мокамбо, Бразилия	7	98.69	0.00	0.10	0.44	0.24	0.01	0.17			Barros Neto et al., 2020
8	Подлеси, Чехия	1	97.00	0.01	0.00	1.47	0.16		0.08			Breiter et al., 2007
9	Логросан, Испания	5	98.64	0.20	0.21	0.14	0.69	0.00	0.03			Chicharro et al., 2015
10	Мадейра, Бразилия	1	99.54	0.02	0.08	0.09	0.48					Costi et al., 2000
11	Кросс-Юисс, Намибия	5	96.15	1.43	1.39	0.77	0.17	0.02	0.00			Fuchsloch et al., 2018
12	Сохранет Алал, Марокко	21	99.40	0.01	0.06	0.12	0.43		0.01			Giuliani, 1987
13	Эурайоки, Финляндия	5	99.08	0.00	0.30	0.16	0.44					Haapala, 1997
14	Иньнянь, Китай	28	96.51	0.10	0.31	1.71	0.88	0.01	0.33	0.11	0.01	Hu et al., 2021
15	Риривай, Нигерия	4	98.56	0.81	0.29	0.28	0.12	0.01	0.00			Ixer et al., 1987
16	Грейзены Франции ⁴⁾	292	99.12	0.31	0.20	0.16	0.47					Lerouge et al., 2017
17	Грейзены Испании ⁵⁾	102	99.46	0.39	0.18	0.09	0.57					Lerouge et al., 2017
18	Джалама, Испания	4	98.86	0.00	0.21	0.09	0.46	0.02	0.03	0.00		Llorens, Moro, 2012
19	Лумбралес, Испания	55	97.66	0.01	0.64	0.42	1.24	0.01				Murciego et al., 1997
20	Грейзены Англии ⁶⁾	17	98.93	0.03	0.09	0.18	0.03		0.34			Moore, Howie, 1979
21	Карагве-Анколе, Руанда	20	98.64	0.14	0.11	0.05	0.19	0.01	0.00	0.01	0.00	Nambaje et al., 2020
22	Грейзены Португалии ⁷⁾	26	99.24	0.08	0.07	0.63	0.51	0.03	0.08			Neiva et al., 1996; 2008
23	Малкангири, Индия	4	98.57	0.86	0.05	0.92	0.00	0.03	0.00			Pal et al., 2007
24	Хаб Шток, Чехия	8	99.57	0.01	0.02	0.09	0.05	0.01	0.11			René, 2018
25	Кугарок, США	2	98.36	0.26	0.13	0.36	0.00	0.01	0.69			Soloviev et al., 2020
26	Бом Футуро, Бразилия	25	98.45	0.18	0.16	0.16	1.03		0.10			Souza, Botelho, 2009
27	Грейзены Испании ⁸⁾	2	97.50	0.36	0.30	0.65	0.85					Weibel, 1956
28	Монбеле, Франция	45	98.97	0.71	0.56	0.33	0.44					Wille et al., 2018
29	Блэк Маунтин, США	7	97.31	1.53	0.80	0.49	0.02	0.07				Wise Brown, 2011
30	Цигулин, Китай	17	98.50	0.09	0.04	0.35	0.77	0.01	0.28			Xie et al., 2015
31	Суншуган, Китай	2	95.23	1.25	1.06	0.57	1.07	0.05	0.22			Zhu et al., 2015

Примечание. ¹⁾ Кестер, Полярное, Одинокое, Ыттыр-Халан. ²⁾ Онон, Этыка (Забайкалье); Чапаевское (Приморье); Иульгин (Чукотка). ³⁾ Кестёр, Полярное. ⁴⁾ Монбеле, Ла Вильедер, Сен-Ренан. ⁵⁾ Магрос, Маркофан. ⁶⁾ Сент-Майклз-Маунт, Клигга-Хед. ⁷⁾ Филарозу, Кэррис, Ломбо-де-Бой, Линьяриш, Фонте-Фигейра, Вале-Дас-Гатас, Мурала, Карвальял, Панаскейра, Монтесиньо, Аргозелу. ⁸⁾ Траскилон, Логросан.

Таблица 4. Средний химический состав (мас. %) касситерита в редкометалльных гранитах, пегматитах и грейзенах мира**Table 4.** Average chemical composition (wt %) of cassiterite in rare metal granites, pegmatites and greisens in the world

Компонент	Касситерит в гранитах		Касситерит в пегматитах		Касситерит в грейзенах	
	Ср. (442)	Макс.	Ср. (501)	Макс.	Ср. (816)	Макс.
SnO ₂	93.17		94.98		98.57	
Ta ₂ O ₅	3.42	18.28	3.03	21.50	0.29	3.07
Nb ₂ O ₅	1.58	12.02	0.90	4.10	0.23	2.40
FeO*	0.93	5.02	0.55	5.27	0.24	3.22
TiO ₂	0.26	2.48	0.12	1.64	0.30	1.50
MnO	0.21	3.55	0.14	1.41	0.02	0.35
WO ₃	0.20	6.86	0.04	1.05	0.08	1.61
Sc ₂ O ₃	0.03	0.95	0.00	0.07	0.00	0.09
CaO	0.05	0.37	0.04	0.59	0.01	0.53
ZrO ₂	0.01	0.40	0.03	0.41	0.00	0.11
HfO ₂	0.00	0.24	0.01	0.08	0.00	0.04
MgO	0.00	0.40	0.01	0.20	0.00	0.10
In ₂ O ₃	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.08
Y ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.03
Sb ₂ O ₃	–	–	0.00	0.12	–	–
As ₂ O ₃	–	–	0.00	0.03	–	–
Σ	6.68	27.10	4.87	27.33	1.18	6.23
Nb/Ta	0.5		0.3		0.8	
Fe/Mn	4.5		4.0		13.6	
Zr/Hf	2.1		4.8		10.5	

Примечание. Приведены средний состав касситерита (Ср., в скобках – количество анализов) и максимальные значения содержаний компонентов (Макс.). Σ – сумма элементов-примесей. Прочерк – нет данных; FeO* – сумма FeO + Fe₂O₃.

преломление касситерита в пегматитах больше, чем в грейзенах: в КП N_g 2.06–2.10, ($N_g - N_p$) 0.082–0.099; в КГр N_g 1.98–2.07, ($N_g - N_p$) 0.060–0.090; нередко КП аномально двуосный: $2V$ до 21° (Готман, 1941; Григорьев, Доломанова, 1951; Минералы..., 1965; Дир и др., 1966; Доломанова и др., 1969).

В катодолюминесценции высокотемпературный касситерит обнаруживает осциляторную зональность. С интенсивностью свечения сильно коррелирует содержание Ta, Nb; менее отчетливо – Fe, U (темные зоны), W, Ti (светлые зоны) (Farmer et al., 1991; Cheng et al., 2019; Hu et al., 2021). Микротвердость аксессуарного касситерита 824–1220 кгс/мм² заметно меньше, чем гидротермального 1069–1506 кгс/мм² (Барсанов, Кузнецов, 1971; Быховский и др., 1972).

Структура касситерита типа рутила стабильная. Ранее считалось, что параметры элементарной ячейки касситерита не зависят от его генезиса и не связаны с содержанием химических и минеральных примесей: $a = 4.71\text{--}4.74 \text{ \AA}$, $c = 3.17\text{--}3.19 \text{ \AA}$ (Болдырева, 1941; Минералы..., 1965; Доломанова и др., 1969; Иванов и др., 1989). В настоящее время установлено, что касситерит пегматитовых и грейзеновых месторождений отличается типом рентгеновского дифракционного спектра и минимальным параметром $c = 3.181\text{--}3.185 \text{ \AA}$, коррелирующим в пегматитах с содержанием Nb₂O₅ и Ta₂O₅, а в

грейзенах – с содержанием TiO_2 . При этом КП характеризуется наибольшим параметром $a = 4.738\text{--}4.739 \text{ \AA}$ и нерегулярными структурными встройками тапиолита-моссита, а в КГр установлены рутиловые слои с параметром $a = 4.734\text{--}4.737 \text{ \AA}$ (Амичба, Воронцова, 1978; Кривоконова, Сирина, 2005). Эксперименты показали, что структурные параметры синтетического касситерита являются функцией температуры и рН среды минералообразования (Сидоренко и др., 1992).

Касситерит в грейзенах имеет более светлую окраску (коричневую, желтую, розовую) или является бесцветным, полупрозрачным, со стекляннм или сильным алмазным блеском граней и жирным изломом. Под микроскопом слабо плеохроирует, зональная окраска наблюдается редко, а пятнистая – часто. Окраска кристаллов с чередованием темных и светлых зон в касситерите является аллохроматической и отражает колебание состава и содержания химических и минеральных примесей (Готман, 1941; Болдырева, 1941; Григорьев, Доломанова, 1951; Weibel, 1956; Флеров, 1976; Амичба, Воронцова, 1978; Карякин, 1985; Giuliani, 1987; Ixer et al., 1987; Abella et al., 1995; Murgieo et al., 1997; Costi et al., 2000; Шнайдер, 2008; Chicharro et al., 2015; Fuchsloch et al., 2018; Алексеев и др., 2019; Barros Neto et al., 2020; Hu et al., 2021; Nambaje et al., 2020). Встречаются слабомагнитные окрашенные КГр, содержащие включения вольфрамита (Доломанова и др., 1969; Moore, Howie, 1979).

Постмагматический касситерит разнообразен по своей морфологии, что положено в основу кристалломорфологического метода оценки оловорудных проявлений (Евзикова, 1984). В грейзенах, сопровождающих редкометалльные граниты и пегматиты, касситерит ксеноморфный или короткопризматический (100), (110), реже дипирамидальный (111), (101). Форма кристаллов осложнена дополнительными гранями призм и острых дипирамид (hkl) и пинакоида (001), неравномерным развитием одноименных граней и разнообразными двойниками – простыми, полисинтетическими и комплексными (Готман, 1941; Болдырева, 1941; Флеров, 1976; Евзикова, 1984; Вдовина, 1987).

ТИПОХИМИЗМ АКЦЕССОРНОГО КАССИТЕРИТА

Хотя касситерит является главным источником олова, его состав в редкометалльных гранитах и пегматитах привлекает все больше внимания в связи наличием примесей, имеющих практическое и генетическое значение. Акцессорный касситерит ассоциирует с тантало-ниобатами – колумбитом, танталитом, тапиолитом, воджинитом, иксиолитом, микролитом, вольфрамоиксиолитом и ильменорутилом; Та в нем преобладает над Nb (Кузьменко, Еськова, 1968; Максимюк, 1973; Khvostova et al., 1983; Černý, Ercit, 1985; Klementova, Rieder, 2005). Эволюция состава КГ и КП происходит по пути обогащения Та, что определяется тенденцией накопления Та в процессе дифференциации редкометалльной гранитовой магмы и избирательной изоморфной емкостью касситерита.

Главные химические примеси в акцессорном касситерите (≥ 0.1 мас. %): Та, Nb, Fe, Mn, Ti, W; редкие примеси (50–500 г/т): Ca, Sc, Zr, Hf, In; очень редкие примеси (< 50 г/т): Mg, Sb, U, As, Y, REE (рис. 1). Сумма примесей в КГ может достигать до 27.10 мас. % (в среднем 6.68 мас. %); в КП – до 27.33 мас. % (4.87 мас. %); в КГр – до 6.23 мас. % (1.18%) (табл. 4). Состав элементов-примесей объясняется кристаллохимическим сродством части из них с ионом Sn^{4+} . Типоморфные примеси акцессорного касситерита гранитов и пегматитов – Та, Mn и Hf. Это отражено в низких значениях отношений Nb/Ta, Fe/Mn, Zr/Hf (табл. 4) и отмечено в обзорных статьях (Möller, Dulski, 1983; Cheng et al., 2019; Feng et al., 2019; и др.).

Тантал и ниобий в акцессорном касситерите. Характерной особенностью касситерита редкометалльных гранитов и пегматитов является существенная изоморфная примесь тантала и ниобия (Готман, 1941; Quensel, 1941; Hutton, 1950; Дир и др., 1966; Барсанов, Кузнецов, 1971; Флеров, 1976; Некрасов, 1984; Černý et al., 1986; Солодов и др., 1987;

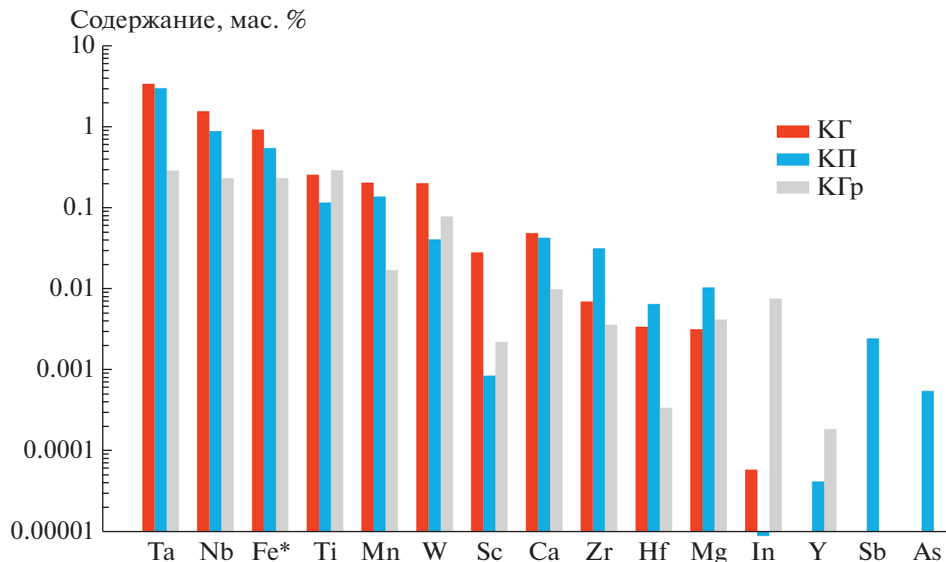


Рис. 1. Средние содержания элементов-примесей в касситерите редкометалльных гранитов (КГ), пегматитов (КП) и грейзенов (КГр) мира (сводные данные, 1759 анализов). Приведены содержания оксидов элементов. Fe* = FeO + Fe₂O₃.

Fig. 1. Average contents of trace elements in cassiterite of rare-metal granites (КГ), pegmatites (КП) and greisens (КГр) in the world (summary data, 1759 analyses). There are contents of element oxides. Fe* = FeO + Fe₂O₃.

Wang et al., 1987; Möller et al., 1988; Сидоренко и др., 1992; Cuney et al., 1992; Spilde, Shearer, 1992; Царева и др., 1993; Černý, Nemeš, 1995; Suwimonprecha et al., 1995; Trumbull, 1995; Редкометалльные..., 1997; Naapala, 1997; Murciego et al., 1997; Roda-Robles et al., 1999; Masau et al., 2000; Huang et al., 2002; Kesraoui, Nedjari, 2002; Groat et al., 2003; Klementova, Rieder, 2005; Wise, Brown, 2011; Antunes et al., 2013; Gaafar, 2014; Chicharro et al., 2015; Yan et al., 2016; Breiter et al., 2017; Lopez-Moro et al., 2017; Singh et al., 2017; Broska, Kubis, 2018; Xie et al., 2018; 2019; Gonçalves et al., 2019; Neiva et al., 2019; Алексеев и др., 2020; Alfonso et al., 2020; Nambaje et al., 2020; Soloviev et al., 2020; Kaeter et al., 2021; Lv et al., 2021) (рис. 2). Этой особенностью не обладает акцессорный касситерит оловоносных лейкогранитов (Кузьменко, Еськова 1968; Максимюк, 1973; Максимюк, Воронина, 1989).

Как показывает обзор литературы, акцессорный касситерит содержит Ta₂O₅ 3.06 (21.50) мас. % ; Nb₂O₅ 1.14 (12.02) мас. % ². Наибольшие концентрации Ta₂O₅ и Nb₂O₅ наблюдаются в КГ: в среднем соответственно 3.42 и 1.58 мас. % (табл. 4); нередко они повышены до 5.88–12.35 мас. % и 1.58–12.02 мас. % (Месторождения..., 1980; Raimbault, Burnol, 1998; Kesraoui, Nedjari, 2002; Chicharro et al., 2015; Huang et al., 2015; Llorens et al., 2017; Michaud et al., 2020; Soloviev et al., 2020) (табл. 1). В касситерите редкометалльных гранитов России и Китая зафиксированы экстремальные концентрации Ta₂O₅: 17.9 мас. % (Алексеев и др., 2020) и 18.4 мас. % (Zhu et al., 2015). Тантал всегда преобладает над ниобием. Отношение Nb/Ta составляет 0.3–0.5. Исключение составляет касситерит из онгонитов: в дайке Цигулин (Ю. Китай) Nb₂O₅ 1.23–1.59 мас. %, Ta₂O₅

² Здесь и далее указаны среднее, в скобках – максимальное содержание элемента-примеси.

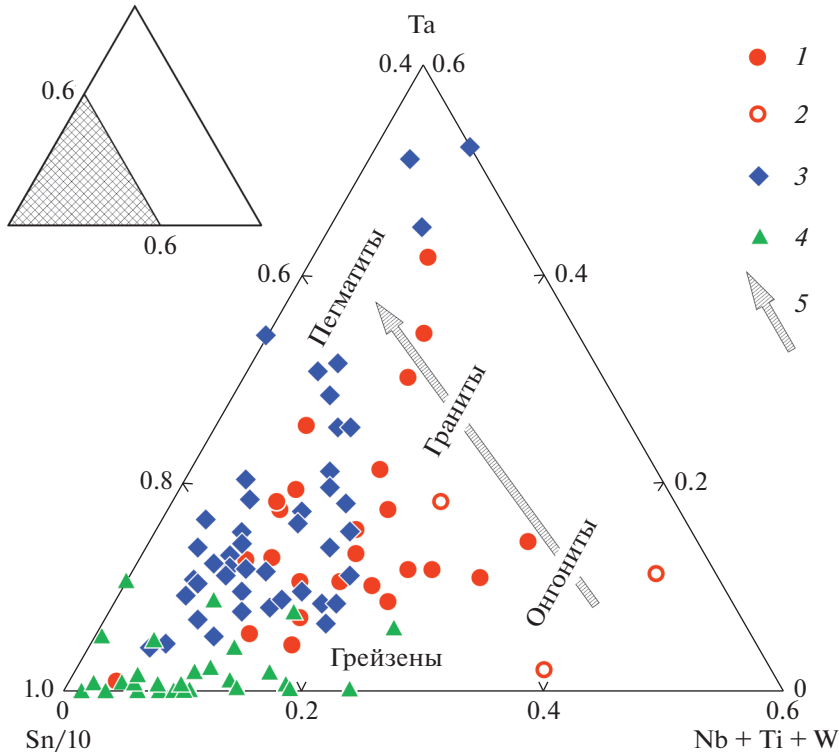


Рис. 2. Соотношение атомных количеств Sn, Ta и (Nb + Ti + W) в касситерите из редкометалльных гранитов (1), онгонитов (2), пегматитов (3) и грейзенов (4) мира. Стрелкой (5) показан тренд изменения модальных значений отношения Ta/(Nb + Ti + W) в акцессорном касситерите.

Fig. 2. Ratios of atomic quantities of Sn, Ta and (Nb + Ti + W) in cassiterite from rare-metal granites (1), pegmatites (3) and greisens (4) in the world. The arrow (5) shows the trend in change of modal values of the Ta/(Nb + Ti + W) ratio in accessory cassiterite.

0.34–0.66 мас. % (Xie et al., 2015); в дайке Ришмон (Франция) Nb₂O₅ 6.24–12.02 мас. %, Ta₂O₅ 3.64–7.43 мас. % (Raimbault, Burnol, 1998) (табл. 1, 4; рис. 2).

В КП концентрации Ta₂O₅ составляют 3.03 мас. %, Nb₂O₅ – 0.90 мас. % (табл. 4), и могут достигать соответственно 6.28–13.67 мас. % и 0.90–4.10 мас. % (Clark et al., 1976; Khvostova et al., 1983; Černý et al., 1985; Neiva, 1996; Raimbault, 1998; Tindle, Breaks, 1998; Masau et al., 2000; Белозерова, Макагон, 2005; Pal et al., 2007; Rao et al., 2009; Pieczka et al., 2013; Соколов, Нечелюстов, 2017; Fernandes, Moura, 2017; Alfonso et al., 2018; Neiva et al., 2019; Xie et al., 2019) (табл. 2). В бразильском редкометалльном пегматите Серидозиньо касситерит содержит 20.1–22.4 мас. % Ta₂O₅ (Burke et al., 1969). С наличием примеси Ta, Nb в количестве первых процентов, а также Fe, Ti и W традиционно связывают густую красную, бурую и оранжевую окраску акцессорного касситерита (Neuhaas, Noll, 1949; Khvostova et al., 1983; Neiva, 1996; Гавриленко, Панова, 2001; Nascimento, Souza, 2017; Алексеев и др., 2020).

Танталсодержащая разновидность касситерита впервые описана в 1863 г. в пегматитах Финляндии и получила название “айналит” (Quensel, 1941; Khvostova et al., 1983). Повышенные содержания изоморфных примесей Ta, Nb, Fe в касситерите редкометалльных пегматитов Бразилии и Восточной Сибири обусловили попытку выде-

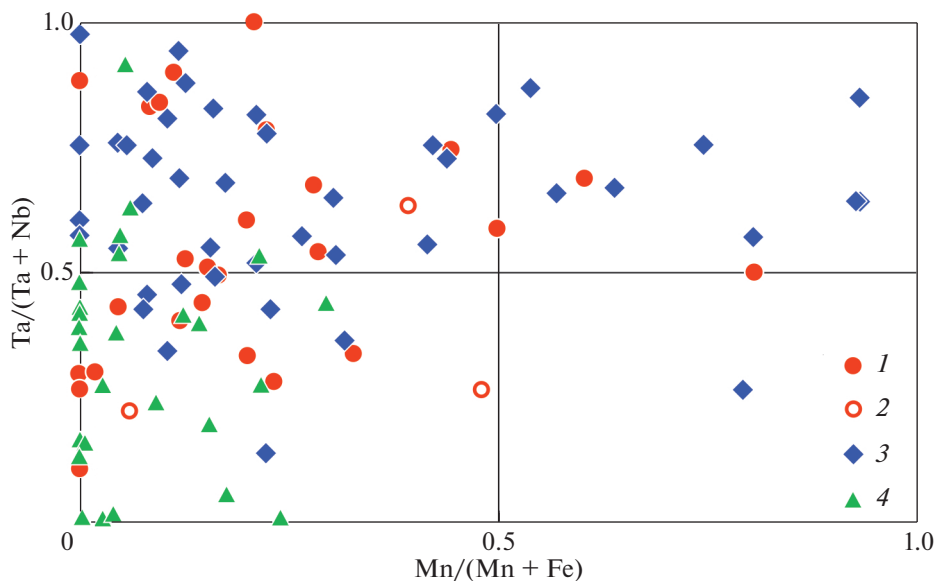


Рис. 3. Соотношение атомных количеств катионов Ta, Nb, Mn, Fe в касситерите из редкометалльных гранитов (1), онгонитов (2), пегматитов (3) и грейзенов (4) мира на диаграмме “колумбитовый четырехугольник” (Černý, Ercit, 1985).

Fig. 3. Ratios of atomic quantities of Ta, Nb, Mn, Fe cations in cassiterite from rare-metal granites (1), ongonites (2), pegmatites (3) and greisens (4) in the world on the diagram “columbite quadrangle” (Černý, Ercit, 1985).

лить самостоятельный минеральный вид – старингит (Burke et al., 1969; Хвостова и др., 1974), который ныне считается смесью касситерита и тапиолита-(Fe) (Кривовичев, 2008).

Наблюдается снижение средних концентраций Ta и Nb в генетическом ряду КГ → КП → КГр (рис. 1). Пропорции главных примесей также эволюционируют: отношение Nb/Ta уменьшается от онгонитов к гранитам и пегматитам (рис. 2, 3). В КГр содержания Ta и Nb на порядок меньше, чем в КГ и КП, а отношение Nb/Ta приближается к 1.0 (табл. 4). Стоит отметить устойчивое возрастание содержания Ta от ядра к периферии кристаллов КГ и КП.

С увеличением содержания примеси Ta в акцессорном касситерите возрастает роль Mn, причем в большинстве публикаций отмечен преимущественно железистый характер КП и КГ: $Mn/(Mn + Fe) < 0.4$ (Masau et al., 2000; Černý et al., 2004; Rao et al., 2009; Wise, Brown, 2011; Llorens et al., 2017; Alfonso et al., 2018; Fuchsloch, et al., 2018; Xie, et al., 2018; и др.). Корреляция $Mn/(Mn + Fe) - Ta/(Ta + Nb)$ подтверждена при анализе сводной базы данных. Но следует отметить достаточно широкое распространение в редкометалльных пегматитах, гранитах и онгонитах высокомарганцевого касситерита (рис. 3).

Титан и вольфрам в акцессорном касситерите. Примесь титана наиболее характерна для КГр (Weibel, 1956; Амичба, Воронцова, 1978; Giuliani, 1987; Naapala, 1997; Rub et al., 1998; Гавриленко, Панова, 2001; Souza, Botelho, 2009; Llorens, Moro, 2012; Chicharro et al., 2015; Lerouge et al., 2017; Fuchsloch et al., 2018; René, 2018; Wille et al., 2018; Soloviev et al., 2020) и составляет 0.30 TiO_2 (1.50) мас. % (табл. 3, 4; рис. 1). В составе редкометалльных гранитов и пегматитов нередко встречается грейзеновая генерация касситерита, в которой примесь Ta уступает место титану: в КГ 0.26 (2.48) мас. % TiO_2 , в КП 0.12 (1.64) мас. % TiO_2 (табл. 1, 2, 4; рис. 2). Такая примесь – результат простого изомор-

физма $\text{Sn}^{4+} \leftrightarrow \text{Ti}^{4+}$, предел которого в касситерите составляет 1–2 мас. % TiO_2 (Кривоконова, Сирина, 2005).

Примесь вольфрама в акцессорном КГ и КП незначительна: 0.20 и 0.04 мас. % WO_3 (табл. 4). Исключение составляет касситерит из онгонитов, где отмечается экстремально высокое содержание WO_3 : Лайзилин (Китай) 1.82–5.13 мас. % (Huang et al., 2015); Ришмон (Франция) 0.62–6.86 мас. % (Raimbault, Burnol, 1998); Цигулин (Ю. Китай) 0.1–0.42 мас. % (Xie et al., 2015) (табл. 1; рис. 2). Такие аномалии изредка встречаются и в редкометалльных пегматитах: например, в КП Тин Маунтин (США) WO_3 до 1.05 мас. % (Spilde, Shearer, 1992), Пилава-Гурна (Польша) WO_3 до 0.57 мас. % (Piec-zka et al., 2013) (табл. 2). В касситерите грейзенов, сопровождающих редкометалльные гранитоиды, W является типоморфным элементом по мнению (Максимюк, 1973; Долманова и др., 1975; Флеров, 1976; Moore, Howie, 1979; Giuliani, 1987; Möller et al., 1988; Максимюк, Воронина, 1989; Neiva, 1996; 2008; Гавриленко, Панова, 2001; Fuchsloch et al., 2018; René, 2018; Алексеев и др., 2019; Barros Neto et al., 2020; Hu et al., 2021). Однако содержание WO_3 в КГр сильно колеблется от 0.01 до 1.61 мас. % (табл. 3) и в среднем (0.08 мас. %) сопоставимо с таковым в КГ, КП (табл. 4; рис. 2).

Скандий и индий в акцессорном касситерите. Скандий – редкая примесь в КГ: 0.03 (0.95) мас. % Sc_2O_3 . Например, в КГ Забайкалья, Алтай и Северо-Востока содержание Sc 10–200 г/т (Быховский и др., 1972). Менее характерен Sc для КП: 0.001 (0.07) мас. % и КГр 0.002 (0.09) мас. % Sc_2O_3 (табл. 4). В КП Якутии содержание Sc 9–100 г/т (Флеров, 1976). Повышенные концентрации Sc зафиксированы в касситерите цвиттеров месторождений Иньянь (Китай) 55–474 г/т (Hu et al., 2021) и Востока России 12–1660 г/т (Быховский и др., 1972; Максимюк, 1973; Флеров, 1976; Амичба, Воронцова, 1978; Максимюк, Воронина, 1989; Гавриленко, Панова, 2001; Алексеев и др., 2019).

Индий в акцессорном касситерите обычно не определяется ни микрозондовым анализом, ни ICP-MS, так как содержится в КГ и КП в количествах $n \times 0.001$ г/т (Plimer et al., 1991). Исключение составляют редкометалльные граниты Востока России и Монтебра (Франция), где в касситерите зафиксировано содержание In соответственно 3–190 и 63 г/т (Lerouge et al., 2017; Быховский и др., 1972; Максимюк, Воронина, 1989). Существенная концентрация индия (0.01–1.23 мас. %) наблюдается в касситерите грейзенов, чаще всего, цвиттеров (Быховский и др., 1972; Флеров, 1976; Амичба, Воронцова, 1978; Moore, Howie, 1979; Никулин, 1981; Максимюк, Воронина, 1989; Botelho, Moura, 1998; Гавриленко, Панова, 2001; Briskey, 2005; Sinclair et al., 2006; Шнайдер, 2008; Гаськов и др., 2017; Алексеев и др., 2019; Nambaje et al., 2020) (табл. 4). Предполагается, что высокое содержание In в КГр частично объясняется интерференцией электронных облаков матрицы минерала и включений индиевых минералов – рокезита, джалиндита, сакураиита и In-содержащих сульфидов – сфалерита, халькопирита, станнина, кестерита. Элементное картирование зерен КГ и КГр Центрально-Французского и Армориканского массивов позволило установить изоморфный характер примеси In (Lerouge et al., 2017). Точное определение нейтронно-активационным методом показало содержание In в КГр 38–90 г/т (Sinclair et al., 2006).

Цирконий и гафний в акцессорном касситерите. Систематическая информация о Zr и Hf в касситерите не накоплена. Экспериментально установлено, что замещение олова цирконием сопряжено с увеличением параметров элементарной ячейки: $a = 4.759 \text{ \AA}$, $c = 3.201 \text{ \AA}$ при содержании 20 мас. % ZrO_2 (Дир и др., 1966). Содержание Zr и Hf в КГ 0.01 (0.40) мас. % и 0.003 (0.24) мас. %, в КП 0.03 (0.41) мас. % и 0.01 (0.08) мас. % (табл. 1, 2, 4).

Опубликованы данные о существенной роли примесей Zr и Hf в составе акцессорного касситерита. В КП месторождений Дахунлютань (Китай) содержится Zr 104–4903 г/т, Hf 49–959 г/т (Feng et al., 2019); Энни (Канада) Zr 666–1555 г/т (Masau et al.,

2000); Карагве Анколе (Руанда) Zr 460–1900 г/т, Hf 62–500 г/т (Nambaje et al., 2020); Каравшинское поле (Киргизия) Hf 700 г/т (Герасимов, 2015); В.-Баймурзинское (Казахстан) Zr 1110 г/т (Готман, 1941); Ново-Дурулгуевское (Забайкалье) Zr 590 г/т (Готман, 1941); в пегматитах Восточной Сибири, Забайкалья и Средней Азии Zr до 1000 г/т, Hf до 240 г/т (Максимюк, 1973). В КГ массива Нувейби (Египет) содержится Zr 1185–2961 г/т, Hf 1696–2035 г/т (Gaafar, 2014). В КГр месторождений Карагве Анколе (Руанда) содержится Zr 5.5–239 г/т, Hf 0.2–15 г/т (Nambaje et al., 2020), Иньянь (Китай) Zr 372–1098 г/т, Hf 37–161 г/т (Hu et al., 2021); района Гэцзю (Китай) Zr 34.6–77.2 г/т, Hf 0.54–1.12 г/т (Zhang et al., 2020) (табл. 1–3). Изучение касситерита из 16 пегматитовых месторождений Африки и Ю. Америки показало, что содержание в нем Zr составляет 16–510 г/т, Hf – 1.4–180 г/т (Möller, Dulski, 1983).

По сводным данным, наблюдается прямая корреляция содержаний пар элементов Та–Zr и Та–Hf (табл. 1). Фракционирование редкометалльных расплавов ведет к существенному повышению отношения Zr/Hf в ряду КГ (2.1) → КП (4.8) → КГр (10.5) (табл. 4). Эта эволюция касситерита отмечена в ряде публикаций: граниты (0.7–1.5), пегматиты (1.4–7), грейзенизированные граниты (5–17) (Максимюк, Воронина, 1989; Jiang et al., 2004; Gaafar, 2014; Cheng et al., 2019; Feng et al., 2019; Zhang et al., 2020; Hu et al., 2021).

Сравнивая приведенные значения отношения Zr/Hf и данные по гидротермальному касситериту (Zr/Hf ~ 30) и породообразующим минералам (~43) (Möller, Dulski, 1983), можно сделать вывод об обогащении акцессорного касситерита гафнием (рис. 1). Отношение Zr/Hf служит индикатором генезиса касситерита. В частности, доказано преобладание в ряде россыпей касситерита из пегматитов (Möller, Dulski, 1983). Отношения Nb/Ta и Zr/Hf коррелируют между собой. Hf в паре с Zr ведет себя в касситерите геохимически подобно Та в паре с Nb: концентрации Hf и Та увеличиваются в процессе эволюции редкометалльного магматизма, а в конкретных кристаллах касситерита – от ядра к периферии (Feng et al., 2019; Kaeter et al., 2021).

РЗЭ в акцессорном касситерите. Изучение примесей РЗЭ и Y в касситерите началось в последние годы, и обобщение пока делать рано. Касситерит пегматитов Западного Куньлуня (Китай) содержит Σ REE 0.23–0.88 г/т, Y 0–0.05 г/т (Feng et al., 2019); в пегматитах Моле (Австралия) содержание Σ REE составляет 0.3 г/т (Plimer et al., 1991). Опубликованные данные свидетельствуют о более существенном накоплении РЗЭ в КГр ряда месторождений: Юньлон (Китай) Σ REE 1.68–1.83 г/т, Y 1.26–1.31 г/т (Jiang et al., 2004); в районе Гэцзю (Китай) Σ REE 2.7–9.2 г/т, Y 0.1–0.8 г/т (Zhang et al., 2020); Эмеральд (Австралия) Σ REE 4.59–15.60 г/т (Plimer et al., 1991), Правоурмийское (Приморье) Y 1.80–2.30 г/т (Гавриленко, Панова, 2001).

Наблюдаются относительно пологие, почти плоские, спектры распределения РЗЭ, осложненные отрицательными аномалиями Eu (Eu/Eu* 0.13–0.76). Сходство состава РЗЭ в КГр и вмещающих гранитах доказывает магматогенную природу грейзенизирующих флюидов. Различные спектры РЗЭ в КГ и КГр показывает повышенную фугитивность кислорода при грейзенизации (Zhang et al., 2020). Вариации отношения LREE/HREE в касситерите отражают распределение РЗЭ при кристаллизации сингенетических слюд, топаза, турмалина, флюорита, монацита и др. Низкое содержание РЗЭ в КП указывает на их преимущественное поглощение указанными минералами (Plimer et al., 1991).

Уран в акцессорном касситерите. U⁴⁺ способен изоморфно замещать Sn⁴⁺ в кристаллической решетке касситерита. Размах содержаний U и Pb в КГ составляет 0.5–30.0 и 2.5–4.4 г/т, в КП соответственно 0.1–26.9 и 0.01–5.3, в КГр – 0.09–46.6 и 0.01–7.5 г/т (Максимюк, 1973; Gulson, Jones, 1992; Costi et al., 2000; Chen et al., 2014; Li et al., 2016; Yan et al., 2016; Zhang et al., 2017; 2020; Neymark et al., 2018; Cheng et al., 2019; Feng et al., 2019; Carr et al., 2020; Kendall-Langley et al., 2020; Lehmann et al., 2020; Moscati, Neymark, 2020; Nambaje et al., 2020; Zhang, Jiang, 2021). Необычно высокая концентрация

У 37–481 г/т зафиксирована в касситерите из цвиттеров месторождения Иньянь (Китай) (Hu et al., 2021).

ИЗОМОРФИЗМ В АКЦЕССОРНОМ КАССИТЕРИТЕ

Изоморфизм касситерита и его пределы обсуждаются до настоящего времени. Требуется, во-первых, объективно оценить соотношение изоморфных примесей Ta, Nb, Fe, Mn, Ti, W и включений минералов этих элементов в кристаллах касситерита различного генезиса; во-вторых, разработать критерии отличия захваченных при росте включений от микроминералов – продуктов распада твердого раствора (Neuhaus, Noll, 1949; Минералы..., 1965; Дир и др., 1966; Барсанов, Кузнецов, 1971; Максимюк, 1973; Амичба, Воронцова, 1978; Максимюк и др., 1982; Černý, Ercit, 1985).

Электронное сканирование с высоким разрешением показывает, что гомогенные кристаллы касситерита без минеральных включений тантало-ниобатов содержат до 5 и более мас. % Ta_2O_5 . Ta, Nb, Fe, Mn, Ti, W присутствуют в касситерите как изоморфные компоненты (Khvostova et al., 1983; Murciego et al., 1997; Макагон и др., 2001; Saleh et al., 2008; Rao et al., 2009; Fuchsloch et al., 2018; Feng et al., 2019; Nambaje et al., 2020). Исследователи не исключают возможности эндокриптного изоморфизма (Попов, 1966; Доломанова и др., 1969; 1975). Детальные исследования КГ и КП *in situ* и кристаллохимические построения доказывают гетеровалентное замещение катиона Sn^{4+} катионами Ta^{5+} , Nb^{5+} , Fe^{2+} и Ti^{4+} (Доломанова и др., 1969; 1975; Wang et al., 1987; Suwimonprecha et al., 1995; Neiva, 1996; Наапала, 1997; Murciego et al., 1997; Tindle, Breaks, 1998; Sosa et al., 2002; Černý et al., 2004; Klementova, Rieder, 2005; Breiter et al., 2007; Wise, Brown, 2011; Llorens, Moro, 2012; Lerouge et al., 2017; Feng et al., 2019; Gonçalves et al., 2019; Garate-Olave et al., 2020). Например, установлено изоморфное вхождение 0.37–6.35% Ta_2O_5 и 0.34–1.23% Nb_2O_5 в структуру касситерита из редкометалльных пегматитов Восточного Саяна (Белозерова, Макагон, 2005).

Изоморфизм касситерита изучен рентгеноструктурным методом. Изоморфное замещение олова катионами Ta, Nb, Fe, Mn доказано фактом колебания объема элементарной ячейки пегматитового касситерита в зависимости от количества примеси (Доломанова и др., 1975). В структуре касситерита выявлены нерегулярно расположенные слои тапиолита (Кривоконева, Сирина, 2005).

Ионные радиусы тантала (0.68 Å) и олова (0.74 Å) достаточно близки для того, чтобы имело место частичное замещение $Ta^{6+} \leftrightarrow Sn^{4+}$ без какого-либо нарушения структуры и с компенсацией 2-валентными катионами. Методом электронного парамагнитного резонанса доказано сходство спектров железа в рутиле и касситерите и изоморфное вхождение Fe в структуру последнего (Шербакова и др., 1970). Наиболее распространенный изоморфный компонент в составе акцессорного касситерита – $(Fe,Mn)(Ta,Nb)_2O_6$ (Groat et al., 2003). По мнению В.А. Корнетовой, в решетку рутилового типа может входить до 25 мол. % $FeNb_2O_6$ или $FeTa_2O_6$ (Минералы..., 1965).

В случае обнаружения в касситерите микроминералов Ta, Nb, Fe, Mn, Ti, W лишь иногда предпринимаются попытки отличить первичные включения от продуктов распада твердого раствора и их сегрегации (Доломанова и др., 1969; 1975; Барсанов, Кузнецов, 1971; Максимюк, 1973; Černý et al., 1985; Spilde, Shearer, 1992; Suwimonprecha et al., 1995; Neiva, 1996; Tindle, Breaks, 1998; Соколов, Нечелюстов, 2017; Llorens et al., 2017; Fuchsloch et al., 2018; Feng et al., 2019). Как продукты распада твердого раствора интерпретированы микровключения танталита и тапиолита в касситерите пегматитов Пирлесс (США) (Černý et al., 1985). В качестве продуктов трансформации кристаллической решетки касситерита описаны тапиолит, колумбит, танталит, воджинит, танталовый рутил. Например, в пегматитах Энни (Канада) описан касситерит со

структурами распада и вторичными выделениями Zr-Hf-содержащего воджинита (Masau et al., 2000).

Продуктами распада повсеместно считаются скопления ксеноморфных микровыделений Ta-Nb оксидов (<1 мкм), приуроченные к кристаллографическим зонам и секторам роста касситерита (Григорьев, Доломанова, 1951; Доломанова и др., 1969; 1975; Максимюк, 1973). Свидетельством распада твердого раствора касситерита служат также морфология включений тантало-ниобатов и зависимость их количества и видового состава (тапиолит-(Fe), минералы групп колумбита, воджинита, рутила) от концентрации и состава примесей в матрице первичного касситерита (Барсанов, Кузнецов, 1971; Доломанова и др., 1975; Wang et al., 1987; Rao et al., 2009).

Доказательством вторичной природы микровключений в акцессорном касситерите является уменьшение вокруг них содержаний Ta, Nb, Fe, Mn вследствие распада твердого раствора и зарождения вторичных тантало-ниобатов (Spilde, Shearer, 1992; Neiva, 1996; Соколов, Нечелюстов, 2017). Деpletирование примесей Ta, Nb, Fe, Mn вокруг продуктов распада достигает 5 и более мас. % (Mn,Fe)(Ta,Nb)₂O₆. Изменение состава касситерита вблизи микровключений отражается в обесцвечивании или более густой окраске. Области изменения окраски вокруг зерен тантало-ниобатов напоминают “плеохроичные дворики” и часто вытянуты в определенных кристаллографических направлениях (Григорьев, Доломанова, 1951; Доломанова и др., 1969).

Структуры распада подтверждены исследованиями кристаллографической ориентировки включений. Дифракция рентгеновских лучей и дифракция электронов согласованно показывают, что соответственные кристаллографические оси тантало-ниобатов в касситерите приблизительно параллельны одной из осей минерала-хозяина: [101], [011] и др. Выделения находятся на поздней стадии распада, характеризующейся укрупнением и небольшим вращением границ новообразованных фаз (Klementova, Rieder, 2005).

Установлено, что химические и минеральные примеси избирательно концентрируются в секторах роста основных граней касситерита (100), (111), (101), (110) (Григорьев, Доломанова, 1951; Доломанова и др., 1969). В гидротермальном касситерите примеси W, Nb, Fe захватываются преимущественно гранями дипирамиды, а In, Sc – гранями призмы; градиент концентрации примесей гранями достигает $n \times 100\%$ (Евзикова, 1984). Исследование подобной закономерности в акцессорном касситерите не проводилось.

Всеобщее признание в мире получила “тапиолитовая” схема изоморфизма магматического касситерита, предложенная (Černý et al., 1985): $(\text{Fe}, \text{Mn})^{2+} + 2(\text{Nb}, \text{Ta})^{5+} \leftrightarrow \leftrightarrow 3(\text{Sn}, \text{Ti})^{4+}$ (Spilde, Shearer, 1992; Neiva, 1996; Costi et al., 2000; Neiva, 2008; Rao et al., 2009; Souza, Botelho, 2009; Wise, Brown, 2011; Llorens, Moro, 2012; Antunes et al., 2013; Chicharro et al., 2015; Lerouge et al., 2017; Nascimento, Souza, 2017; Alfonso et al., 2018; Fuchsloch et al., 2018; Gonçalves et al., 2019; Neiva et al., 2019; Алексеев и др., 2020; Hu et al., 2021). Ранее была предложена схема: $2\text{Ta}^{5+} + (\text{Mn}, \text{Fe})^{2+} \leftarrow 3\text{Sn}^{4+}$ (Кузьменко, Еськова 1968). “Тапиолитовый” изоморфизм характерен для магматических систем с Fe^{2+} и изучен расчетами баланса заряда и мёссбауэровской спектроскопией (Feng et al., 2019). Схема предусматривает катионный обмен ($\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Mn}^{2+}$) и ($\text{Sn}^{4+} \leftrightarrow \leftrightarrow \text{Ti}^{4+}$). “Тапиолитовый” изоморфизм в КГ, КП без участия катионов Ti^{4+} ($3\text{Sn}^{4+} \leftrightarrow \leftrightarrow 2(\text{Nb}, \text{Ta})^{5+} + (\text{Fe}, \text{Mn})^{2+}$) установлен в работах (Möller et al., 1988; Редкометалльные..., 1997; Murciego et al., 1997; Tindle, Breaks, 1998; Макагон и др., 2001; Kesraoui, Nedjari, 2002; Pal et al., 2007; Pieczka et al., 2013; Chicharro et al., 2015; Huang et al., 2015; Xie et al., 2015; 2018; Соколов, Нечелюстов, 2017; Breiter et al., 2017; Llorens et al., 2017; René, 2018; Xie et al., 2019; Garate-Olave et al., 2020; Michaud et al., 2020).

Более сложные схемы изоморфизма в КГ, КП установлены в аномальных геохимических обстановках. Например, нельзя исключать возможность замещения олова при

дефиците 2-валентных элементов с образованием вакансий: $5\text{Sn}^{4+} \leftrightarrow 4\text{Ta}^{5+} + \square$ (Möller et al., 1988; Редкометалльные..., 1997; Макагон и др., 2001). Наличие примеси вольфрама в КГ и КГр связывают с гетеровалентным изоморфизмом: $2(\text{Sn}, \text{Ti})^{4+} \leftrightarrow \text{W}^{6+} + \text{Fe}^{2+}$ (Souza, Botelho, 2009; Nascimento, Souza, 2017; Barros Neto et al., 2020). В КП Центрального массива (Франция) и Иберийского массива (Испания) при наличии в магме Li^+ и дефиците других компенсаторов заряда – ионов Fe^{2+} , Mn^{2+} предполагается изоморфизм: $3(\text{Nb}^{5+}, \text{Ta}^{5+}) + \text{Li}^+ \leftrightarrow 4\text{Sn}^{4+}$ (Raimbault, 1998; Garate-Olave et al., 2020). В присутствии примесей In, Sc, Nb, Ta обмен катионами в структуре касситерита редкометалльных гранитов принимает вид: $(\text{Sn}, \text{Ti})^{4+} + \text{In}^{3+} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + (\text{Nb}, \text{Ta})^{5+}$ (Lerouge et al., 2017) и $(\text{Sn}, \text{Ti})^{4+} + \text{Sc}^{3+} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + (\text{Nb}, \text{Ta})^{5+}$ (Барсанов, Кузнецов, 1971).

На примере грейзенизированных редкометалльных гранитов и пегматитов показано, что в окислительной обстановке минералообразования в КГр возможен “гидротермальный” изоморфизм: $2\text{Sn}^{4+} \leftrightarrow (\text{Ta}, \text{Nb})^{5+} + \text{Fe}^{3+}$ (Кузьменко, Еськова 1968; Редкометалльные..., 1997; Murciego et al., 1997; Tindle, Breaks, 1998; Lerouge et al., 2017; Breiter et al., 2017; Xie et al., 2015; 2018; Yan et al., 2016; Hu et al., 2021) или $\text{Sn}^{4+} + \text{O}^{2-} = \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^-$ (Доломанова и др., 1975; Солодов и др., 1987; Möller et al., 1988; Murciego et al., 1997; Rub et al., 1998; Макагон и др., 2001; Souza, Botelho, 2009).

В этих условиях происходит обогащение КГр титаном и вольфрамом: $2\text{Sn}^{4+} + \text{O}^{2-} \leftrightarrow \text{Ti}^{4+} + \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^-$ (Souza, Botelho, 2009; Lerouge et al., 2017; Nascimento, Souza, 2017); $\text{W}^{6+} + 2\text{Fe}^{3+} \leftrightarrow 3\text{Sn}^{4+}$ (Moore, Howie, 1979; Möller et al., 1988; Hu et al., 2021;) или $2(\text{Sn}, \text{Ti})^{4+} \leftrightarrow \text{W}^{6+} + \text{Fe}^{2+}$ (Barros Neto et al., 2020). В КГр развит изоморфизм $\text{Sn}^{4+} \leftrightarrow \text{Ti}^{4+}$ (Costi et al., 2000; Llorens, Moro, 2012; Chicharro et al., 2015; Lerouge et al., 2017; Llorens et al., 2017). В грейзенах Центрально-Французского и Армориканского массивов КГр содержит $(\text{Fe}, \text{In})^{3+}$, замещающие Sn: $(\text{Fe}, \text{In})^{3+} + (\text{Nb}, \text{Ta})^{5+} \leftrightarrow 2(\text{Sn}, \text{Ti})^{4+}$ (Lerouge et al., 2017). Обнаружение с помощью LA-ICP-MS множества примесей позволяет предполагать в КГр крайне сложный изоморфизм: $(2 - n)(\text{Nb}, \text{Ta}, \text{V})^{5+} + (1 - n)(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ca}, \text{Mg})^{2+} + n(\text{Al}, \text{Sc}, \text{Fe})^{3+} \leftrightarrow (3 - n)\text{Sn}^{4+}$, где $0 \leq n \leq 1$ (Nambaje et al., 2020).

Статистический анализ сводной базы данных подтвердил “тапиолитовую” схему изоморфизма КГ, КП и показал отчетливое разделение магматического и пневматолитового касситерита вследствие различия в механизмах изоморфизма. На диаграмме Тиндла-Брейкса (Tindle, Breaks, 1998) эти разновидности касситерита характеризуются трендами $(\text{Ta} + \text{Nb})/(\text{Fe} + \text{Mn})$ равными соответственно 2 : 1 (“тапиолитовый” изоморфизм) и 0 : n (“гидротермальный” изоморфизм). Отдельные точки КГр, расположенные в поле пегматитов, соответствуют реликтовому касситериту протолита (КГ или КП) в грейзенах (рис. 4).

Однако часть точек КГ, в том числе все точки касситерита онгонитов, отклоняются от “тапиолитового” тренда 2 : 1 в сторону тренда 1 : 1 (рис. 4). Некомпенсированное повышение $(\text{Fe} + \text{Mn})$ можно объяснить резким возрастанием отношения $\text{Mn}/(\text{Mn} + \text{Fe})$ в высокотанталитом касситерите, которое ранее отмечалось в редкометалльных пегматитах (Fuchsloch et al., 2018; Garate-Olave et al., 2020). Как видно, такая тенденция больше характерна для касситерита онгонитов и гранитов (Murciego et al., 1997; Raimbault, 1998; Huang et al., 2015; Xie et al., 2015; Lerouge et al., 2017). Объяснением отклонения от тренда 2 : 1 может являться возрастание фугитивности O_2 на позднемагматическом этапе кристаллизации (Рябчиков и др., 1984; Yang et al., 2016) и усиление в КГ “гидротермального” изоморфизма $2\text{Sn}^{4+} \leftrightarrow (\text{Ta}, \text{Nb})^{5+} + \text{Fe}^{3+}$. Из этого следует, что КП более стабилен кристаллохимически, чем КГ.

Предел изоморфной емкости касситерита. Большое теоретическое и практическое значение имеет вопрос о пределе изоморфной емкости касситерита в отношении тантала и ниобия. Изучение природного касситерита показывает, что высокая изоморф-

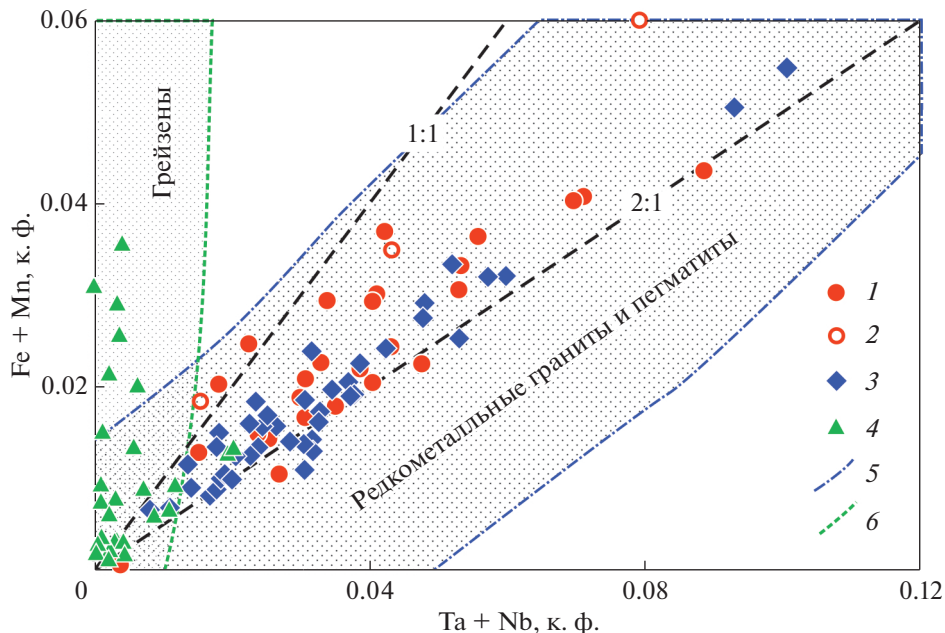


Рис. 4. Корреляция атомных количеств (Fe + Mn) и (Ta + Nb) в касситерите из редкометалльных гранитов (1), онгонитов (2), пегматитов (3) и грейзенов (4) мира. Показаны средние составы касситерита различных регионов (1759 анализов, по данным табл. 1–3). Поля касситерита из редкометалльных пегматитов (5) и грейзенов (6) по (Tindle, Breaks, 1998). Не показан “старингит” (Burke et al., 1969).

Fig. 4. Correlation of atomic quantities of (Fe + Mn) and (Ta + Nb) in cassiterite from rare-metal granites (1), ongonites (2), pegmatites (3) and greisens (4) in the world. The average compositions of cassiterite in different regions are shown according to Tables 1–3 (1759 analyses). Fields of cassiterite from rare-metal pegmatites (5) and greisens (6) according to (Tindle, Breaks, 1998). “Staringite” is not shown (Burke et al., 1969).

ная емкость достигается в высокотемпературных условиях магматической кристаллизации. С давних пор предполагается возможность образования твердого раствора касситерита и тапиолита с содержанием последнего до 3.86 мас. % (Hutton, 1950), до 10.4 мас. % (Quensel, 1941).

В 1960–80-х гг. бытовало мнение, что изоморфная емкость структуры касситерита ограничена величиной в $n \times 0.1$ мас. % $(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_5$, и высокие концентрации примесей связаны с минеральными включениями (Кузьменко, Еськова 1968; Зубков, 1971; Максимюк, 1973; Černý, Ercit, 1985). Формированию таких представлений способствовало несовершенство методов локального анализа, небольшое количество изученных проб и преобладание в них гидротермального касситерита, который отличается низкой изоморфной емкостью и обилием минеральных включений. Позднее И.Е. Максимюк изменила свое мнение и указала предел замещения Sn в КП до 3 мас. % Ta_2O_5 (Максимюк и др., 1982). В.Е. Загорский с соавторами отметил на примере КП Восточного Саяна предел замещения до 1.5 мас. % тантала (Редкометалльные..., 1997).

Возможность широкого изоморфизма Ta, Nb и Fe в касситерите доказывается его изоструктурностью с рутилом, который может содержать твердый раствор до 25 мас. % $\text{Fe}(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_6$ (Минералы..., 1965; Соколов, Нечелюстов, 2017). В последние 20 лет предполагается высокая смесимость касситерита и тапиолита: до 9 мас. % (Masau et al., 2000); до 10 мас. % (Breiter et al., 2007; Геохимия..., 1964); до 15 мас. % (Wise,

Brown, 2011); до 16.1 мас. % (Алексеев и др., 2020). Сводная база данных позволяет оценить изоморфную емкость касситерита по отношению к тапиолиту следующим образом: КГ 0.1–11.0 мас. %; КП 0.7–12.8 мас. %; КГр 0.1–3.3 мас. %.

Таким образом, предел изоморфной емкости акцессорного касситерита требует дальнейших исследований и заключен в интервале 0.1–12.8 мас. % (Fe,Mn)(Ta,Nb)₂O₆. Главным фактором растворимости Ta, Nb в касситерите является температура. От акцессорного касситерита к пневматолитовому и гидротермальному концентрация изоморфных примесей закономерно уменьшается на 2–4 порядка. На постмагматическом этапе минералообразования со снижением температуры наблюдается уменьшение способности микроэлементов входить в кристаллическую решетку минерала. Высокотемпературный акцессорный касситерит с тапиолитовым компонентом распадается при понижении температуры на касситерит и вторичные включения тапиолита, танталита или колумбита (Геохимия..., 1964; Кузьменко, Еськова 1968; Доломанова и др., 1975; Месторождения..., 1980; Wang et al., 1987; Neuhaus, Noll, 1949; Hutton, 1950; Neiva, 1996; Tindle, Breaks, 1998; Fuchsloch et al., 2018).

Минеральные включения в акцессорном касситерите. Одной из форм концентрации примесей в касситерите являются включения минералов Nb, Ta, Fe, Ti, Zr и др. Пегматитовый касситерит нередко содержит в небольших количествах зерна колумбита, танталита, тапиолита, воджинита, иксиолита, микролита размером от 0.01–1 до 20 мкм, реже до 40–400 мкм. Описаны также такие минералы-узники, как рутил, ильменорутит, стрюверит, ферберит, циркон, торит, монацит, алланит и др. (Григорьев, Доломанова, 1951; Минералы..., 1965; Кузьменко, Еськова 1968; Барсанов, Кузнецов, 1971; Максимюк, 1973; Максимюк и др., 1982; Иванов и др., 1989; Сидоренко и др., 1992; Spilde, Shearer, 1992; Редкометалльные..., 1997; Tindle, Breaks, 1998; Singh et al., 2017; Петроченков, 2018; Kaeter et al., 2021). Касситерит редкометалльных гранитов обычно свободен от включений и насыщен изоморфными микроэлементами (Ollila, 1986; Murciego et al., 1997; Saleh et al., 2008; Zhu et al., 2015; Breiter et al., 2017; Lerouge et al., 2017; Llorens et al., 2017; Xie et al., 2018; Cheng et al., 2019; Michaud et al., 2019; Soloviev et al., 2020; Lerouge et al., 2017). Даже в кристаллах касситерита с экстремальными концентрациями 17.9 и 18.4 мас. % Ta₂O₅ (месторождения Кестер в России и Суншуган в Китае соответственно) прецизионное электронное сканирование не выявило Ta-содержащих минеральных фаз (Алексеев и др., 2020; Zhu et al., 2015).

Многие исследователи фиксируют микровключения в акцессорном касситерите, не разделяя их на первичные минералы и вторичные продукты распада и сегрегации (Амичба, Воронцова, 1978; Černý, Ercit, 1985; Trumbull, 1995; Martins et al., 2011; Antunes et al., 2013; Singh et al., 2017; Петроченков, 2018; Alfonso et al., 2018). В действительности, включения тантало-ниобатов в КГ и КП являются не столько причиной повышенного содержания примеси Ta и Nb, сколько его следствием, обнаруживая морфологические и кристаллохимические признаки продуктов распада твердого раствора [SnO₂ – (Ta + Nb)₂O₅] на постмагматическом этапе (Доломанова и др., 1969; 1975; Барсанов, Кузнецов, 1971; Černý et al., 1985; Spilde, Shearer, 1992; Suwimonprecha et al., 1995; Neiva, 1996; Tindle, Breaks, 1998; Макагон и др., 2001; Соколов, Нечелюстов, 2017; Llorens et al., 2017; Fuchsloch et al., 2018; Feng et al., 2019). Выделяют особый блочный изоморфизм касситерита, проявленный в форме эпитаксиальных микрокрасителей с тапиолитом и колумбитом-(Fe) (Сидоренко и др., 1992).

Нет сомнения в наличии включений ранних генераций колумбита-танталита, захваченных при кристаллизации КГ и КП. Такие включения выделяются наличием собственных граней в сочетании с резорбированностью и сложной зональностью роста, отражающей эволюцию состава – Ta/(Ta + Nb) и Mn/(Mn + Fe). Состав включений ранних и вторичных генераций тантало-ниобатов отчетливо различен: обычно в продуктах распада твердого раствора повышено отношение Ta/Nb и понижено Mn/Fe (Černý, Ercit, 1985; Neiva, 1996; Sosa et al., 2002; Wise, Brown, 2011; Chicharro et al., 2015;

Alfonso et al., 2018; Fuchslach et al., 2018). В пегматитах Варутреск (Швеция), где был открыт айналит, включения колумбита в касситерите обогащены относительно ранней генерации акцессорного колумбита примесями Sn, W, Zr, Bi, но содержат меньше Ti, U, Y, Ca (Černý, et al., 2004). Нерешенной остается проблема оценки количественного соотношения включений первичных и вторичных тантало-ниобатов. Решение этой задачи осложняется наличием поздних гидротермальных генераций оксидов Ta, Nb, замещающих акцессорные минералы (Wise, Brown, 2011).

Касситерит редкометалльных грейзенов в сравнении с КГ и КП содержит обильные микровключения вольфрамоксиолита, вольфрамита, рутила, тапиолита, ильменита, Fe-гидростаннатов и Fe-станнатов – продуктов распада твердого раствора при понижении температуры (Grubb, Hannaford, 1966; Амичба, Воронцова, 1978; Moore, Howie, 1979; Giuliani, 1987; Максимюк, Воронина, 1989; Neiva, 1996; 2008; Souza, Botelho, 2009; Fuchslach et al., 2018). Характерно, что Ta-Nb минералы-узники (колумбит, иксиолит) в КГр содержат примесь W (Максимюк и др., 1982; Максимюк, Воронина, 1989).

АКЦЕССОРНЫЙ КАССИТЕРИТ КАК МИНЕРАЛ-ГЕОХРОНОМЕТР

В 1992 г. впервые был определен U-Pb возраст касситерита. Относительно невысокое содержание U требует применения высокоточного метода изотопного разбавления ID-TIMS, который, однако, предполагает полное разложение касситерита для хроматографического разделения фракций U и Pb (Gulson, Jones, 1992; Liu et al., 2007; Li et al., 2016; Deng et al., 2018). Сложности пробоподготовки вынуждают прибегать к изучению U-Pb системы с использованием выщелоков при допущении, что растворение является конгруэнтным и фракционирования Pb и U не происходит (Ризванова и др., 2017). В России и Австралии проблема химического разложения касситерита решена (Ризванова, Кузнецов, 2020; Carr et al., 2020).

В связи с дефицитом вещества и неравномерным распределением U в структуре акцессорного касситерита прибегают к методам исследования *in situ* – ICP-MS с лазерной абляцией (Chen et al., 2014; Du, 2015; Li et al., 2016; Deng et al., 2018; Cheng et al., 2019; Liu et al., 2020a; Moscati, Neymark, 2020; Zhang et al., 2020; Hu et al., 2021; Zhang, Jiang, 2021) или SIMS (Carr et al., 2017). Установлено, что в отличие от изоструктурного рутила изотопный состав касситерита не зависит от кристаллографической ориентации пробы и может исследоваться в произвольных срезах *in situ* (Carr et al., 2017). Лабораторная проверка данных LA-ICP-MS методом ID-TIMS показывает их надежность даже в случае повышенного содержания свинца в касситерите (Deng et al., 2018).

U-Pb возраст касситерита изучают преимущественно в оловорудных гидротермалитах, а в акцессорном касситерите он оценивается редко, как в КГ (Zhang et al., 2017; Neymark et al., 2018; Lehmann et al., 2020; Zhang, Jiang, 2021), так и в КП (Yan et al., 2016; Kendall-Langley et al., 2020; Liu et al., 2020a). Редкометалльные породы датируются по более распространенным акцессориям – циркону, бадделеиту, алланиту, монациту, или породообразующим минералам. Тем не менее, имеются перспективные касситеритового датирования редкометалльных гранитов и пегматитов в связи с избыточным обогащением традиционных минералов-геохронометров ураном и свинцом и ошибками в оценке молодых возрастов (<250 млн лет). Может датироваться касситерит любого возраста – от 1500 до 23 млн лет (Neymark et al., 2018; Liu et al., 2020a; Hu et al., 2021; Zhang, Jiang, 2021). Например, устойчивый характер U-Pb изотопной систематики в касситерите в сравнении с цирконом позволил установить раннепротерозойский возраст (1838 ± 34 млн лет) оловянного оруденения, которое по циркону редкометалльных гранитов Язовского массива датировалось как позднерифейское (719 ± 15 млн лет) (Neymark et al., 2021).

АКЦЕССОРНЫЙ КАССИТЕРИТ КАК ИЗОТОПНЫЙ ИНДИКАТОР ГЕНЕЗИСА

Помимо изучения U-Pb изотопной системы касситерита, предпринимались попытки исследования изотопного состава кислорода. Например, известна попытка установления источника оловоносных флюидов, грейзенизирующих редкометалльные пегматиты провинции Курнамона (Австралия). Препятствием явилась зависимость значения $\delta^{18}\text{O}$ от кристаллографической ориентировки анализируемых зерен (Carr et al., 2017).

Низкие значения $\delta^{18}\text{O}$ (1.6–2.0‰) зарегистрированы в касситерите грейзенизированных редкометалльных гранитов провинции Рондония (Бразилия) и интерпретируются как следствие смешивания магматических флюидов и метеорных вод. Изотопный состав кислорода в парагенезисе касситерит–кварц использован как геотермометр: температура кристаллизации пневматолитового касситерита составляет 420–500 °C (Souza, Botelho, 2009; Nascimento, Souza, 2017). В касситерите из грейзенов района Гэцью (Китай) $\delta^{18}\text{O}$ 3.17–7.67‰, то есть ниже, чем в магматогенных флюидах, что указывает на окисление пневматолитовых растворов (Zhang et al., 2020).

Касситерит, благодаря Lu-Hf изотопной системе, является потенциальным индикатором генезиса вмещающих пород. Так, в касситерите редкометалльных пегматитов Австралии содержание Hf достигает 243–407 г/т, отношение Lu/Hf в среднем составляет 0.0001, а отношения $^{176}\text{Yb}/^{177}\text{Hf}$ и $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ очень низкие, в среднем 0.00046 ± 4 и 0.000018 ± 1 соответственно. Отношение $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ в касситерите равно 0.280885 ± 42 ; параметр $\epsilon_{\text{Hf}}(t)$ имеет значения от –4.0 до –0.7, что позволило доказать комагматичность LCT-пегматитов и посторогенных монцогранитов Западной Австралии, протолитом которых явились граниты раннего архея. В касситерите пегматита Сифлерева $\epsilon_{\text{Hf}}(t)$ повышен до 2.2, что отражает контаминацию пегматитовой магмы радио-генным мантийным веществом (Kendall-Langley et al., 2020).

Как уже отмечалось ранее, олово находится в редкометалльной гранитной магме в восстановленной форме (Sn^{2+}) и выделяется в виде акцессорного касситерита (Sn^{4+}O_2) при окислении расплава (Linnen et al., 1996; Bhalla et al., 2005; Yang et al., 2016). Нарастание фугитивности кислорода при переходе к пневматолитовому и гидротермальному этапам влечет за собой изотопное фракционирование и повышение доли тяжелого олова ^{124}Sn . В этом случае $\delta^{124}\text{Sn}$ касситерита служит индикатором окислительно-восстановительных условий минералообразования, более эффективным, чем отношение $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, зависящее от распределения Fe по фазам и перераспределения при метасоматозе и гипергенезе. Изотопия Sn – основа оценки генезиса касситерита – магматического, грейзенового или гидротермального, даже в условиях высокой степени выветривания. В КГ Корнуолла (Англия) и Рудных Гор (Чехия) среднее значение $\delta^{124}\text{Sn}$ $0.48 \pm 0.62\%$, $n = 50$ (Yao et al., 2018).

КАССИТЕРИТ РЕДКОМЕТАЛЛЬНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ВОСТОКА РОССИИ

Россия обладает самыми крупными запасами олова, более 95% которых сосредоточено в месторождениях Востока России. Крупнейшие из них – грейзеновые, сопровождающие редкометалльные граниты и содержащие запасы попутных металлов – W, Ta, In, Sc. К оловянно-редкометалльным месторождениям относятся Правоурмийское, Пыркакайское, Вознесенское, Тигриное, Одинокое, Полярное, Кестерское и др. (Алексеев и др., 2019; 2020). Одним из факторов комплексности месторождений региона является неоднократная смена геодинамического режима, определившая продвинутую эволюцию гранитоидного магматизма и оловоносного метасоматизма (Ханчук и др., 2004).

Типоморфизм касситерита редкометалльно-оловянных месторождений Дальнего Востока подобен описанному выше типоморфизму КГ и КГр. Главные генетические признаки связаны с составом минерала: виды и концентрация примесей определяются региональными геохимическими условиями образования, генетическим типом месторождений и уровнем их эрозионного среза (Амичба, Воронцова, 1978; Вдовина, 1987; Гавриленко, Панова, 2001; Алексеев и др., 2019; 2020). Статистический анализ содержания примесей в касситерите Дальнего Востока позволил наметить парагенезисы элементов, свойственные месторождениям разных формационных типов, сформированных в различной геодинамической обстановке. Тем самым усовершенствованы минералогические основы прогнозно-генетической оценки оловорудных месторождений и геодинамических условий их формирования. В частности, в касситерите редкометалльных грейзенов касситерит-кварцевой формации выявлены две типоморфные ассоциации микроэлементов: W-Be-Sc и Be-W-In-Fe (Ханчук и др., 2004; Гореликова и др., 2008).

Типохимизм касситерита широко используется на Востоке России в практике геологоразведочных работ. Для оценки глубины эрозионного среза месторождений применяют отношения Mn/Fe и Ti/Fe в грейзенах (Амичба, Воронцова, 1978), Nb/In в пегматитах (Максимюк, Воронина, 1989). Наиболее глубинные условия отражены в максимальном значении Mn/Fe и минимальном – Ti/Fe. Отношения Nb/Ta и Nb/In служат индикаторами генезиса касситерита: в пегматитах они равны соответственно 0.04–1.2 и >10000; в гранитах – 0.2–4.3 и 100–600, в грейзенах – 15–60 и 20–30 (Быховский и др., 1972; Никулин, 1981). Отношение Nb/In закономерно возрастает в касситерите от верхних горизонтов оловорудных тел к нижним, что позволяет оценивать уровень эрозионного среза месторождений. Содержание In в КГр зависит от глубины становления рудоносной интрузии: в грейзенах гипабиссальных (1.5–2 км) интрузий оно составляет 10–200 г/т, в грейзенах более глубоких интрузий (2–4 км) – 1–10 г/т (Никулин, 1981).

Следует отметить перспективы попутной промышленной добычи редких металлов на грейзеновых месторождениях Востока России. На месторождении Кестер (Якутия) установлено экстремально высокая танталоносность КГ: 5.3–17.9 мас. % Ta₂O₅ (Алексеев и др., 2020). На месторождениях Верхнеурмийского рудного узла (Приамурье) КГр содержит попутные промышленные компоненты – Nb, Sc и In (Алексеев и др., 2019).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проведенный обзор показывает, что акцессорный касситерит редкометалльных гранитов и пегматитов характеризуется целым комплексом типоморфных физических особенностей: относительно крупным размером (КГ 0.8 мм, КП 4.8 мм), дипирамидальным габитусом, темной зональной окраской, матовым блеском, резким плеохроизмом, повышенным удельным весом и др. Главные признаки акцессорного касситерита связаны с его составом. Он сильно обогащен Ta, Nb, Fe, Ti, Mn, W; содержит Sc, Zr, Hf, In. Типоморфные элементы-примеси – Ta, Mn и Hf. Индикаторные отношения Nb/Ta = 0.3–0.5, Zr/Hf = 2.1–4.8, Fe/Mn = 4.0–4.5. Анализ сводной базы данных показал различие касситерита редкометалльно-гранитовых, редкометалльно-пегматитовых и грейзеновых месторождений (табл. 1–4; рис. 1–4). Можно заключить, что акцессорный касситерит гранитов и пегматитов является минералом-индикатором редкометалльного петро- и рудогенеза и может служить альтернативным промышленным источником редких металлов – тантала, индия и скандия. Выделим наиболее значимые новые результаты последнего тридцатилетия изучения акцессорного касситерита.

Проявления типового касситерита в редкометалльных горных породах. Главный результат этого периода заключается в накоплении новой информации о составе и минералогенезе акцессорного касситерита, полученной с помощью прецизионных методов

локального анализа состава и структуры минералов. Собранный информация позволила создать сводную базу данных о типоморфизме высокотемпературного касситерита, с помощью которой получен усредненный состав акцессорного касситерита редкометалльных гранитов, пегматитов и грейзенов. На основе этих данных выделены проявления типового касситерита различных генетических типов³. Проявлением типового касситерита редкометалльных гранитов является массив Бовуар (Франция). Довольно близок к типовому касситерит массивов Пенуга, Логросан и Джалама (Испания), Аргемела (Португалия), Гебел Дихмит (Египет), Лайзилин и Ифен (Китай) (сравн. табл. 1 и 4). Проявлениями типового касситерита редкометалльных пегматитов служат комплексы Пирлесс (США) и Варутреск (Швеция). К типовому КП близок касситерит пегматитовых месторождений Сепарейшен-Рапидс (Канада), Трес Арройос и Джалама (Испания), Каравшинское (Киригизия), Дахунлютань (Китай), Пхукет (Тайланд) и Карагве-Анколе (Руанда) (сравн. табл. 2 и 4). Наиболее типичный касситерит редкометалльных грейзенов наблюдается на месторождениях Кестер и Полярное (Якутия). Сопоставимы с проявлениями типового КГр месторождения Логросан (Испания), Карагве-Анколе (Руанда), Риривай (Нигерия), Бом Футуро (Бразилия) и Монбеле (Франция) (сравн. табл. 3 и 4).

Редкометалльные горные породы с танталоносным касситеритом. Последние десятилетия принесли множество открытий в исследовании редкометалльных горных пород с касситеритом. Установленная геохимическая связь олова с F, Li, P (Некрасов, 1984) нашла яркое отражение в приуроченности танталоносного касситерита к редкометалльным гранитам и пегматитам, а среди них – преимущественно к плюмазитовым гранитам Li-F типа (Бескин и др., 1979; Солодов и др., 1987; Бескин, Марин, 2015; и др.) и лепидолитовым пегматитам LCT-типа (Černý et al., 1985; 2004; Солодов и др., 1987; Raimbault, 1998; Masau et al., 2000; и др.). В сподуменовых пегматитах отмечается понижение содержания Ta и Nb и повышение содержания W (Spilde, Shearer, 1992). Наибольшие концентрации редких металлов (кроме Zr, Hf) наблюдаются в касситерите гранитов (рис. 1).

Очевидное отличие касситерита низко- и высокофосфористых редкометалльных гранитов требует их разделения на литий-фтористые и литий-фосфористые (Taylor, Wall, 1992). Касситерит, обогащенный Ta, Nb, найден в основном в редкометалльных гранитах и пегматитах с высокой концентрацией фосфора – 0.12–2.50 мас. % P₂O₅, в ассоциации с амблигонитом-монтебразитом, фторапатитом, литиофилом-трифилином (Готман, 1941; Атлас..., 1977; Месторождения..., 1980; Černý et al., 1985; Солодов и др., 1987; Cuneo et al., 1992; Spilde, Shearer, 1992; Abella et al., 1995; Raimbault, 1998; Raimbault, Burnol, 1998; Tindle, Breaks, 1998; Roda-Robles et al., 1999; Huang et al., 2002; Groat et al., 2003; Белозерова, Макагон, 2005; Pal et al., 2007; Saleh et al., 2008; Rao et al., 2009; Martins et al., 2011; Wise, Brown, 2011; Canosa et al., 2012; Llorens, Moro, 2012; Antunes et al., 2013; Герасимов, 2015; Chicharro et al., 2015; Yan et al., 2016; Fernandes, Moura, 2017; Hien-Dinh et al., 2017; Simons et al., 2017; Broska, Kubis, 2018; Feng et al., 2019; Gonçalves et al., 2019; Neiva et al., 2019; Xie et al., 2019; Garate-Olave et al., 2020; Michaud et al., 2020). Редкометалльный касситерит составляет основу олово-фосфатно-фторидного геохимического типа оловянно-редкометалльной минерализации (Некрасов, 1984).

Акцессорный касситерит – индикатор петрогенезиса. В редкометалльных гранитах и пегматитах часто наблюдается касситерит двух генераций: ранний акцессорный, обогащенный Ta, Sc, Zr, Hf и ассоциирующий с колумбитом-танталитом, тапиолитом, а также поздний грейзеновый, обогащенный Nb, Ti, W и ассоциирующий с вольфрамитом, вольфрамоиксолитом и сульфидами. Установлена эволюция состава акцессорного касситерита, сменяемого пневматолитовым: снижение средней концентрации Ta и Nb в генетическом ряду КГ → КП → КГр (рис. 1) и уменьшение отношения Nb/Ta от онгонитов к гранитам и пегматитам (рис. 2, 3).

³ Выполнено сравнение содержания тапиолитового компонента в касситерите различных проявлений со средним содержанием в КГ, КП, КГр (табл. 4) с помощью *t*-теста (надежность 95%).

Акцессорный касситерит может служить индикатором материнских пород при выяснении источников россыпей: 1) содержание Ta_2O_5 : КГ 0.10–18.28 мас. %, КП 0.18–21.50 мас. %, КГр 0–3.07 мас. %; 2) отношение Fe/Mn: КГ (1.5) < КП (4.0) < КГр (13.6); 3) отношение Nb/Ta: КП (0.3) < КГ (0.5) < КГр (0.8); 4) отношение Zr/Hf КГ (2.1) < КП (4.8) < КГр (10.5). Особую категорию редкометалльных пород с касситеритом составляют онгониты. КГ в них микроскопический (8–50 мкм), резко обогащенный Nb (Nb > Ta) и W, а также Ti, Sc.

Некоторые черты типохимизма акцессорного касситерита. Главные примеси в акцессорном касситерите (≥ 0.1 мас. %): Ta, Nb, Fe, Mn, Ti, W; редкие примеси (50–500 г/т): Ca, Sc, Zr, Hf, In (рис. 1). Сумма примесей в КГ 6.68 (27.10) мас. %, в КП – 4.87 (27.33) мас. %, в КГр – 1.18 (6.23) мас. %. Типоморфные примеси: Ta, Mn и Hf; характерны низкие значения отношений Nb/Ta, Fe/Mn, Zr/Hf. Наибольшие концентрации Ta_2O_5 и Nb_2O_5 наблюдаются в КГ: в среднем соответственно 3.42 и 1.58 мас. %; нередко они повышены до 5.88–12.35 мас. % и 1.58–12.02 мас. %. Тантал преобладает над ниобием: Nb/Ta 0.3–0.5. В КП концентрации Ta_2O_5 3.03 мас. %, Nb_2O_5 0.90 мас. %; могут достигать соответственно 6.28–13.67 мас. % и 0.90–4.10 мас. % (табл. 1, 2, 4).

Большинство исследователей отмечают железистый характер акцессорного касситерита, но сводная база данных показывает достаточно широкое распространение в редкометалльных пегматитах, гранитах и онгонитах высокомарганцевого касситерита (рис. 3). Примесь Ti наиболее характерна для КГр (0.30% TiO_2). Наличие существенной примеси TiO_2 в КГ (до 2.48 мас. %) и КП (до 1.64 мас. %) может указывать на присутствие в пробе грейзенового касситерита. Предел изоморфизма $Sn^{4+} \leftrightarrow Ti^{4+}$ составляет 1–2 мас. % TiO_2 . Содержание примеси W в касситерите из онгонитов, грейзенов и грейзенизированных пегматитов достигает соответственно 6.86, 1.61 и 1.05 мас. % WO_3 (рис. 2). Если КГ содержит примесь тапиолита, то в онгонитах и грейзенах эта примесь близка, вероятно, к вольфрамооксиолиту.

Скандий – редкая примесь в КГ: 0.03 (0.95) мас. % и еще более редкая – в КП: 0.001 (0.07) мас. % и КГр: 0.002 (0.09) мас. % Sc_2O_3 . Концентрация In в акцессорном касситерите составляет $n \times 0.001$ г/т; более высокая концентрация этого элемента (0.01–1.23 мас. %) наблюдается в КГр (табл. 1–4). Элементное картирование зерен КГ и КГр позволило установить изоморфный характер примеси In. Примеси Zr и Hf характерны для акцессорного касситерита: КГ 0.01 (0.40) мас. % и 0.003 (0.24) мас. %; КП 0.03 (0.41) мас. % и 0.01 (0.08) мас. % (рис. 1; табл. 1, 2, 4).

Изоморфизм в касситерите и его пределы. Обзор мировой литературы позволяет сделать вывод, что высокотемпературный акцессорный касситерит кристаллизуется из расплава гомогенным, насыщенным изоморфными примесями Ta, Nb, Fe, Mn, Ti, W, Sc, Zr, Hf. Связывание в структуре акцессорного касситерита избытка Ta и Fe или понижение температуры на постмагматическом этапе минералообразования ведет к распаду соединения с образованием смеси касситерита и тантало-ниобатов – тапиолита, танталита, колумбита. Признаками продуктов распада твердого раствора в акцессорном касситерите являются: микроскопический размер, кристаллографически закономерная ориентировка включений и деплетирование примесей Ta, Nb, Fe, Mn в касситеритовой матрице вокруг них.

Сводная база данных подтверждает главную “тапиолитовую” схему изоморфизма в акцессорном касситерите $3(Sn, Ti)^{4+} \leftrightarrow 2(Nb, Ta)^{5+} + (Fe, Mn)^{2+}$. Установлено, что КП более стабилен кристаллохимически, чем КГ, в котором могут проявляться тенденции “гидротермального” изоморфизма, характерного для КГр: $2Sn^{4+} \leftrightarrow (Ta, Nb)^{5+} + Fe^{3+}$ или $Sn^{4+} + O^{2-} = Fe^{3+} + OH^-$ (рис. 4). Расчеты изоморфной емкости структуры касситерита показывают ее высокие значения: КГ 0.1–11.0 мас. %; КП 0.7–12.8 мас. %; КГр 0.1–3.3 мас. % $(Fe, Mn)(Ta, Nb)_2O_6$. Предел изоморфной емкости касситерита требует дальнейших исследований и заключен в интервале 0.1–12.8 мас. % тапиолитового ми-

нала. В касситерите редкометалльных гранитов России и Китая зафиксированы экстремальные концентрации Ta_2O_5 : 17.9 и 18.4 мас. %.

Акцессорный касситерит – минерал-геохронометр. U^{4+} изоморфно замещает Sn^{4+} в кристаллической решетке акцессорного касситерита и имеет типоморфное значение. Размах содержаний U и Pb в КГ равен соответственно 0.5–30.0 и 2.5–4.4 г/т, в КП – 0.1–26.9 и 0.01–5.3, в КГр – 0.09–46.6 и 0.01–7.5 г/т. С 2007 г. активно развивается новое направление геохронологии – прямое датирование руд и реконструкция истории рудогенеза с помощью U-Pb изотопной системы касситерита. Предпосылками к этому служат распространение касситерита в рудах редкометалльно-оловянных и других месторождений, наличие в минерале примеси U (0.1–50 г/т), ограниченный изоморфный обмен $Sn^{4+} \leftrightarrow Pb^{2+}$, физическая и химическая стойкость касситерита (Gulson, Jones, 1992; Liu et al., 2007; Li et al., 2016; Deng et al., 2018; Ризванова, Кузнецов, 2020; Carr et al., 2020).

Поскольку касситерит формируется в гранитах и пегматитах при переходе от позднемагматического к пневматолитовому этапу развития (Breiter et al., 2007), оценка его возраста позволяет датировать один из наиболее ранних этапов редкометалльно-оловянного рудогенеза (Yan et al., 2016; Zhang et al., 2017; Neymark et al., 2018; Kendall-Langley et al., 2020; Lehmann et al., 2020). Другие направления изотопно-геохимического изучения акцессорного касситерита ($\delta^{18}O$; $^{176}Lu/^{177}Hf$; $\delta^{124}Sn$) перспективны при оценке его происхождения и условий образования, но требуют проведения дальнейших экспериментов.

Акцессорный касситерит – промышленный редкометалльный минерал. Касситерит за последние 50 лет стал признанным промышленным источником тантала. В последнее время касситерит из грейзенов, сопровождающих редкометалльные граниты и пегматиты, рассматривается как попутный источник индия на оловянных месторождениях Бразилии, Канады, США, Великобритании. Ценность индиеносных касситеритовых руд повышается в связи с тем, что вмещающие их цвиттеры содержат дополнительные источники In в виде сульфидов (рокезита, сакураита, сфалерита, халькопирита, станнина, кестерита и др.).

Имеются перспективы попутной промышленной добычи из касситерита редких металлов (Ta, Nb, In, Sc) на грейзеновых месторождениях Востока России. На месторождении Кестер (Якутия) касситерит содержит 5.3–17.9 мас. % Ta_2O_5 , а на месторождениях Верхнеурмийского рудного узла (Приамурье) касситерит содержит попутные промышленные компоненты – Nb, Sc и In.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Акцессорный касситерит редкометалльных гранитов и пегматитов резко отличается по многим особенностям от грейзеновых и гидротермальных аналогов. Он выделяется размерами, морфологией, плотностью, окраской, кристаллооптическими и другими параметрами. Главным типоморфным признаком акцессорного касситерита является его химический состав, определяемый изоморфной примесью ряда элементов, – Ta, Nb, Fe, Ti, Mn, W, Sc, Zr, Hf (в среднем 5.39 мас. %), и минеральными включениями тапиолита, танталита и колумбита – продуктами распада твердого раствора. Главные элементы-примеси акцессорного касситерита – Ta, Mn и Hf. Для касситерита редкометалльных гранитов и пегматитов характерно следующее соотношение примесей: $Nb/Ta = 0.3–0.5$, $Zr/Hf = 2.1–4.8$, $Fe/Mn = 4.0–4.5$.

Анализ сводной базы данных показал различие касситерита редкометалльных гранитовых, пегматитовых и грейзеновых месторождений. Таким образом, акцессорный касситерит гранитов и пегматитов является минералом-индикатором редкометалльного петро- и рудогенеза. Установлена эволюция состава касситерита. В ряду граниты → пегматиты → грейзены: снижается среднее содержание Ta_2O_5 3.42 мас. % > 3.03 мас. % > > 0.29 мас. %; увеличивается отношение Fe/Mn ($1.5 < 4.0 < 13.6$); увеличивается отно-

шение Zr/Hf ($2.1 < < 4.8 < 10.5$). Наблюдается уменьшение отношения Nb/Ta от онгонитов к гранитам и пегматитам. В онгонитах касситерит резко обогащен Nb ($Nb > Ta$) и W.

Выделены проявления типового акцессорного касситерита в редкометалльных горных породах – граниты массива Бовуар (Франция); пегматиты месторождений Пирлесс (США) и Варутреск (Швеция); грейзены месторождений Кестер и Полярное (Якутия).

Сводная база данных подтверждает главную “тапиолитовую” схему изоморфизма в акцессорном касситерите $3(Sn, Ti)^{4+} \leftrightarrow 2(Nb, Ta)^{5+} + (Fe, Mn)^{2+}$. Расчеты изоморфной емкости структуры касситерита показывают ее высокие значения: в редкометалльных гранитах 0.1–11.0 мас. %; в пегматитах 0.7–12.8 мас. %; в грейзенах 0.1–3.3 мас. % $(Fe, Mn)(Ta, Nb)_2O_6$. Предел изоморфной емкости касситерита требует дальнейших исследований и находится в интервале 0.1–12.8 мас. % тапиолитового минала.

Танталоносный касситерит встречается в основном в редкометалльных гранитах и пегматитах с высокой концентрацией фосфора, составляя основу олово-фосфатно-фторидного типа оловянно-редкометалльной минерализации. Примесь Ta_2O_5 в акцессорном касситерите может достигать 17.9–18.4 мас. % и определяет промышленные перспективы редкометалльных пегматитов и гранитов. Касситерит может служить альтернативным промышленным источником редких металлов – тантала, индия и скандия. Наибольшие концентрации редких металлов наблюдаются в касситерите плюмазитовых редкометалльных гранитов.

С 2007 г. активно развивается новое направление геохронологии – прямое U-Pb датирование касситеритовых руд и реконструкция истории рудогенеза. Акцессорный касситерит может обеспечить оценку возраста редкометалльных гранитов и пегматитов, так как не подвержен радиационному повреждению и нарушению изотопной U-Pb системы.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-15-50064. Acknowledgments: The reported study was funded by RFBR, project number 20-15-50064.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Алексеев В.И., Марин Ю.Б., Гавриленко В.В. Редкометалльная минерализация оловорудных проявлений в районе развития литий-фтористых гранитов (Верхнеурмийский рудный узел, Приамурье) // Тихоокеанская геология. **2019**. Т. 38. № 2. С. 27–40.

Алексеев В.И., Марин Ю.Б., Галанкина О.Л. Экстремальное накопление изоморфного тантала в касситерите литий-фтористых гранитов (Арга-Ыннах-Хайский массив, Якутия) // Докл. РАН. Науки о Земле. **2020**. Т. 490. № 2. С. 21–24.

Амицба Т.М., Воронцова Л.А. Касситериты оловорудных месторождений Северо-Восточной Якутии / Новые данные о минералах СССР. Вып. 26. М.: Наука, **1978**. С. 3–14.

Артемов Б.Н. Материалы по минералогии касситерита и некоторых других пегматитовых и пневматолитовых минералов // Изв. АН СССР. Отд. матем. и естеств. наук. **1933**. № 8. С. 1125–1144.

Атлас минералов и руд редких элементов / Т.Б. Здорик, С.А. Горжевская, И.И. Куприянова и др. М.: Недра, **1977**. 264 с.

Барсанов Г.П., Кузнецов К.М. Особенности касситерита из гранитных пегматитов Центрального Кавказа / Новые данные о минералах СССР. Вып. 20. М.: Наука, **1971**. С. 14–24.

Белозерова О.Ю., Макагон В.М. Изучение включений тантало-ниобатов в касситеритах редкометалльных пегматитов методом рентгеноспектрального микроанализа // Аналитика и контроль. **2005**. Т. 9. № 1. С. 41–49.

Бескин С.М., Ларин В.Н., Марин Ю.Б. Редкометалльные гранитовые формации. Л.: Недра, **1979**. 280 с.

Бескин С.М., Марин Ю.Б. Комплексная систематика танталовых и танталово-ниобиевых месторождений // ЗРМО. **2015**. Ч. 144. № 3. С. 45–54.

Бродская Р.Л., Марин Ю.Б. Онтогенетический анализ на микро- и наноуровне минеральных индивидов и агрегатов для реставрации условий рудообразования и оценки технологических свойств минерального сырья // Записки Горного института. **2016**. Т. 219. С. 369–376.

Быховский Л.З., Новиков В.П., Свешникова В.И. Типоморфные особенности касситеритов и вольфрамитов и их значение при поисках и оценке рудных месторождений / Типоморфизм минералов и его практическое значение. М.: Недра, **1972**. С. 162–168.

Вовина И.А. Кристалломорфология касситерита как один из критериев промышленной оценки оловянного месторождения // ЗВМО. **1987**. № 1. С. 60–65.

Гавриленко В.В., Панова Е.Г. Геохимия, генезис и типоморфизм минералов месторождений олова и вольфрама. СПб: Невский курьер, **2001**. 260 с.

Гаськов И.В., Владимиров А.Г., Ханчук А.И., Павлова Г.А., Гвоздев В.И. Особенности распределения индия в рудах некоторых полиметаллических и оловосульфидных месторождений Сибири и Дальнего Востока России // Геол. рудн. месторождений. **2017**. Т. 59. № 1. С. 62–74.

Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких металлов. М.: Наука, **1964**. Т. 1. Геохимия редких элементов. 687 с.

Герасимов В.К. Типоморфизм колумбита пегматитов Каравшинского поля / Проблемы геологии и освоения недр. Т. 1. Томск: Изд-во ТПУ, **2015**. С. 95–96.

Гореликова Н.В., Чижова И.А., Гоневчук В.Г. Парагенезисы микроэлементов касситерита как индикаторы оловянного оруденения / Тихоокеанский рудный пояс: Материалы новых исследований. Владивосток: Дальнаука, **2008**. С. 369–382.

Готман Я.Д. Типоморфные особенности касситерита оловянных месторождений СССР / Тр. ИГиН АН СССР. **1941**. Вып. 46. № 9. С. 63–92.

Григорьев Ив.Ф., Доломанова Е.И. Новые данные по кристаллохимии и типоморфным особенностям касситерита разного генезиса / Тр. Минер. музея АН СССР. **1951**. Вып. 3. С. 73–92.

Дир У.А., Хауи Р.А., Зусман Дж. Пороодообразующие минералы. Т. 5. Несиликатные минералы. М.: Мир, **1966**. 404 с.

Доломанова Е.И., Боярская Р.В., Ракчеев А.Д., Яковлевская Т.А. Касситерит и его типоморфные особенности / Типоморфизм минералов. М.: Наука, **1969**. С. 128–184.

Доломанова Е.И., Подольский А.М., Добровольская Н.В., Лосева Т.И., Савинский И.Д., Рабинович С.Г. К вопросу об изоморфизме в касситерите / Изоморфизм в минералах. М.: Наука, **1975**. С. 61–79.

Евзикова Н.З. Поисковая кристалломорфология. М.: Недра, **1984**. 143 с.

Жилинский Г.Б., Кислицына В.П., Копяткевич И.Р., Лавриненко Л.И., Новицкий Ю.В. Искусственные монокристаллы касситерита. М.: Наука, **1981**. 140 с.

Зубков Л.Б. О формах нахождения элементов-примесей в касситеритах // Научн. тр. Научно-исследовательского и проектного института редкометалльной промышленности. **1971**. Т. 35. С. 41–69.

Иванов О.П., Кушпаренко Ю.С., Маршукова Н.К. Технологическая минералогия оловянных руд. Л.: Наука, **1989**. 208 с.

Карякин И.А. Природа изменчивости свойств россыпного касситерита // Записки ЛГИ. **1985**. Т. 104. С. 84–91.

Кигаи И.Н. Проблемы гидротермального рудообразования. М.: МАКС Пресс, **2020**. 288 с.

Кривовичев В.Г. Минералогический словарь. СПб: Изд-во С.-Петерб. ун-та, **2008**. 556 с.

Кривоконова Г.К., Сирина Т.Н. Рентгенографические признаки формационной принадлежности касситерита // Разведка и охрана недр. **2005**. № 4. С. 40–45.

Кузьменко М.В., Еськова Е.М. Тантал и ниобий. М.: Наука, **1968**. 342 с.

Кузьмина И.П., Литвин Б.Н. Кристаллизация касситерита (SnO₂) в гидротермальных условиях // Кристаллография. **1963**. Т. 8. Вып. 3. С. 478–480.

Ляхович В.В. Акцессорные минералы в гранитоидах Советского Союза М.: Наука, **1967**. 448 с.

Макагон В.М., Чокан В.М., Белозерова О. Ю., Шмакин Б.М. Формы вхождения тантала и ниобия в касситериты редкометалльных пегматитов Восточного Саяна // Обогащение руд. **2001**. № 3. С. 21–26.

Максимюк И.Е. Касситериты и вольфрамиты. М.: Недра, **1973**. 136 с.

Максимюк И.Е., Воронина Л.Б. Касситерит / Типоморфизм минералов: Справочник. М.: Недра, **1989**. С. 204–218.

Максимюк И.Е., Филиппова Ю.И., Лапутина И.П. О неоднородности состава касситерита / Редкие элементы в геологии. М.: Наука, **1982**. С. 143–154.

Месторождения литофильных редких элементов / Л.Ф. Борисенко, В.В. Бурков, Ю.Л. Капустин и др. М.: Недра, **1980**. 559 с.

Минералы. Справочник. Том II. Вып. 2. Простые окислы. М.: Наука, **1965**. 343 с.

Некрасов И.Я. Олово в магматическом и постмагматическом процессах. М.: Наука, **1984**. 238 с.

Никишина Е.Е., Дробот Д.В. Ниобий и тантал: состояние мирового рынка, области применения, сырьевые источники. Часть 2 // Изв. вузов. Цветная металлургия. **2014**. № 1. С. 29–41.

Никулин Н.Н. Некоторые особенности химического типоморфизма касситерита и использование их в прикладном аспекте / Минералогия метаморфических и рудных образований Дальнего Востока. Владивосток: ДВНЦ АН СССР, **1981**. С. 109–118.

Петроченков Д.А. Коллекционные и ювелирные касситериты; перспективы добычи // Отечественная геология. **2018**. № 3. С. 68–77.

Попов С.Д. Роль геоэнергетических показателей Th, Nb, Zr, W и Ti при изоморфных замещениях в кристаллических решетках сфена и касситерита / Очерки геохимии эндогенных и гипергенных процессов. М.: Наука, 1966. С. 39–51.

Редкометалльные пегматиты / В.Е. Загорский, В.М. Макагон, Б.М. Шмакин и др. Новосибирск: Наука, 1997. 285 с.

Ризванова Н.Г., Скублов С.Г., Черемазова Е.В. Возраст гидротермальных процессов в Центрально-Иберийской зоне (Испания) по данным U-Pb датирования касситерита и апатита // Записки Горного института. 2017. Т. 225. С. 275–283.

Ризванова Н.Г., Кузнецов А.Б. Новый подход для определения U-Pb-возраста касситерита методом ID-TIMS на примере Питкярантского месторождения олова // Докл. РАН. Науки о Земле. 2020. Т. 491. № 1. С. 47–51.

Рябчиков И.Д., Дурасова Н.А., Барсуков В.Л. Физико-химический анализ магматических источников олова / Источники вещества и условия локализации оловорудных месторождений. М.: Наука, 1984. С. 57–71.

Сидоренко Г.А., Александрова И.Т., Петрова Н.В. Технологическая минералогия редкометалльных руд. СПб: Наука, 1992. 236 с.

Соколов С.В., Нечелюстов Г.Н. Касситерит из редкометалльных пегматитов месторождения Отбойное (Восточный Саян) / Основные проблемы в учении об эндогенных рудных месторождениях: новые горизонты. М.: ИГЕМ РАН, 2017. С. 331–334.

Солодов Н.А., Семенов Е.И., Бурков В.В. Геологический справочник по тяжелым литофильным редким металлам. М.: Недра, 1987. 438 с.

Флёров Б.Л. Оловорудные месторождения Яно-Колымской складчатой области. Новосибирск: Наука, 1976. 287 с.

Ханчук А.И., Гореликова Н.В., Павловска-Глэн В., Толозана-Дельгадо Р. Новые данные по распределению микроэлементов в касситерите оловянных месторождений Дальнего Востока // Докл. РАН. 2004. Т. 399. № 1. С. 100–103.

Хвостова В.А., Слесарчук В.С., Лапутина И.П. Первая находка старингита в Советском Союзе // Тр. Минерал. музея им. А.Е. Ферсмана. 1974. Вып. 23. С. 226–228.

Холмогоров А.И. Оловоносные грейзены Северо-Востока Якутии (Элементарные рудно-магматические системы) / Оловоносные магматические и рудные формации Восточной Якутии. Якутск: ЯНЦ СО АН СССР, 1989. С. 44–56.

Царева Г.М., Наумов В.Б., Коваленко В.И., Целин А.И., Андреева И.А. Магматические касситерит, вольфрамит, колумбит и вольфрамоксиолит в камерных пегматитах Вольни (данные изучения включений в топазах) // Докл. РАН. 1993. Т. 330. № 3. С. 366–368.

Шнайдер А.А. Типоморфные свойства минералов – индикаторы богатого оруденения / Типоморфные минералы и минеральные ассоциации – индикаторы масштабности природных и техногенных месторождений и качества руд. Екатеринбург: ИГТ УрО РАН, 2008. С. 152–154.

Шербакова М.Я., Пурвинский О.Ф., Гилинская Л.Г. Исследование природного касситерита методом электронного парамагнитного резонанса // Исследование структурных особенностей минералов современными физико-химическими методами. Новосибирск: Наука, 1970. С. 104–107.

Accessory Cassiterite as an Indicator of the Rare Metal Petrogenesis and Ore-Genesis

V. I. Alekseev^{a,*} and Yu. B. Marin^a

^aSaint Petersburg Mining University, Saint Petersburg, Russia

*e-mail: alekseev_vi@pers.spmi.ru

The paper is a scientific review of studies of accessory cassiterite from rare metal granites, pegmatites, and accompanying greisens, that were published the period 1990–2021. Previously known and the newest information on morphology, physical and chemical features of accessory cassiterite and the possibility of its commercial use is systematized. The consolidated database includes currently quantitative data of 1759 analyses from more than 100 published sources. There are confirmed known and determined new typomorphic features of cassiterite in rare metal granites, pegmatites, and greisens: concentrations of isomorphic components (Ta, Nb, Fe, Ti, Mn, W, Sc, In, Zr, Hf, U), indicator ratios (Nb/Ta, Zr/Hf, Fe/Mn), the main isomorphic schemes (“tapiolite” and “hydrothermal”). The average total contents of trace elements in cassiterite are as following: 6.68 wt % in granites, 4.87 wt % in pegmatites, 1.18 wt % in greisens. Based on published data, solubility limits of tapiolite (Fe,Mn)(Ta,Nb)₂O₆ in the structure of cassiterite are calculated. These limits are 0.1–11 wt% in granites, 0.7–12.8 wt% in pegmatites, and 0.1–3.3 wt % in greisens. The limit of the isomorphic saturation of cassiterite is in the range 0.1–12.8 wt % of the tapiolite component. It is noted that tantalum-bearing cassiterite is found mainly in plumasite granites of Li-F

type and lepidolite pegmatites of LCT-type with the high phosphorus concentration in the range 0.12–2.50 wt % P₂O₅. The Ta₂O₅ content in the accessory cassiterite can reach 17.9–18.4 wt % and determinate the additional economic prospects for rare-metal pegmatites and granites. Cassiterite can be used as an alternative source of several rare metals – tantalum, indium, niobium, and scandium. Typical occurrences of accessory cassiterite are highlighted in granites of the Beauvoir massif (France), in pegmatites of the Peerless (USA) and Varuträsk (Sweden) deposits, in greisens of Kester and Polar fields (Yakutia). Accessory cassiterite is an advanced mineral geochronometer of rare-metal granites and pegmatites, since it is not susceptible to radiation damage and violation of the U-Pb isotopic system.

Keywords: cassiterite, typomorphism, typochemistry, plumasite rare-metal granite, rare-metal pegmatite, greisen, rare-metal ore deposits, petrogenesis, ore-genesis, tantalum, isomorphism

REFERENCES

- Abella P.A., Corbella I., Cordon I.M., Melgarejo I., Draper J.-C. Nb-Ta-minerals from the Cap de Creus pegmatite field, eastern Pyrenees: distribution and geochemical trends. *Miner. Petrol.* **1995**. Vol. 55. P. 53–69.
- Ahlfeld F. Über Tracht und Genesis des Zinnsteines. *Fortschr. Miner.* **1931**. Bd. XVI. 47. Teil 1. S. 47–49.
- Alekseev V.I., Marin Yu.B., Galankina O.L. An extreme concentration of isomorphic tantalum in cassiterite from lithium–fluoride granites (Arga-Ynnakh-Khayskii Massif, Yakutia). *Dokl. Earth Sci.* **2020**. Vol. 490. N 2. P. 65–67 (in Russian).
- Alekseev V.I., Marin Yu.B., Gavrilenko V.V. Rare-metal mineralization of Sn occurrences in the area of Li-F granites, Verkhneurmisky ore cluster, Amur Region. *Russian J. Pacific Geol.* **2019**. Vol. 13. N 2. P. 120–131 (in Russian).
- Alfonso P., Hamid S.A., Anticoi H., Garcia-Valles M., Oliva J., Oriol T., López-Moro F.J., Bascompta M., Llorens T., Castro D., Polonio F.G. Liberation characteristics of Ta-Sn ores from Penouta, NW Spain. *Minerals.* **2020**. Vol. 10. N 6. No paper: 509.
- Alfonso P., Hamid S.A., Garcia-Valles M., Llorens T., Moro F.J.L., Tomasa O., Calvo D., Guasch E., Anticoi H., Oliva J., Parcerisa D., Polonio F.G. Textural and mineral-chemistry constraints on columbite-group minerals in the Penouta deposit: evidence from magmatic and fluid-related processes. *Miner. Mag.* **2018**. Vol. 82. P. S199–S222.
- Amichba T.M., Vorontsova L.A. Cassiterites of the tin ore deposits of Northeast Yakutia. In: *New data on the minerals of the USSR*. Iss. 26. Moscow: Nauka, **1978**. P. 3–14 (in Russian).
- Antunes I.M.H.R., Neiva A.M.R., Ramos J.M.F., Silva P.B., Silva M.M.V.G., Corfu F. Petrogenetic links between lepidolite-subtype aplite-pegmatite, aplite veins and associated granites at Segura (central Portugal). *Chemie der Erde. Geochemistry.* **2013**. Vol. 73. No. 3. P. 323–341.
- Artemyev B.N. Materials on the mineralogy of cassiterite and some other pegmatite and pneumatolytic minerals. *Proc. USSR Acad. Sci. Dep. Mathem. Nature Sci.* **1933**. № 8. P. 1125–1144 (in Russian).
- Atlas of Minerals and Ores of Rare Elements. Zdorik T.B., Gorzhhevskaya S.A., Kupriyanova I.I. et al. Moscow: Nedra, **1977**. 264 p. (in Russian).
- Barros Neto R.S.B., Lamarao C.N., Marques G.T., Pinto-Coelho C.V. Morphological and compositional study of quartz and cassiterite of the Mocambo Granite, South Para Tin Province, Amazonian Craton. *Brazilian J. Geol.* **2020**. Vol. 50. N 4. N paper: e20190096.
- Barsanov G.P., Kuznetsov K.M. Features of cassiterite from granite pegmatites of the Central Caucasus. In: *New data on the minerals of the USSR*. Iss. 20. Moscow: Nauka, **1971**. P. 14–24 (in Russian).
- Belozeroва O.Yu., Makagon V.M. Study of inclusions of tantaloniobates in cassiterites of rare metal pegmatites by the method of electron probe microanalysis. *Analytics and control.* **2005**. Vol. 9. N 1. P. 41–49 (in Russian).
- Beskin S.M., Larin V.N., Marin Yu.B. Ore metal granite formations. Leningrad: Nedra, **1979**. 280 p. (in Russian).
- Beskin S.M., Marin Yu.B. Comprehensive systematics of tantalum and tantaloniobium deposits. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2015**. N 3. P. 45–54 (in Russian).
- Bhalla P., Holtz F., Linnen R.L., Behrens H. Solubility of cassiterite in evolved granitic melts: Effect of T, fO₂, and additional volatiles. *Lithos.* **2005**. Vol. 80. P. 387–400.
- Borisova A.Y., Thomas R., Salvi S., Candaudap F., Lanzanova A., Chmeleff J. Tin and associated metal and metalloid geochemistry by femtosecond LA-ICP-QMS microanalysis of pegmatite-leucogranite melt and fluid inclusions: New evidence for melt-melt-fluid immiscibility. *Miner. Mag.* **2012**. Vol. 76. P. 91–113.
- Botelho N.F., Moura M.A. Granite-ore deposit relationships in Central Brazil. *J. South American Earth Sci.* **1998**. Vol. 11(5). P. 427–438.
- Breiter K., Korbelová Z., Chládek Š., Uher P., Kněsl I., Rambousek P., Honig S., Šešulka V. Diversity of Ti–Sn–W–Nb–Ta oxide minerals in the classic granite related magmatic-hydrothermal Činovec/Zinnwald Sn–W–Li deposit (Czech Republic). *Eur. J. Mineral.* **2017**. Vol. 29. P. 727–738.

- Breiter K., Škoda R., Uher P. Nb–Ta–Ti–W–Sn-oxide minerals as indicators of a peraluminous P- and F-rich granitic system evolution: Podlesí, Czech Republic. *Miner. Petrol.* **2007**. Vol. 91. P. 225–248.
- Briskey J.A. Indium in zinc-lead and other mineral deposits: a reconnaissance survey of 1118 indium analyses published before 1985. *U.S. Geological Survey Open-File Report*. **2005**. P. 2005–1209.
- Brodskaya R.L., Marin Yu.B. Ontogenetic analysis of mineral individuals and aggregates at micro- and nanolevel for the restoration of ore-forming conditions and assessment of mineral raw technological properties. *J. Mining Inst.* **2016**. Vol. 219. P. 369–376 (in Russian).
- Broska I., Kubis M. Accessory minerals and evolution of tin-bearing S-type granites in the western segment of the Gemeric Unit (Western Carpathians). *Geologica Carpathica*. **2018**. Vol. 69. N 5. P. 483–497.
- Burke E.A.J., Kieft C., Felius R.O., Adusumili M.S. Staringite, a new Sn-Ta mineral from north-eastern Brasil. *Miner. Mag.* **1969**. Vol. 37. N 288. p. 447–452.
- Bykhovskiy L.Z., Novikov V.P., Sveshnikova V.I. Typomorphic features of cassiterites and wolframites and their importance in the search and evaluation of ore deposits. In: *Typomorphism of minerals and its practical significance*. Moscow: Nedra, **1972**. P. 162–168 (in Russian).
- Canosa F., Martín-Izard A., Fuertes-Fuente M. Evolved granitic system as a source of rare-element deposits: The Ponte Segade case (Galicia, NW Spain). *Lithos*. **2012**. Vol. 153. P. 165–176.
- Carr P. A., Norman M.D., Bennett V.C. Assessment of crystallographic orientation effects on secondary ion mass spectrometry (SIMS) analysis of cassiterite. *Chem. Geol.* **2017**. Vol. 467. P. 122–133.
- Carr P.A., Zink S., Bennett V., Norman M.D., Amelin Yu. et al. A new method for U-Pb geochronology of cassiterite by ID-TIMS applied to the Mole Granite polymetallic system, eastern Australia. *Chem. Geol.* **2020**. Vol. 539. No paper: UNSP 119539.
- Černý P., Ercit T.S. Some recent advances in the mineralogy and geochemistry of Nb and Ta in rare-element granitic pegmatites. *Bull. Mineralogie*. **1985**. Vol. 108. P. 499–532.
- Černý P., Goad B.E., Hawthorne F.C., Chapman R. Fractionation trends of the Nb- and Ta-bearing oxide minerals in the Greer Lake pegmatitic granite and its pegmatite aureole, southeastern Manitoba. *Amer. Miner.* **1986**. Vol. 71. P. 501–517.
- Černý P., Nemeček D. Pristine vs contaminated trends in Nb, Ta-oxide minerals of the Jihlava pegmatite district, Czech-Republic. *Miner. Petrol.* **1995**. Vol. 55. N 1–3. P. 117–129.
- Černý P., Roberts W.L., Ercit T.S., Chapman R. Wodginite and associated oxide minerals from the Peerless pegmatite, Pennington County, South Dakota. *Amer. Miner.* **1985**. Vol. 70. N 9–10. P. 1044–1049.
- Černý P., Chapman R., Ferreira K., Smeds S.-A. Geochemistry of oxide minerals of Nb, Ta, Sn, and Sb in the Varuträsk granitic pegmatite, Sweden: the case of an “anomalous” columbite-tantalite trend. *Amer. Miner.* **2004**. Vol. 89. P. 505–518.
- Chen X.-C., Hu R.-Z., Bi X.-W., Li H.-M., Lan J.-B., Zhao C.-H., Zhu J.-J. Cassiterite LA-MC-ICP-MS U/Pb and muscovite $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating of tin deposits in the Tengchong-Lianghe tin district, NW Yunnan, China. *Miner. Deposita* **2014**. Vol. 49. N 7. P. 843–860.
- Cheng Y., Spandler C., Kemp A., Mao J., Rusk B., Hu Y., Blake K. Controls on cassiterite (SnO₂) crystallization: Evidence from cathodoluminescence, trace-element chemistry, and geochronology at the Gejiu Tin District. *Amer. Miner.* **2019**. Vol. 104. P. 118–129.
- Chicharro E., Martín-Crespo T., Gómez-Ortiz D., López-García J.A., Oyarzun R., Villaseca C. Geology and gravity modeling of the Logrosán Sn–(W) ore deposits (Central Iberian Zone, Spain). *Ore Geol. Rev.* **2015**. Vol. 65. P. 294–307.
- Clark A.M., Fejer E.E., Donaldson O.J., Silver J. The ^{119}Sn Mössbauer spectra, cell dimensions, and minor element contents of some cassiterites. *Miner. Mag.* **1976**. Vol. 40. P. 895–898.
- Costi H.T., Horbe A.M.C., Borges R.M.K., Dall’Agnol R., Rossi A., Sighinolfi G.P. Mineral chemistry of cassiterites from Pitinga Province, Amazonian craton, Brazil. *Revista Brasileira de Geociências*. **2000**. Vol. 30. N 4. P. 775–782.
- Cuney M., Marignac C., Weisbrod A. The Beauvoir topaz-lepidolite albite granite (Massif Central, France): the disseminated magmatic Sn–Li–Ta–Nb–Be mineralization. *Econ. Geol.* **1992**. Vol. 87. P. 1766–1794.
- Deer W.A., Howie R.A., Zussman J. Rock-forming minerals. Vol. 5. Non-silicates. London; New York: Longman, 1962.
- Deng X.-H., Chen Y.-J., Bagas L., Zhou H.-Y., Zheng Z., Yue S.-W., Chen H.-J., Li H.-M., Tu J.-R., Cui Y.-R. Cassiterite U–Pb geochronology of the Kekekaerde W–Sn deposit in the Baiganhu ore field, East Kunlun Orogen, NW China: Timing and tectonic setting of mineralization. *Ore Geology Rev.* **2018**. Vol. 100. S. I. P. 534–544.
- Deposits of lithophilic rare elements. Borisenko L.F., Burkov V.V., Kapustin Yu.L. et al. Moscow: Nedra, **1980**. 559 p. (in Russian).
- Dolomanova E.I., Boyarskaya R.V., Rakcheev A.D., Yakovlevskaya T.A. Cassiterite and its typomorphic features. In: *Typomorphism of minerals* Moscow: Nauka, **1969**. P. 128–184 (in Russian).
- Dolomanova E.I., Podolsky A.M., Dobrovolskaya H.V., Loseva T.I., Savinsky I.D., Rabinovich S.G. On the question of isomorphism in cassiterite. In: *Isomorphism in minerals*. Moscow: Nauka, **1975**. P. 61–79 (in Russian).
- Du S., Wen H., Qin C., Yan Y., Yang G., Fan H., Zhang W., Zhang L., Wang D., Li H., Geng J., Meng G. Caledonian ore-forming event in the Laojunshan mining district, SE Yunnan Province, China: in situ LA-MC-ICP-MS U–Pb dating on cassiterite. *Geochem. J.* **2015**. Vol. 49. P. 11–21.
- Evzikova N.Z. Search crystal morphology. Moscow: Nedra, **1984**. 143 p. (in Russian).
- Falconer J.D. The geology of the plateau tin deposit. *Bull. Geol. Surv. Dep. Nigeria*. **1921**. N 1. P. 17–42.
- Farmer C.C., Searl A., Halls C. Cathodoluminescence and growth of cassiterite in the composite lodes at South Crofty Mine, Cornwall, England. *Miner. Mag.* **1991**. Vol. 55. P. 447–458.

Feng Y., Liang T., Yang X., Zhang Z., Wang Y. Chemical evolution of Nb–Ta oxides and cassiterite in phosphorus-rich albite-spodumene pegmatites in the Kangxiwa–Dahongliutan pegmatite field, Western Kunlun Orogen, China. *Minerals*. **2019**. Vol. 9. No paper: 166.

Fernandes J., Moura A. Metallographic and in situ compositional study on columbite-tantalite mining concentrates from placers at Macainhas (Central-East Portugal): insights for tantalum exploration. *J. Iberian Geol.* **2017**. Vol. 43. N 3. P. 439–450.

Flerov B.L. Tin ore deposits of the Yano-Kolyma folded belt. Novosibirsk: Nauka, **1976**. 287 p. (*in Russian*).

Fuchsloch W.C., Nex P.A.M., Kinnaird J.A. The geochemical evolution of Nb-Ta-Sn oxides from pegmatites of the Cape Cross-Uis pegmatite belt, Namibia. *Miner. Mag.* **2018**. Vol. 83. N 2. P. 161–179.

Fujiki Y., Suzuki Y. Hydrothermal and flux growth of cassiterite (SnO₂) crystals. *J. Jap. Assoc. Min., Petrol. Econ. Geol.* **1973**. Vol. 68. P. 277–283.

Gaafar I. Geophysical mapping, geochemical evidence and mineralogy for Nuweibi rare metal albite granite, Eastern Desert, Egypt. *Open J. Geol.* **2014**. Vol. 4. P. 108–136.

Garate-Olave I., Roda-Robles E., Gil-Crespo P.P., Pesquera A., Errandonea-Martin J. The Tres Arroyos granitic aplite-pegmatite field (Central Iberian Zone, Spain): Petrogenetic constraints from evolution of Nb-Ta-Sn oxides, whole-rock geochemistry and U-Pb geochronology. *Minerals*. **2020**. Vol. 10. N 11. No paper: 1008.

Gaskov I.V., Vladimirov A.G., Khanchuk A.I., Pavlova G.A., Gvozdev V.I. Features of the distribution of indium in the ores of some base metal and tin-sulfide deposits in Siberia and the Russian Far East. *Geol. Ore Deposits*. **2017**. Vol. 59. N 1. P. 62–74 (*in Russian*).

Gavrilenko V.V., Panova E.G. Geochemistry, genesis and typomorphism of the minerals of tin and tungsten deposits. St Petersburg: Nevsky courier, **2001**. 260 p. (*in Russian*).

Geochemistry, mineralogy and genetic types of rare metal deposits. Moscow: Nauka, **1964**. Vol. 1. Geochemistry of rare elements. 687 p. (*in Russian*).

Gerasimov V.K. Typomorphism of columbite pegmatites of the Karavshinsky field. In: *Problems of geo-logy and subsurface resources exploration*. Vol. 1. Tomsk: Publishing House of TPU, **2015**. P. 95–96 (*in Russian*).

Giuliani G. La cassitérite zonée du gisement de Sokhret Allal (Granite des Zaër; Maroc Central): composition chimique et phases fluides associées. *Miner. Deposita*. **1987**. Vol. 22. P. 253–261.

Gonçalves A.O., Melgarejo J.-C., Alfonso P., Amores S., Paniagua A., Neto A.B., Morais E.A., Camprubí A. The distribution of rare metals in the LCT pegmatites from the Giraúl Field, Angola. *Minerals*. **2019**. Vol. 9. No paper: 580.

Gorelikova N.V., Chizhova I.A., Gonevchuk V.G. Paragenesis of trace elements of cassiterite as indicators of the tin mineralization. In: *Pacific ore belt: Data of investigations*. Vladivostok: Dalnauka, **2008**. P. 369–382 (*in Russian*).

Gotman Ya.D. Typomorphic features of cassiterite of USSR tin ore deposits. *Proc. IGN USSR Acad. Sci.* **1941**. Vol. 46. N 9. P. 63–92 (*in Russian*).

Grigoryev I.V., Dolomanova E.I. New data on crystal chemistry and typomorphic features of cassiterite of different genesis. *Proc. Miner. Museum USSR Acad. Sci.* **1951**. Vol. 3. P. 73–92 (*in Russian*).

Groat L.A., Mulja T., Mauthner M.H.F., Ercit T.S., Raudsepp M., Gault R.A., Rollo H.A. Geology and mineralogy of the little Nahanni rare-element granitic pegmatites, Northwest Territories. *Canad. Miner.* **2003**. Vol. 41. P. 139–160.

Grubb P.L.C., Hannaford P. Magnetism in cassiterite. *Mineralium Deposita*. **1966**. Vol. 2. P. 148–171.

Gulson B.L., Jones M.T. Cassiterite: Potential for direct dating of mineral deposits and a precise age for the Bushveld Complex granites. *Geology*. **1992**. Vol. 20. N 4. P. 355–358.

Haapala I. Magmatic and postmagmatic processes in tin-mineralized granites: Topaz-bearing leucogranite in the Eurajoki Rapakivi granite stock, Finland. *J. Petrol.* **1997**. Vol. 38. N 12. P. 1645–1659.

Hien-Dinh T.T., Dao D.A., Tran T., Wahl M., Stein E., Giere R. Lithium-rich albite-topaz-lepidolite granite from Central Vietnam: a mineralogical and geochemical characterization. *Eur. J. Miner.* **2017**. Vol. 29. N 1. P. 35–52.

Hu P.C., Zhu W.G., Zhong H., Zhang R.Q., Zhao X.Y., Mao W. Late Cretaceous granitic magmatism and Sn mineralization in the giant Yinyan porphyry tin deposit, South China: constraints from zircon and cassiterite U-Pb and magnetite Re-Os geochronology. *Miner. Deposita*. **2021**. Vol. 56. P. 743–765.

Huang F.-F., Wang R.-C., Xie L., Zhu J.-C., Erdmann S., Che X.-D., Zhang R.-Q. Differentiated rare-element mineralization in an ongonite-topazite composite dike at the Xianghualing tin district, Southern China: An electron-microprobe study on the evolution from niobium-tantalum-oxides to cassiterite. *Ore Geol. Rev.* **2015**. Vol. 65. P. 761–778.

Huang X.L., Wang R.C., Chen X.M., Hu H., Liu C.S. Vertical variations in the mineralogy of the Yichun topaz-lepidolite granite, Jiangxi Province, southern China. *Canad. Miner.* **2002**. Vol. 40. P. 1047–1068.

Hutton C.O. Studies of heavy detrital minerals. *Bull. Geol. Soc. Amer.* **1950**. Vol. 61. N 7. P. 635–710.

Ivanov O.P., Kushparenko Yu.S., Marshukova N.K. Technological mineralogy of tin ores. Leningrad: Nauka, **1989**. 208 p. (*in Russian*).

Ixer R.A., Ashworth J.R., Pointer C.M. Accessory mineralogy of the Ririwai biotite granite, Nigeria, and its albitized and greisenized facies. *Geol. J.* **1987**. Vol. 22. Iss. S2. P. 403–427.

Jacobson R.R. Notes on the occurrence of columbite in the younger granites. *Ann. Rep. Geol. Surv. Dept. Nigeria*. **1945**. Vol. 16. P. 26.

- Jiang S.-Y., Yu J.-M., Lu J.-J. Trace and rare-earth element geochemistry in tourmaline and cassiterite from the Yunlong tin deposit, Yunnan, China: implication for migmatitic-hydrothermal fluid evolution and ore genesis. *Chem. Geol.* **2004**. Vol. 209. P. 193–213.
- Kaeter D., Barros R., Menuge J.F. Metasomatic high field strength element, tin, and base metal enrichment processes in lithium pegmatites from Southeast Ireland. *Econ. Geol.* **2021**. Vol. 116. N 1. P. 169–198.
- Karjakin I.A. The nature of the variability in the properties of placer cassiterite. *J. Mining Inst.* **1985**. Vol. 104. P. 84–91 (in Russian).
- Kendall-Langley L.A., Kemp A.I.S., Grigson J.L., Hammerli J. U-Pb and reconnaissance Lu-Hf isotope analysis of cassiterite and columbite group minerals from Archean Li-Cs-Ta type pegmatites of Western Australia. *Lithos.* **2020**. Vol. 352. No paper: 105231.
- Kesraoui M., Nedjari S. Contrasting evolution of low-P rare metal granites from two different terranes in the Hoggar area, Algeria. *J. African Earth Sci.* **2002**. Vol. 34. P. 247–257.
- Khanchuk A.I., Gorelikova N.V., Pavlovska-Glen V., Tolozana-Delgado R. New data on the distribution of trace elements in the cassiterite of tin deposits of the Far East. *Dokl. Earth Sci.* **2004**. Vol. 399. N 1. P. 100–103 (in Russian).
- Kholmogorov A.I. Tin-bearing greisens of the North-East Yakutia (Elementary ore-igneous systems). Tin-bearing igneous and ore formations of Eastern Yakutia. Yakutsk: YaSC SB USSR Acad. Sci., **1989**. P. 44–56 (in Russian).
- Khvostova V.A., Lebedeva S.I., Maksimova N.V. Tin-bearing tantaloniobates and their typomorphic features. Rare minerals of the tin-bearing tantaloniobate group. *Int. Geol. Rev.* **1983**. Vol. 25. N 8. P. 922–932.
- Khvostova V.A., Slesarchuk V.S., Laputina I.P. The first find of staurolite in the Soviet Union. *Proc. Fersman Miner. Museum.* **1974**. Iss. 23. P. 226–228 (in Russian).
- Kigai I.N. Problems of hydrothermal ore formation Moscow: MAKS Press, **2020**. 288 p. (in Russian).
- Klementova M., Rieder M. Tantaloniobates in cassiterite: inclusions or exsolutions? *Materials Structure.* **2005**. Vol. 12. N 2. P. 104–108.
- Klomínský J., Jarchovský T., Rajpoot G.S. Atlas of plutonic rocks and orthogneisses in the Bohemian Massif. Prague: Czech Geological Survey, **2010**. 97 p.
- Krivokoneva G.K., Sirina T.N. Radiographic signs of cassiterite formations. Exploration and protection of the subsurface resources. **2005**. N 4. P. 40–45 (in Russian).
- Krivovichev V.G. Mineralogical glossary. St. Petersburg: St. Petersburg Univ. Publ. House, **2009**. 556 p. (in Russian).
- Kuzmenko M.V., Yeskova E.M. Tantalum and niobium. Moscow: Nauka, **1968**. 342 p. (in Russian).
- Kuzmina I.P., Litvin B.N. Crystallization of cassiterite (SnO₂) under hydrothermal conditions. *Crystallography.* **1963**. Vol. 8. N 3. P. 478–480 (in Russian).
- Lehmann B., Zoheir B.A., Neymark L.A., Zeh A., Emam A., Radwan A.M., Zhang R.Q., Moscati R.J. Monazite and cassiterite U-Pb dating of the Abu Dabbab rare-metal granite, Egypt: Late Cryogenian metalliferous granite magmatism in the Arabian-Nubian Shield. *Gondwana Res.* **2020**. Vol. 84. P. 71–80.
- Lerouge C., Gloaguen E., Wille G., Bailly L. The distribution of In and other rare metals in cassiterite and associated minerals in Sn ± W ore deposits of the Western Variscan Belt. *Eur. J. Miner.* **2017**. Vol. 29. P. 739–753.
- Li C.-Y., Zhang R.-Q., Ding X., Ling M.-X., Fan W.-M., Sun W.-D. Dating cassiterite using laser ablation ICP-MS. *Ore Geol. Rev.* **2016**. Vol. 72. P. 313–322.
- Linnen R.L., Pichavant M., Holtz F. The combined effect of $f(\text{O}_2)$ and melt composition on SnO₂ solubility and tin diffusivity in haplogranitic melts. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **1996**. Vol. 60. P. 4965–4976.
- Little W.M. Inclusions in cassiterite and associated minerals. *Econ. Geol.* **1960**. Vol. 55. N 3. P. 485–509.
- Liu C., Wang R.-C., Wu F.-Y., Xie L., Liu X.-C., Li X.-K., Yang L., Li X.-J. Spodumene pegmatites from the Pusila pluton in the higher Himalaya, South Tibet: Lithium mineralization in a highly fractionated leucogranite batholith. *Lithos.* **2020a**. Vol. 358–359. No paper: 105421.
- Liu Y., Li J., Chou I.-M. Cassiterite crystallization experiments in alkali carbonate aqueous solutions using a hydrothermal diamond-anvil cell. *Amer. Miner.* **2020b**. Vol. 105. N 5. P. 664–673.
- Liu Y., Li Z.-X., Li H.-M., Guo L.-G., Xu W., Ye L., Li C.-Y., Pi D.-H. U-Pb geochronology of cassiterite and zircon from the Dulong Sn-Zn deposit: Evidence for Cretaceous large-scale granitic magmatism and mineralization events in southeastern Yunnan province, China. *Acta Petrologica Sinica.* **2007**. Vol. 23. N 5. P. 967–976.
- Llorens G.T., Polonio F.G., Moro F.J.L., Fernández A.F., Contreras J.L.S., Moro M.C.B. Tin-tantalum-niobium mineralization in the Penouta deposit (NW Spain): Textural features and mineral chemistry to unravel the genesis and evolution of cassiterite and columbite group minerals in a peraluminous system. *Ore Geol. Rev.* **2017**. Vol. 81. P. 79–95.
- Llorens T., Moro M.C. Oxide minerals in the granitic cupola of the Jalama Batholith, Salamanca, Spain. Part I: accessory Sn, Nb, Ta and Ti minerals in leucogranites, aplites and pegmatites. *J. Geosci.* **2012**. Vol. 57. P. 25–43.
- Lopez-Moro F.J., Polonio G.F., Llorens G.T., Contreras J.L.S., Fernández A.F., Benito M.C.M. Ta and Sn concentration by muscovite fractionation and degassing in a lens-like granite body: The case study of the Penouta rare-metal albite granite (NW Spain). *Ore Geol. Rev.* **2017**. Vol. 82. P. 10–30.

- Ly Z.-H., Chen J., Zhang H., Tang Y. Petrogenesis of Neoproterozoic rare metal granite-pegmatite suite in Jiangnan Orogen and its implications for rare metal mineralization of peraluminous rock in South China. *Ore Geol. Rev.* **2021**. Vol. 128. No paper: 103923.
- Lyakhovich V.V. Accessory minerals in the granitoids of the Soviet Union. Moscow: Nauka, **1967**. 448 p. (in Russian).
- Makagon V.M., Chokan V.M., Belozerova O.Yu., Shmakin B.M. Forms of entry of tantalum and niobium into cassiterites in rare metal pegmatites of the Eastern Sayan. *Ore beneficiating*. **2001**. N 3. P. 21–26.
- Maksimyuk I.E., Filipova Yu.I., Laputina I.P. On the heterogeneity of the cassiterite composition. Rare elements in geology. Moscow: Nauka, **1982**. P. 143–154 (in Russian).
- Maksimyuk I.E., Voronina L.B. Cassiterite. In: *Mineral typomorphism*. Moscow: Nedra, **1989**. P. 204–218 (in Russian).
- Maksmyuk I.E. Cassiterites and wolframites. Moscow: Nedra, **1973**. 136 p.
- Martins T., Lima A., Simmons W.B., Falster A.U., Noronha F. Geochemical fractionation of Nb–Ta oxides in Li-bearing pegmatites from the Barroso–Alvão pegmatite field, Northern Portugal. *Canad. Miner.* **2011**. Vol. 49. P. 777–791.
- Masau M., Černý P., Chapman R. Exsolution of zirconian-hafnian wodginite from manganoan-tantalian cassiterite, Annie Claim #3 granitic pegmatite, Southeastern Manitoba, Canada. *Canad. Miner.* **2000**. Vol. 38. P. 685–694.
- Michaud J.A.S., Gumiaux C., Pichavant M., Gloaguen E., Marcoux E. From magmatic to hydrothermal Sn–Li–(Nb–Ta–W) mineralization: The Argemela area (central Portugal). *Ore Geol. Rev.* **2020**. Vol. 116. No paper: 103215.
- Michel-Lévy A., Wyart J. Sur la production artificielle simultanée de la cassitérite, de la topaze et de la cryolite. *Bull. Soc. Franç. Min.* **1947**. Vol. 70. N 1–6. P. 164–167.
- Minerals. Reference book. Vol. II. Iss. 2. Simple oxides. Moscow: Nauka, **1965**. 343 p. (in Russian).
- Möller P., Dulski P. Fractionation of Zr and Hf in cassiterite. *Chem. Geol.* **1983**. Vol. 40. P. 1–12.
- Möller P., Dulski P., Szacki W., Malow G., Riedel E. Substitution of tin in cassiterite by tantalum, niobium, tungsten, iron and manganese. *Geoch. Cosmoch. Acta.* **1988**. Vol. 52. P. 1497–1503.
- Moore F., Howie R.A. Geochemistry of some Cornubian cassiterites. *Miner. Deposita*. **1979**. Vol. 14. P. 103–107.
- Moscatti R.J., Neymark L.A. U–Pb geochronology of tin deposits associated with the Cornubian Batholith of southwest England: Direct dating of cassiterite by in situ LA-ICPMS. *Miner. Deposita*. **2020**. Vol. 55. P. 1–20.
- Murciego A., Garcia Sanchez A., Dusausoy Y., Martin Pozas J.M., Ruck R. Geochemistry and EPR of cassiterites from the Iberian Hercynian Massif. *Miner. Mag.* **1997**. Vol. 61(3). P. 357–365.
- Nambaje C., Eggins S.M., Yaxley G.M., Sajeew K. Micro-characterisation of cassiterite by geology, texture and zonation: A case study of the Karagwe Ankole Belt, Rwanda. *Ore Geol. Rev.* **2020**. Vol. 124. No paper: 103609.
- Nascimento T.M.F., Souza S.V. Mineralogy, stable isotopes ($\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{34}\text{S}$) and ^{40}Ar – ^{39}Ar geochronology studies on the hydrothermal carapace of the Igarapé Manteiga W–Sn Deposit, Rondônia. *Brazilian J. Geol.* **2017**. Vol. 47. N 4. P. 591–613.
- Neiva A.M.R. Geochemistry of cassiterite and its inclusions and exsolution products from tin and tungsten deposits in Portugal. *Canad. Miner.* **1996**. Vol. 34. N 4. P. 745–768.
- Neiva A.M.R. Geochemistry of cassiterite and wolframite from tin and tungsten quartz veins in Portugal. *Ore Geol. Rev.* **2008**. Vol. 33. N 3–4. P. 221–238.
- Neiva A.M.R., Gomes C.L., Silva P.B., Gomes M.E.P., dos Santos A.C.T. Geochemistry of granitic aplite-pegmatite dykes and sills and their minerals from the Gravano-Gouveia area in Central Portugal. *Geochemistry*. **2019**. Vol. 79. N 2. P. 221–234.
- Nekrasov I.Ya. Tin in magmatic and post-magmatic processes. Moscow: Nauka, **1984**. 238 p. (in Russian).
- Neuhaas A., Noll W. Zur Kristallchemie des Zinnsteins. *Die Naturwissenschaften*. **1949**. B. 36. H. 1. S. 26–27.
- Neymark L.A., Holm-Denoma C.S., Larin A.M., Moscati R.J., Plotkina Y.V. LA-ICPMS U–Pb dating reveals cassiterite inheritance in the Yazov granite, Eastern Siberia: Implications for tin mineralization. *Miner. Deposita*. **2021**. Vol. 56. P. 1177–1194.
- Neymark L.A., Holm-Denoma Ch.S., Moscati R.J. In situ LA-ICPMS U–Pb dating of cassiterite without a known-age matrix-matched reference material: Examples from worldwide tin deposits spanning the Proterozoic to the Tertiary. *Chem. Geol.* **2018**. Vol. 483. P. 410–425.
- Nikishina E.E., Drobot D.V. Niobium and tantalum: the state of the world market, applications, raw materials sources. Part 2. *Russian J. Non-Ferrous Metals*. **2014**. N 1. P. 29–41 (in Russian).
- Nikulin N.N. Some features of the chemical typomorphism of cassiterite and their use in the applied aspect. In: *Mineralogy of metamorphic and ore formations of the Far East*. Vladivostok: Far East Sci. Center. USSR Acad. Sci., **1981**. P. 109–118 (in Russian).
- Ollila J.T. Origin of colour zoning in cassiterites from tin deposits within the Bushveld complex, South Africa. *Bull. Geol. Soc. Finland*. **1986**. Vol. 58. N 2. P. 3–11.
- Pal D.C., Mishra B., Bernhardt H.-J. Mineralogy and geochemistry of pegmatite-hosted Sn, Ta–Nb-, and Zr–Hf-bearing minerals from the southeastern part of the Bastar–Malkangiri pegmatite belt, Central India. *Ore Geol. Rev.* **2007**. Vol. 30. N 1. P. 30–55.
- Petrochenkov D.A. Collection and jewelry cassiterites; mining prospects. *Native geology*. **2018**. N 3. P. 68–77 (in Russian).

- Pieczka A., Szuszkiewicz A., Szeleg E., Nejbert K., Lodzinski M., Ilnicki S., Turniak K., Banach M., Holub W., Michalowski P., Rozniak R. (Fe,Mn)-(Ti,Sn)-(Nb,Ta) oxide assemblage in a little fractionate portion of a mixed (NYF plus LCT) pegmatite from Pilawa Gorna, the Sowie Mts. block, SW Poland / *J. Geosci.* **2013**. Vol. 58. N 2. P. 91–112.
- Plimer I.R., Lu J., Kleeman J.D. Trace and rare earth elements in cassiterite – sources of components for the tin deposits of the Mole Granite, Australia. *Miner. Deposita.* **1991**. Vol. 26. N 4. P. 267–274.
- Popov S.D. The role of geoenergetic indicators Th, Nb, Zr, W and Ti in isomorphic substitutions in the crystal lattices of sphen and cassiterite. In: *Essays on the geochemistry of endogenous and hypergenetic processes*. Moscow: Nauka, **1966**. P. 39–51 (in Russian).
- Quensel P. Minerals of the Varuträsk pegmatite. XXX. Cassiterite and stanniferous columbite. *Geologiska Föreningen i Stockholm Förhandlingar.* **1941**. Bd. 63. H. 3. S. 300–310.
- Raimbault L. Composition of complex lepidolite-type granitic pegmatites and of constituent columbite–tantallite, Chedeville, Massif Central, France. *Canad. Miner.* **1998**. Vol. 36. P. 563–583.
- Raimbault L., Burnol L. The Richemont rhyolite dyke, Massif Central, France: A subvolcanic equivalent of rare-metal granites. *Canad. Miner.* **1998**. Vol. 36. P. 265–282.
- Rao C., Wang R.C., Hu H., Zhang W.L. Complex internal textures in oxide minerals from the Nan-ping No. 31 dyke of granitic pegmatite, Fujian province, Southeastern China. *Canad. Miner.* **2009**. Vol. 47. N 5. P. 1195–1212.
- Rare metal pegmatites. Zagorsky V.E., Makagon V.M., Schmakin B.M. et al. Novosibirsk: Nauka, **1997**. 285 p. (in Russian).
- René M. Petrology, geochemistry and mineralogy of greisens associated with tin-tungsten mineralisation: Hub stock deposit at Krásno–Horní Slavkov Ore District, Czech Republic. *Contrib. Miner. Chapter 1.* **2018**. P. 1–22.
- Rizyanova N.G., Kuznetsov A.B. A new approach to ID-TIMS U–Pb dating of cassiterite on example of the Pitkyaranta tin deposit. *Dokl. Earth Sci.* **2020**. Vol. 491. N 1. P. 47–51.
- Rizyanova N.G., Skublov S.G., Cheremazova E.V. Age of hydrothermal processes in the Central Iberian zone (Spain) according to U–Pb dating of cassiterite and apatite. *J. Mining Inst.* **2017**. Vol. 225. P. 275–283 (in Russian).
- Roda-Robles E., Pesquera-Perez A., Velasco-Roldan F., Fontan F. The granitic pegmatites of the Fregeneda area (Salamanca, Spain): characteristics and petrogenesis. *Miner. Mag.* **1999**. Vol. 63. N 4. P. 535–558.
- Rub A.K., Stenprok M., Rub M.G. Tantalum mineralization in the apical part of the Cinovec (Zinnwald) granite stock. *Miner. Petrol.* **1998**. Vol. 63. P. 199–222.
- Rushton H.G. Economic geology of the decomposed columbite-bearing granites, Jos Plateau, Nigeria. *Econ. Geol.* **1956**. Vol. 51. N 4. P. 528–544.
- Ryabchikov I.D., Durasova N.A., Barsukov V.L. Physical and chemical analysis of igneous sources of tin. In: *Sources of matter and conditions of localization of tin ore deposits*. Moscow: Nauka, **1984**. P. 57–71 (in Russian).
- Saleh G.M., El Galy M.M., Obeid M.A. Geochemical characteristics and spectrometric prospecting in the muscovite-bearing pegmatites and granites, southeastern Aswan, Egypt. *Chinese J. Geochem.* **2008**. Vol. 27. N 1. P. 9–20.
- Schneider A.A. Typomorphic properties of minerals - indicators of rich mineralization. In: *Typomorphic minerals and mineral associations - indicators of the scale of natural and man-made deposits and the quality of ores*. Yekaterinburg: Inst. Geol. Geochem., Ural Branch RAS, **2008**. P. 152–154 (in Russian).
- Scrivenor J.B. The Geology of Malayan Ore-Deposits. London: Macmillan and Co., **1928**. 216 p.
- Shcherbakova M.Ya., Purvinsky O.F., Gilinskaya L.G. Study of natural cassiterite by electronic paramagnetic resonance. In: *Study of structural features of minerals by modern physicochemical methods*. Novosibirsk: Nauka, **1970**. P. 104–107 (in Russian).
- Sidorenko G.A., Alexandrova I.T., Petrova N.V. Technological mineralogy of rare metal ores. St. Petersburg: Nauka, **1992**. 236 p. (in Russian).
- Simons B., Andersen, Jens C.O., Shail R.K., Jenner F. Fractionation of Li, Be, Ga, Nb, Ta, In, Sn, Sb, W and Bi in the peraluminous Early Permian Variscan granites of the Cornubian Batholith: Precursor processes to magmatic-hydrothermal mineralization. *Lithos.* **2017**. Vol. 278. P. 491–512.
- Sinclair W.D., Kooiman G.J.A., Martin D.A., Kjarsgaard I.M. Geology, geochemistry and mineralogy of indium resources at Mount Pleasant, New Brunswick, Canada. *Ore Geol. Rev.* **2006**. Vol. 28. N 1. P. 123–145.
- Singh Y., Pandit P.S.C., Bagora S., Jain P.K. Mineralogy, geochemistry, and genesis of co-genetic granite-pegmatite-hosted rare metal and rare earth deposits of the Kawadgaon area, Bastar Craton, Central India. *J. Geol. Soc. India.* **2017**. Vol. 89. No. 2. P. 115–130.
- Sokolov S.V., Nechelyustov G.N. Cassiterite from rare metal pegmatites of the Otboynoye field (Vostochny Sayan). In: *The main problems in the learning of endogenous ore deposits: new horizons*. Moscow: IGEM RAS, **2017**. P. 331–334 (in Russian).
- Solodov N.A., Semenov E.I., Burkov V.V. Geological handbook on heavy lithophilic rare metals. Moscow: Nedra, **1987**. 436 p. (in Russian).
- Soloviev S.G., Kryazhev S., Dvurechenskaya S. Geology, igneous geochemistry, mineralization, and fluid inclusion characteristics of the Kougarok tin-tantalum-lithium prospect, Seward Peninsula, Alaska, USA. *Miner. Deposita.* **2020**. Vol. 55. P. 79–106.
- Sosa G.M., Augsburger M.S., Pedregosa J. Columbite-group minerals from rare metal granitic pegmatites of the Sierra de San Luis, Argentina. *Eur. J. Miner.* **2002**. Vol. 14. P. 627–636.

Souza V.S., Botelho N.F. Composição química e isótopos de oxigênio em cassiterita e wolframita nos greisens do albita granito Palanqueta, depósito de estanho de Bom Futuro (RO). *Revista Brasileira de Geociências*. **2009**. Vol. 39. N 4. P. 695–704.

Spilde M.N., Shearer C.K. A comparison of tantalum-niobium oxide assemblages in two mineralogically distinct rare-element granitic pegmatites, Black Hills, South Dakota. *Canad. Miner.* **1992**. Vol. 30. N 3. P. 719–737

Štemprok M. Solubility of tin, tungsten and molybdenum oxides in felsic magmas. *Miner. Deposita*. **1990**. Vol. 25. P. 205–212.

Suwimonprecha P., Černý P., Friedrich G. Rare metal mineralization related to granites and pegmatites, Phuket, Thailand. *Econ. Geol.* **1995**. Vol. 90. N 3. P. 603–615.

Taylor I.R., Wall V.J. The behaviour of tin in granitic magmas. *Econ. Geol.* **1992**. Vol. 87. P. 403–420.

Tindle A.G., Breaks F.W. Oxide minerals of the separation rapids rare-element granitic pegmatite group, northwestern Ontario. *Canad. Miner.* **1998**. Vol. 36. P. 609–635.

Trumbull R.B. Tin mineralization in the Archaean Sinceni rare element pegmatite field, Kaapvaal craton, Swaziland. *Econ. Geol.* **1995**. Vol. 90. P. 648–657.

Tsareva G.M., Naumov V.B., Kovalenko V.I., Tsepina A.I., Andreeva I.A. Magmatic cassiterite, wolframite, columbite and wolframoixiolite in Volyn chamber pegmatites (data from the study of inclusions in topazes). *Dokl. Earth Sci.* **1993**. Vol. 330. N 3. P. 366–368 (in Russian).

Vdovina I.A. Crystal morphology of cassiterite as one of the criteria for the economic assessment of the tin ore deposit. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **1987**. N 1. P. 60–65 (in Russian).

Wang R.C., Fontan F., Monchoux P. Interrelations et évolution comparée de la cassitérite et des niobotantalates dans les différents faciès du granite de Beauvoir (Massif d'Échassières): données analytiques. *Géologie de la France*. **1987**. N 2–3. P. 237–245.

Weibel M. Amblygonite, cassiterite, and associated minerals from Caceres, western Spain. *Amer. Miner.* **1956**. Vol. 41. P. 41–48.

Wight S.A., Vicenzi E.P., Meier D.C., Benkstein K.D. An X-ray and cathodoluminescence study of cassiterite (SnO₂). *Microsc. Microanal.* **2010**. Vol. 16. P. 804–805.

Wille G., Lerouge C., Schmidt U. A multimodal microcharacterisation of trace-element zonation and crystallographic orientation in natural cassiterite by combining cathodoluminescence, EBSD, EPMA and contribution of confocal Raman-in-SEM imaging. *J. Microscopy*. **2018**. Vol. 270. N 3. P. 309–317.

Williams F.A., Meehan J.A., Paulo K.L., John T.U., Rushtan H.G. Economic geology of the decomposed columbite-bearing granites, Jos plateau, Nigeria. *Econ. Geol.* **1956**. Vol. 51. N 4. P. 303–332.

Wise M.A., Brown C.D. Chemical composition of coexisting columbite-group minerals and cassiterite from the Black Mountain pegmatite, Maine. *Eur. J. Mineral.* **2011**. Vol. 23. P. 817–828.

Xie L., Liu Y., Wang R., Hu H., Che X., Xiang L. Li–Nb–Ta mineralization in the Jurassic Yifeng granite–aplite intrusion within the Neoproterozoic Jiuling batholith, south China: A fluid-rich and quenching ore-forming process. *J. Asian Earth Sci.* **2019**. Vol. 185. No paper: 104047.

Xie L., Wang Z.J., Wang R.C., Zhu J.C., Che X.D., Gao J.F., Zhao X. Mineralogical constraints on the genesis of W–Nb–Ta mineralization in the Laiziling granite (Xiangshuiling district, south China). *Ore Geol. Rev.* **2018**. Vol. 95. P. 695–712.

Xie L., Wang R.-C., Groat L.A., Zhu J.-C., Huang F.-F., Cempírek J. A combined EMPA and LA-ICP-MS study of Li-bearing mica and Sn-Ti oxide minerals from the Qiguling topaz rhyolite (Qitianling District, China): The role of fluorine in origin of tin mineralization. *Ore Geol. Rev.* **2015**. Vol. 65. N 4. P. 779–792.

Yan Q.-H., Qiu Z.-W., Wang H., Wang M., Wei X.-P., Li P., Zhang R.-Q., Li C.-Y., Liu J.-P. Age of the Dahongliutan rare metal pegmatite deposit, West Kunlun, Xinjiang (NW China): Constraints from LA-ICP-MS U–Pb dating of columbite-(Fe) and cassiterite. *Ore Geol. Rev.* **2016**. Vol. 100. SI. P. 561–573.

Yang Y., Zhang Y., Simon A., Ni P. Cassiterite dissolution and Sn diffusion in silicate melts of variable water content. *Chem. Geol.* **2016**. Vol. 441. P. 162–176.

Yao J., Mathur R., Powell W., Lehmann B., Tornos F., Wilson M., Ruiz J. Sn-isotope fractionation as a record of hydrothermal redox reaction. *Amer. Miner.* **2018**. Vol. 103. P. 1591–1598.

Zhang L., Jiang S.-Y. Two episodic Nb–Ta mineralization events and genesis of the Zhaojinggou rare-metal deposit, north margin of the North China Craton. *Ore Geol. Rev.* **2021**. Vol. 131. No paper: 103994.

Zhang R., Lehmann B., Seltmann R., Li C. Cassiterite U–Pb geochronology constrains magmatic-hydrothermal evolution in complex evolved granite systems: The classic Erzgebirge tin province (Saxony and Bohemia). *Geology*. **2017**. Vol. 45. N 12. P. 1095–1098.

Zhang Y.H., Zhou J.X., Tan S.C., Li H.M., Hao S., Jiang Y.G., He X.H. Genesis of the oxidized Sn ores in the Gejiu district, Yunnan Province, SW China. *Ore Geol. Rev.* **2020**. Vol. 121. No paper: 103474.

Zhilinsky G.B., Kisilitsyna V.P., Kopyatkevich I.R., Lavrinenko L.I., Novitsky Yu.V. Synthetical single crystals of cassiterite. Moscow: Nauka, **1981**. 140 p. (in Russian).

Zhu Z.-Y., Wang R.-C., Che X.-D., Zhu J.-C., Wei X.-L., Huang X. Magmatic–hydrothermal rare-element mineralization in the Songshugang granite (northeastern Jiangxi, China): Insights from an electron-microprobe study of Nb–Ta–Zr minerals. *Ore Geol. Rev.* **2015**. Vol. 65. P. 749–760.

Zubkov L.B. On the forms of impurity elements in cassiterites. In: *Proc. Research and design institute of the Rare Metal Industry*. **1971**. Vol. 35. P. 41–69 (in Russian).

АССОЦИАЦИЯ Fe–Mg–Al–Ti–Zn ОКСИДОВ В ГРАНУЛИТАХ ОАЗИСА БАНГЕРА, ВОСТОЧНАЯ АНТАРКТИДА: СВИДЕТЕЛЬСТВА МЕТАМОРФИЗМА СВЕРХВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР

© 2021 г. д. чл. И. А. Абдрахманов¹, *, д. чл. Ю. Л. Гульбин¹, **, И. М. Гембицкая¹

¹Санкт-Петербургский горный университет, 21-я линия, 2, Санкт-Петербург, 199106 Россия

*e-mail: ilnur_01_95@mail.ru

**e-mail: ygulbin@yandex.ru

Поступила в редакцию 13.05.2021 г.

После доработки 22.06.2021 г.

Принята к публикации 22.06.2021 г.

Изучены особенности состава и взаимоотношений оксидов (минералов надгруппы шпинели, корунда, ильменита, рутила) и силикатов (граната, силлиманита, ортопироксена, кордиерита) из метапелитовых гранулитов оазиса Бангера. Показано, что Fe–Mg–Zn алюмошпинели (X_{Sp1} 0.17–0.52) из матрикса и включений в гранате обеднены хромом, а по содержанию примеси Zn делятся на две группы: алюмошпинели, обедненные этим элементом ($\text{ZnO} < 3$ мас. %), и цинксодержащие алюмошпинели (ZnO 7–20 мас. %), относящиеся к промежуточным членам ряда герцинит–ганит. Отмечены случаи взаимных сростаний герцинита, в том числе обедненного цинком, и кварца. Кроме обособленных зерен в матриксе, цинксодержащие алюмошпинели (цинксодержащий герцинит и ганит с содержанием ZnO до 30 мас. %) образуют включения в ильмените и рутиле. С зернами алюмошпинелей ассоциируют субпараллельные корунд–магнетит–ильменитовые сростки, образовавшиеся в результате распада высокотемпературного твердого раствора титаномагнетита, а также ильменит с ламелями рутила, предположительно возникший при распаде высокотемпературной Fe–Ti фазы – армалколита. Интригующей особенностью минерального состава изученных гранулитов являются “пламевидные” выделения титансодержащего магнетита и ульвошпинели (X_{Usp} 0.55–0.78), находящиеся в закономерных сростаниях с ильменитом, корундом и игольчатым рутилом. Рассчитанные температуры $U_{\text{sp}}-P_{\text{m}}$ равновесия колеблются в пределах 950–1250 °C. В парагенезисе с ульвошпинелью находится ортопироксен с содержанием Al_2O_3 7–9 мас. %, температура кристаллизации которого, согласно показаниям Grt–Orx геотермобарометра, могла достигать 930–1010 °C. Построенная по результатам минеральной термобарометрии и физико-химического моделирования $P-T$ траектория метаморфизма закручена по часовой стрелке и демонстрирует: на проградной стадии – синхронный рост температуры и давления до пиковых значений ($T > 1000$ °C, $P \sim 10$ кбар), на ретроградной стадии – изотермическую декомпрессию до 6–7 кбар и последующее изобарическое охлаждение.

Ключевые слова: гранулиты, УНТ метаморфизм, Fe–Mg–Zn алюмошпинели, магнетит, корунд–ульвошпинель–ильменитовые сростки, ортопироксен, минеральная термобарометрия, оазис Бангера, Восточная Антарктида

DOI: 10.31857/S086960552104002X

ВВЕДЕНИЕ

Благодаря интенсивным исследованиям гранулитов, проводившимся в последние десятилетия, метаморфизм сверхвысоких (>900 °С) температур из экзотического явления превратился в закономерный этап эволюции коллизионных орогенов (Clark et al., 2011; Kelsey, Hand, 2015). По этой причине интерес к изучению проявлений УНТ (ultrahigh-temperature) метаморфизма не ослабевает. На геологической карте мира их выявлено уже более 50 (Kelsey, Hand, 2015).

Основная проблема, с которой сталкиваются геологи при изучении гранулитов – трудность выявления минеральных парагенезисов, образовавшихся при сверхвысоких температурах. За исключением относительно редко встречающихся высокомагнезиальных и высокоглиноземистых пород, УНТ гранулиты сложены минеральными ассоциациями, устойчивыми в широком интервале температур и давлений. На помощь приходят исследования микроструктур агрегатов и составов индикаторных минералов, несущих информацию об экстремальных *P–T* условиях минеральных равновесий.

Восточная Антарктида является регионом, где, в сравнении с другими областями, известно наибольшее число проявлений УНТ метаморфизма. Они расположены в пределах Земли Эндерби и примыкающих районах Земли Королевы Мод и залива Прюдс (комплекс Нейпир, серия Рауэр и др.). Еще одним участком локализации УНТ гранулитов может стать оазис Бангера (Земля Уилкса). Геологическое строение этой территории изучалось советскими и австралийскими геологами. По результатам проведенных исследований была составлена геологическая карта, исследованы главные особенности вещественного состава развитого здесь мезопротерозойского метаморфического комплекса (Равич и др., 1965; Stüve, Wilson, 1990; Sheraton et al., 1995) и получены первые свидетельства высоких и сверхвысоких температур метаморфизма (Stüve, Powell, 1989; Tucker, Hand, 2016). Эти свидетельства создали предпосылки для отнесения упомянутого комплекса к проявлениям УНТ метаморфизма. Новые данные по минералогии метапелитовых гранулитов оазиса Бангера, приводимые в статье, позволяют развить и более надежно обосновать это предположение.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Оазис Бангера является наиболее крупной по площади (~200 км²) частью материкового побережья свободного ото льда в районе Земли Уилкса. В геологическом отношении он входит в состав Восточно-Антарктического щита. По данным М.Г. Равича и др. (1965), К. Стюве и К. Уилсона (Stüve, Wilson, 1990), Дж. Шератона и др. (Sheraton et al., 1995), оазис сложен крупными телами тоналит-гранитовых ортогнейсов, занимающих южную часть территории, и расположенной севернее толщей интенсивно мигматизированных гранат-силлиманит-кордиеритовых парагнейсов (метапелитовых гранулитов), переслаивающихся с амфибол-биотит-пироксеновыми сланцами и гнейсами (основными гранулитами) (рис. 1). Среди мигматитов залегают мощные прослои гранатовых кварцитов и будинированных силикатных мраморов, а также многочисленные жилы гранитового состава. Метаморфическая толща смята в крупную складку северо-западного простирания, крылья которой осложнены многочисленными крутыми, часто изоклинальными складками более высоких порядков. Три системы разломов, к которым приурочены зоны милонитов и диафторических сланцев, разбивают этот участок фундамента на отдельные блоки, незначительно передвинутые друг относительно друга.

В пределах метаморфической толщи залегает несколько интрузивных массивов размером от 5 до 20 км в поперечнике, сложенных породами чарнокитовой серии (гранитами, кварцевыми монцодиоритами, кварцевыми монцонитами, кварцевыми габбро и монцогаббро, в которых фемические минералы представлены ортопироксе-

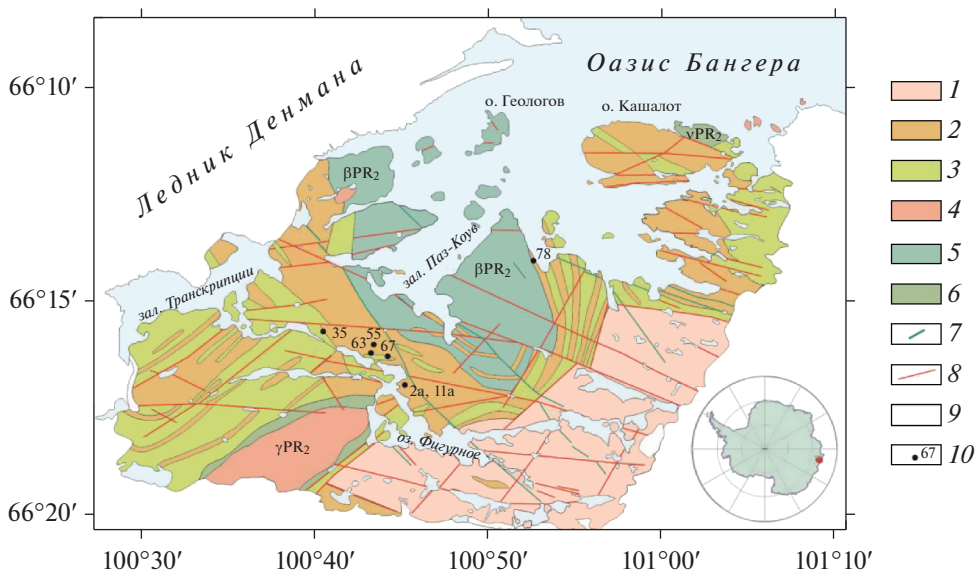


Рис. 1. Схематическая геологическая карта оазиса Бангера. По Равичу и др. (1965) с упрощениями.

1–3 – метаморфический комплекс: тоналит-гранитовые ортогнейсы (1), гранат-силлиманит-кордиеритовые и гранат-биотитовые парагнейсы, гранатовые кварциты и мигматиты (2), амфибол-биотит-пироксеновые гнейсы, кристаллические сланцы и мигматиты (3); 4–7 – позднемезопротерозойские интрузивные образования: кварцевые монцодиориты, кварцевые монцониты и граниты (4), кварцевые габбро и монцогаббро, сиениты и сиенито-диориты (5), габбро и кварцевые габбро (6), дайки долеритов (7); 8 – тектонические разрывы; 9 – ледниковый покров; 10 – места отбора образцов.

Fig. 1. Scheme geologic map of the Bunge Hills. After Ravich et al. (1965) with simplifications.

ном, клинопироксеном и биотитом). Породы плутонов и вмещающие гнейсы секутся разновозрастными дайками долеритов.

По данным U-Pb датирования циркона (Tucker et al., 2017), возраст магматического протолита тоналит-гранитовых ортогнейсов, залегающих в юго-восточной части оазиса, определен как неоархейский (~2800–2700 Ma). Более поздний, палеопротерозойский, возраст имеют протолиты толщи переслаивания парагнейсов (1900–1800 Ma, Tucker et al., 2017) и ортогнейсов (1750–1650 Ma, Sheraton et al., 1992; Tucker et al., 2017). Возраст гранулитового метаморфизма перечисленных образований по данным *in situ* U-Pb датирования монацита из парагнейсов составляет 1240–1150 Ma (Tucker, Hand, 2016) и близок к времени внедрения интрузий чарнокитоидов (1170–1150 Ma, Sheraton et al., 1992). Наиболее молодые образования в регионе являются кембрийские дайки щелочно-основного состава (Sheraton et al., 1992).

Детальное петрографическое описание гранат-силлиманит-кордиеритовых гнейсов оазиса Бангера приведено в нескольких работах (Stüve, Powell, 1989; Sheraton et al., 1995; Tucker, Hand, 2016; Tucker et al., 2017). В качестве типичных парагенезисов, входящих в состав этих пород, исследователи выделяют Grt–Crd–Sp–Ilm, Grt–Sill–Sp–Ilm–Rt и Grt–Orx–Crd¹ с содержанием Al₂O₃ в Orx 2.1–4.9 мас. %. Отмечается отсутствие Sil–Orx и Spr–Qz парагенезисов, хотя найдены образцы не содержащих кварца Orx–Crd ± Grt гранулитов с сапфирином в морене из центральной части оазиса (Sheraton et al., 1995) и в метапелитовой линзе, заключенной в тоналитовом ортогнейсе

¹ В статье использованы обозначения минералов по Р. Кретцу (Kretz, 1983).

(Tucker et al., 2017). При характеристике взаимоотношений шпинели (герцинита) с кварцем, упоминаются наблюдения, свидетельствующие об их взаимных срастаниях или тонких каемках кордиерита, силлиманита и граната, разделяющих два минерала. Оценки пиковых параметров метаморфизма, полученные в упомянутых работах, составляют 750–800 °С, 5–6 кбар для оазиса Бангера (методы минеральной термобарометрии; Sheraton et al., 1995) и 850–950 °С, 6–9 кбар для архипелага Хайджамп, примыкающего к оазису Бангера с севера (метод изохимических диаграмм; Tucker, Hand, 2016).

КАМЕННЫЙ МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для характеристики рудной минерализации были детально изучены представительные образцы метапелитовых гранулитов, отобранные одним из авторов (И.А.) в ходе 64-й Российской Антарктической Экспедиции (2018/19 гг.). Несколько образцов (2а, 11а, 55, 63, 67) взяты из обнажений, расположенных в прибрежной зоне оз. Фигурного, вблизи базы РАЭ-64 (центральная часть оазиса; рис. 2, *в–г*). Обр. 35 был отобран из обнажения, расположенного в 3.6 км к северо-западу от базы (рис. 2, *д–е*). Обр. 78 – из обнажения, расположенного вблизи бухты Островная, в 7.3 км к северо-востоку от базы (рис. 2, *ж–з*).

Минеральный состав пород изучался в петрографических шлифах. Их валовый химический состав определялся полным силикатным анализом (ВНИИОкеангеология, аналитики Н.Л. Лунёва, Л.В. Тесанова, Н.Е. Трофимова). Состав минералов анализировался с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-6460LV с системой энергодисперсионного микроанализа Oxford INCA Energy (Горный университет, аналитик И.М. Гембицкая), а также с помощью электронного микроскопа JSM-6510LA с энергодисперсионным спектрометром JED-2200 (JEOL) (ИГГД РАН, аналитик О.Л. Галанкина). Для идентификации минералов дополнительно использовался рамановский спектрометр/микроскоп Renishaw InVia с фокусным расстоянием 250 мм, оснащенный полупроводниковым лазером 785 нм (Горный университет, аналитик Е.А. Васильев).

ОПИСАНИЕ ОБРАЗЦОВ

Все изученные породы сложены Grt–Sil–Crd парагенезисом и содержат дополнительно биотит, калиевый полевой шпат, плагиоклаз, ортопироксен и кварц. В обр. 35 к перечисленным минералам добавляется графит. Гранулиты характеризуются средне-мелкозернистой гранобластовой структурой и полосчатой текстурой за счет чередования кварц-полевошпатовых прослоев с прослоями, обогащенными силлиманитом, кордиеритом, гранатом, биотитом и оксидными фазами. Кали-натровый полевой шпат представлен зернами с однородным внутренним строением и составом, отвечающим формуле $\text{Ort}_{0.85-0.93}\text{Ab}_{0.15-0.07}$. В ряде образцов (2а, 11, 55, 63, 67) наблюдаются мезопертиты с содержанием альбитового минала в составе реинтегрированного полевого шпата до 33–37%. Плагиоклаз по составу отвечает олигоклаз-андезину An_{26-38} (обр. 55, 67, 78) или андезин-лабрадору An_{48-54} (обр. 11а); в последнем случае зерна плагиоклаза содержат антипертиты. Гранат (альмандин) характеризуется повышенным содержанием пиропового минала ($X_{\text{Mg}} 0.32-0.39$, кроме обр. 35, где X_{Mg} составляет 0.17–0.19), пониженными – гроссулярового и спессартинового миналов ($X_{\text{Ca}} \leq 0.03$, $X_{\text{Mn}} \leq 0.05$). В краевых зонах кристаллов граната, особенно на контактах с биотитом, X_{Mg} закономерно понижается (до 0.24–0.28), что свидетельствует о диффузионном обмене фемическими компонентами между двумя минералами на ретроградной стадии. Ортопироксен (встречен только в обр. 63) представлен реликтовыми зернами в матриксе, находится в реакционных взаимоотношениях с более поздним биотитом. Ассоциирует с силлиманитом, образующим включения в гранате. По составу отвечает

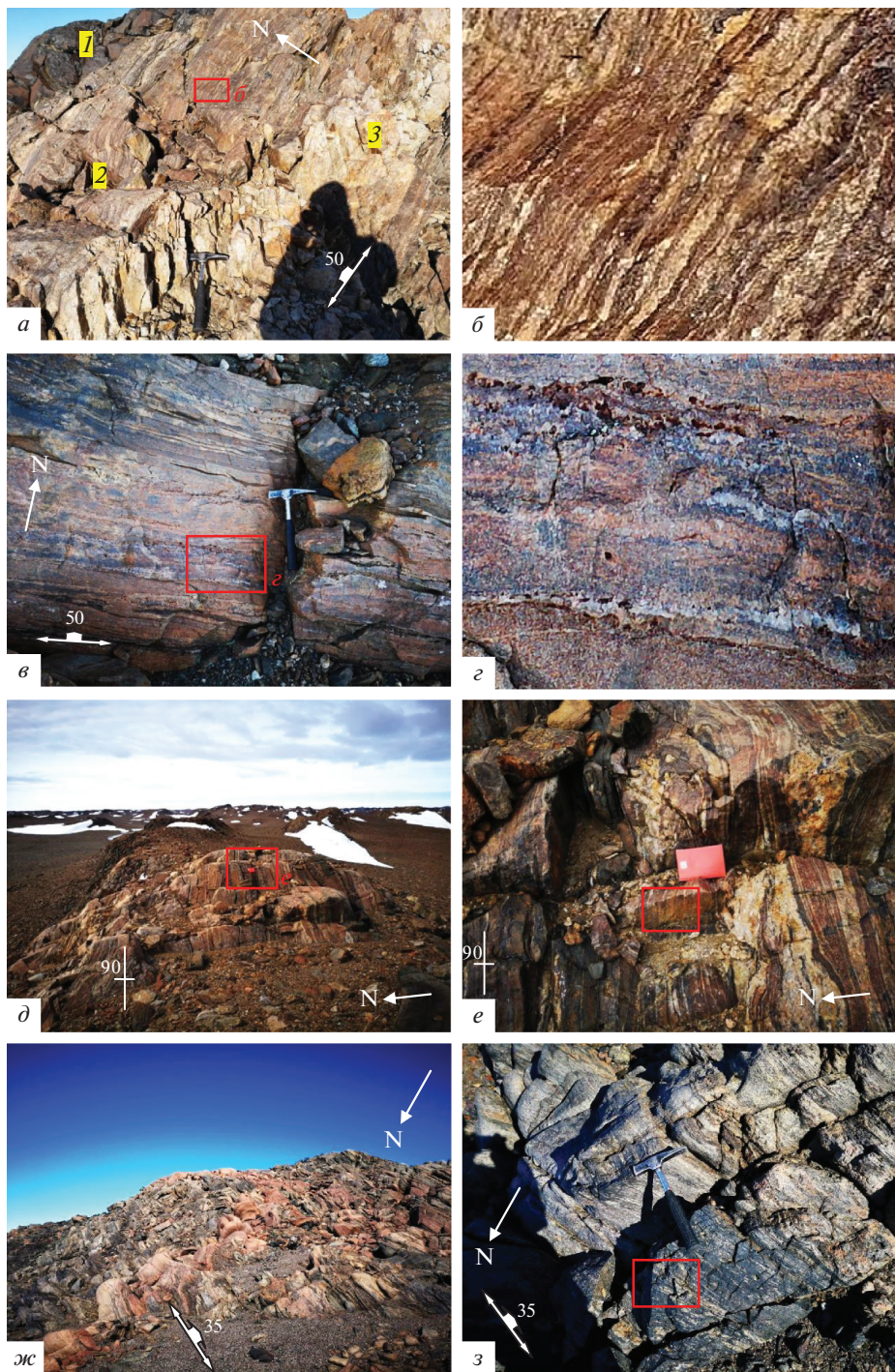




Рис. 2. Фрагменты обнажений, из которых были отобраны изучаемые образцы.

a – т.н. **1** (GPS координаты: 66.16595° S, 100.45364° E), контакт дайки долеритов (аз. пад. 355°, угол 50°) и мигматизированных гнейсов (*1* – дайка долеритов, *2* – прослой гранат-силлиманит-биотитовых и гранат-силлиманит-кордиерит-биотитовых гнейсов мощностью 4.2 м, *3* – прослой гранатовых кварцитов мощностью 0.9 м); *b* – место взятия обр. 2а; *в* – т.н. **1**, слой графитосодержащего гранат-силлиманит-кордиеритового гнейса мощностью 4 м; *г* – место взятия обр. 11а; *д* – т.н. **6** (66.15455° S, 100.40072° E), слой интенсивно мигматизированных гнейсов (аз. пад. 200°, угол 85°) видимой мощностью 30 м; *e* – место взятия обр. 35; *ж* – т.н. **20** (66.13596° S, 100.52150° E), слой интенсивно мигматизированных гнейсов (аз. пад. 230°, угол 25°–35°) видимой мощностью 35 м с согласными жилами розовых гранитов; *з* – место взятия обр. 78; *и* – т.н. **16** (66.16230° S, 100.43294° E), слой гранат-кордиерит-биотитовых гнейсов со шпинелью (аз. пад. 113°, угол 86°) мощностью 3 м; место взятия обр. 63.

Fig. 2. Examples of outcrops from which rock samples were collected.

энстатиту (X_{Mg} 0.58–0.61) с высоким содержанием Al_2O_3 (7.3–9.2 мас. %). Кордиерит – высокомагнезиальный (X_{Mg} 0.78–0.84), всегда в той или иной степени подвержен вторичным изменениям. Биотит [флогопит с магнезиальностью $Mg\# = Mg/(Mg + Fe)$ 0.65–0.84] представлен несколькими генерациями. Ранний биотит наблюдается в виде включений в гранате, образует пластинчатые кристаллы в матриксе, иногда находящиеся в симплектитовых сростаниях с кварцем и замещающие гранат, слагает короны вокруг выделений рудных минералов. Отличается повышенной титанистостью (TiO_2 3.2–4.8 мас. %). Поздний биотит – в виде мелкочешуйчатых агрегатов и микропрожилков замещает минералы высокотемпературного парагенезиса (гранат, силлиманит, кордиерит, кали-натровый полевой шпат); содержание титана в нем понижено (TiO_2 0.8–3.0 мас. %).

ОКСИДНАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ

В ассоциации с силикатами в гранулитах наблюдаются Fe–Mg–Al–Ti–Zn оксиды: алюмошпинели (герцинит, шпинель, ганит), магнетит, ильменит и рутил, реже встречающиеся титансодержащий магнетит и увльовшпинель.

Алюмошпинели по данным петрографических наблюдений представлены двумя разновидностями. Наиболее часто встречается зеленая шпинель в виде идиоморфных кристаллов и округлых, вытянутых или неправильных по форме зерен размером 0.1–0.5 мм. Мелкие идиоморфные кристаллы зеленой шпинели образуют включения в гранате, силлиманите и кордиерите (рис. 3, *a*, *b*), рассеяны в кварц-полевошпатовых

прослоях (рис. 3, *в*). Более крупные — наблюдаются в кордиеритовых прослоях и приурочены к интерстициям в агрегатах зерен кордиерита (рис. 3, *е*). Иногда ксеноморфные выделения зеленой шпинели обрастают идиоморфные кристаллы граната и силлиманита (рис. 3, *з, д*), находятся в сростании с ильменитом и содержат микропрожилки позднего магнетита. Менее распространена коричневая шпинель. Она обнаружена только в обр. 11а в виде вкрапленности мелких (до 0.2–0.3 мм) зерен неправильной формы, часто находящихся в сростании с кордиеритом и силлиманитом. Зафиксированы сростания коричневой шпинели с кварцем (рис. 3, *ж*).

По данным микронзондового анализа (табл. 1) зеленая шпинель в четырех изученных образцах (2а, 55, 63, 67) является герцинитом (X_{Mg} 0.17–0.47) или шпинелью (X_{Mg} 0.50–0.52) с примесями Zn и Cr. При этом наименьшими содержаниями этих элементов характеризуется зеленая шпинель из образцов 55, 63 и 67: ZnO 1.3–3.1 мас. % (92% анализов; в обр. 63 встречено одно зерно шпинели, окруженное реакционной каемкой магнетита, с содержанием ZnO 5.3 мас. %), Cr₂O₃ 0.2–1.7 мас. %, минальный состав (содержания герцинитового FeAl₂O₄, шпинелевого MgAl₂O₄ и ганитового ZnAl₂O₄ миналов в %; в скобках число анализов) Hc_{44–66}SpI_{52–30}Ghn₄ ($n = 12$), наибольшими — зеленая шпинель из обр. 2а: ZnO 7.2–8.2 мас. %, Cr₂O₃ 2.9–3.4 мас. %, минальный состав Hc_{53–56}SpI_{30–29}Ghn_{17–15} ($n = 5$). В качестве второстепенной примеси в зеленой шпинели из обр. 2а отмечен ванадий (VO₂ до 0.3–0.5 мас. %).

Коричневая шпинель по составу также отвечает герциниту, но отличается более высоким содержанием цинка (ZnO 11.5–13.9 мас. %). Минальный состав Hc_{50–53}SpI_{25–17}Ghn_{25–30} ($n = 4$), второстепенными примесями выступают хром (Cr₂O₃ 2.1–2.4 мас. %) и ванадий (VO₂ до 1.4 мас. %).

Еще более высоким содержанием цинка обладает зеленая шпинель из обр. 78 (ZnO 14.6–20.1 мас. %). Зерна цинксоодержащей шпинели наблюдаются здесь в матриксе и окружены реакционными каемками магнетита, в той или иной степени замещающего исходный минерал (рис. 3, *з*; рис. 4, *в–е*). Минальный состав Hc_{40–38}Ghn_{30–42}SpI_{30–20} ($n = 6$) указывает на принадлежность этой шпинели к промежуточным членам ряда герцинит–ганит. По составу с ней контрастирует зеленая шпинель, образующая включения в гранате и отличающаяся низким содержанием цинка (ZnO 2.0–3.1 мас. %).

Кроме обособленных зерен, цинксоодержащие алюмошпинели образуют пластинчатые микровключения в ильмените и рутиле (рис. 5). По данным химического анализа (табл. 2), в обр. 11 подобные включения отвечают по составу герциниту и шпинели с содержанием ZnO 16.8–17.0 мас. % и минальным составом Hc_{29–40}SpI_{36–24}Ghn_{35–36} ($n = 3$), в обр. 2а — ганиту с содержанием ZnO 18.3–19.1 мас. % и минальным составом Ghn_{38–42}Hc_{32–29}SpI_{30–29} ($n = 2$), в обр. 35 — ганиту с содержанием ZnO 29.5–30.1 мас. % и минальным составом Ghn_{65–67}Hc_{24–25}SpI_{11–12} ($n = 3$).

Магнетит присутствует в обр. 55, 63, 67 и 78 в сростаниях с ильменитом и шпинелью. Представлен несколькими генерациями. Ранний магнетит образует субпарал-

Рис. 3. Шпинель в гранат-силлиманит-кордиеритовых гнейсах.

а — включение зеленой шпинели в гранате, обр. 2а; *б* — включение зеленой шпинели в силлиманите, обр. 2а; *в* — включения зеленой шпинели в гранате и зерна шпинели, рассеянные в плагиоклаз-калишпатовом агрегате, обр. 55; *г* — сростания зеленой шпинели с гранатом, обр. 55; *д* — ксеноморфные выделения зеленой шпинели в агрегате зерен силлиманита, обр. 55; *е* — идиоморфные выделения зеленой шпинели, приуроченные к интерстициям в агрегате зерен кордиерита, обр. 67; *ж* — зерна коричневой шпинели в сростании с кварцем, обр. 11а; *з* — выделения зеленой шпинели и продуктов ее окисления (Crn + Mag) с оторочками магнетита и биотита в кордиерит-плагиоклаз-кварцевом агрегате, обр. 78. Красными стрелками показаны случаи обрастания шпинелью граната и силлиманита. Изображения в проходящем свете.

Fig. 3. Spinel in garnet-sillimanite-cordierite gneiss. Transmitted light.

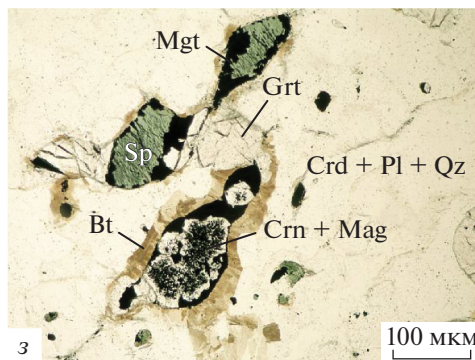
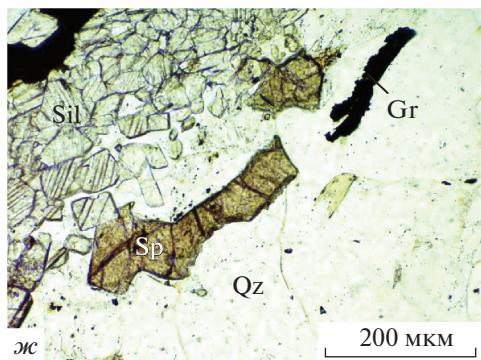
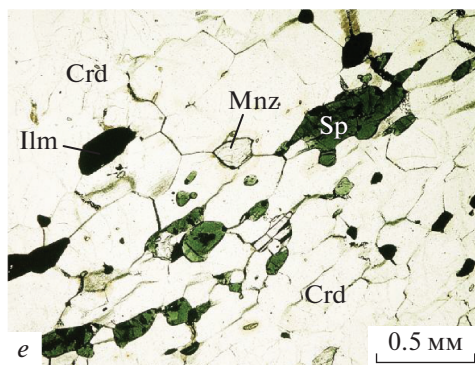
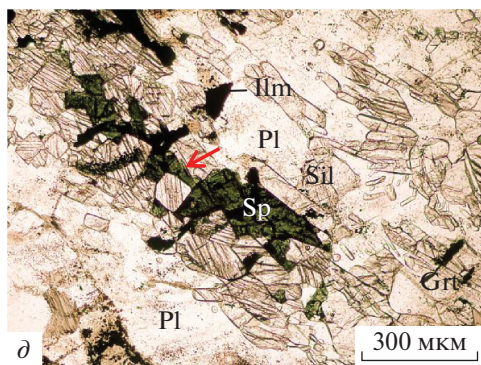
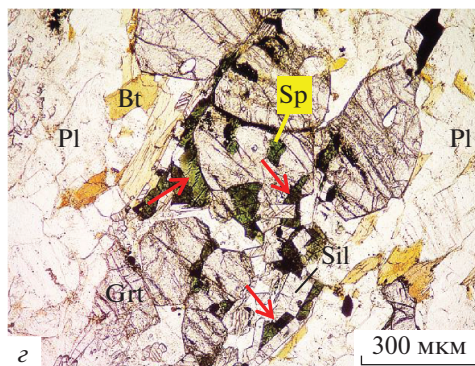
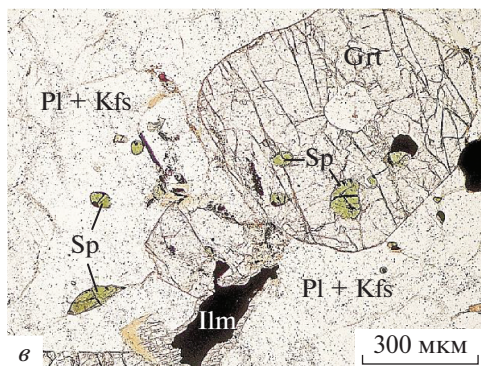
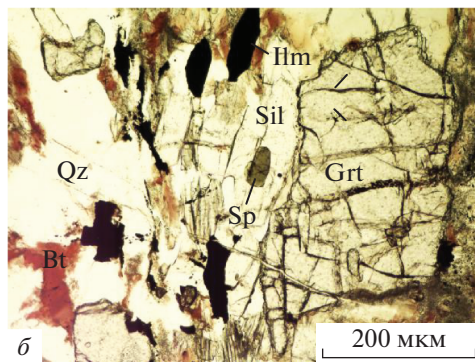
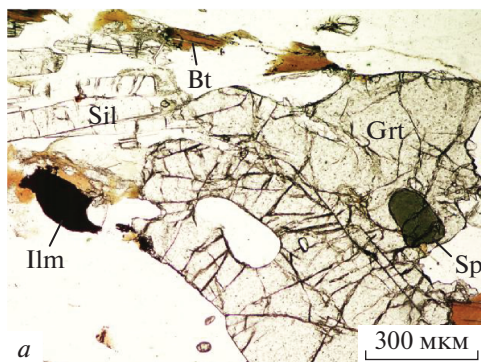


Таблица 1. Окончание

Образец	67		78					
	029	038	021	061	067	094*	102	112*
Разновидность шпинели (структурная позиция)	з (м)	з (в)	з (м)	з (м)	з (м)	з (в)	з (м)	з (в)
Минерал	Нс	Нс	Ghn	Ghn	Нс	Нс	Нс	Нс
SiO ₂	0.00	0.00	0.80	0.00	0.00	0.79	0.46	0.59
VO ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Al ₂ O ₃	58.05	61.21	55.53	57.28	60.81	59.51	57.23	61.18
Cr ₂ O ₃	0.34	0.51	2.21	0.29	0.00	0.31	0.27	0.22
FeO*	32.64	24.30	17.11	17.05	15.93	27.94	20.09	25.06
MnO	0.00	0.00	0.00	0.35	0.00	0.00	0.00	0.00
MgO	7.14	11.33	5.06	6.34	6.98	9.41	7.32	9.81
ZnO	1.84	2.65	20.05	17.25	15.95	2.04	14.63	3.14
Сумма	100.00	100.00	100.99	98.21	99.67	100.00	100.00	100.00
Коэффициенты в формулах ($A + B = 3$)								
Si	0.000	0.000	0.023	0.000	0.000	0.022	0.013	0.016
V	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Al	1.901	1.937	1.873	1.944	2.000	1.912	1.898	1.953
Cr	0.007	0.011	0.050	0.007	0.000	0.007	0.006	0.005
Fe ³⁺	0.092	0.052	0.031	0.049	0.000	0.039	0.070	0.010
<i>B</i>	2.000	2.000	1.977	2.000	2.000	1.978	1.987	1.984
Fe ²⁺	0.667	0.494	0.378	0.361	0.379	0.598	0.402	0.557
Mn	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Mg	0.296	0.453	0.216	0.272	0.291	0.382	0.307	0.396
Zn	0.038	0.053	0.424	0.367	0.330	0.041	0.304	0.063
<i>A</i>	1.000	1.000	1.018	1.000	1.000	1.022	1.013	1.016
Сумма	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000

Примечание. FeO* – суммарное железо. Соотношение Fe²⁺ и Fe³⁺ рассчитано исходя из условия баланса зарядов (O = 4). Разновидность шпинели: з – зеленая, к – коричневая, структурная позиция: м – зерна шпинели в матрице, в – включения шпинели в гранате. Ghn – ганит.

Таблица 2. Представительные анализы пластинчатых включений Fe–Mg–Zn алюмошпинелей в ильмените и рутиле (мас. %) из гранат-силлиманит-кордиеритовых гнейсов оазиса Бангера
Table 2. Representative analyses of plate-like Fe–Mg–Zn aluminous spinel inclusions in ilmenite and rutile (wt %) from garnet-sillimanite-cordierite gneiss of the Bunger Hills

Образец	2a		11a			35		
Анализ	17-1*	18-4*	4*	5*	1*	2*	5*	7
Минерал	Ghn	Ghn	Hc	Hc	Spl	Ghn	Ghn	Ghn
SiO ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.51	0.00	0.00
VO ₂	0.65	0.00	0.82	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Al ₂ O ₃	58.60	53.09	53.80	54.27	59.28	54.96	55.04	56.10
Cr ₂ O ₃	0.00	3.08	4.52	5.11	1.20	0.57	0.60	0.60
FeO*	13.33	13.41	17.20	17.23	13.13	10.33	11.25	11.14
MnO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MgO	7.07	6.32	5.53	5.35	8.71	2.17	2.25	2.14
ZnO	18.26	19.09	17.02	16.96	16.78	30.12	29.52	30.02
Сумма	98.01	94.99	98.89	98.92	99.10	98.66	98.66	100.00
Коэффициенты в формулах ($A + B = 3$)								
Si	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.015	0.000	0.000
V	0.013	0.000	0.017	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Al	1.976	1.882	1.851	1.865	1.956	1.946	1.948	1.959
Cr	0.000	0.073	0.104	0.118	0.027	0.014	0.014	0.014
Fe ³⁺	0.000	0.045	0.010	0.017	0.018	0.010	0.038	0.027
B	1.990	2.000	1.983	2.000	2.000	1.985	2.000	2.000
Fe ²⁺	0.319	0.293	0.410	0.403	0.290	0.250	0.245	0.249
Mn	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Mg	0.306	0.283	0.241	0.232	0.363	0.097	0.101	0.094
Zn	0.386	0.424	0.367	0.365	0.347	0.668	0.654	0.657
A	1.010	1.000	1.017	1.000	1.000	1.015	1.000	1.000
Сумма	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000

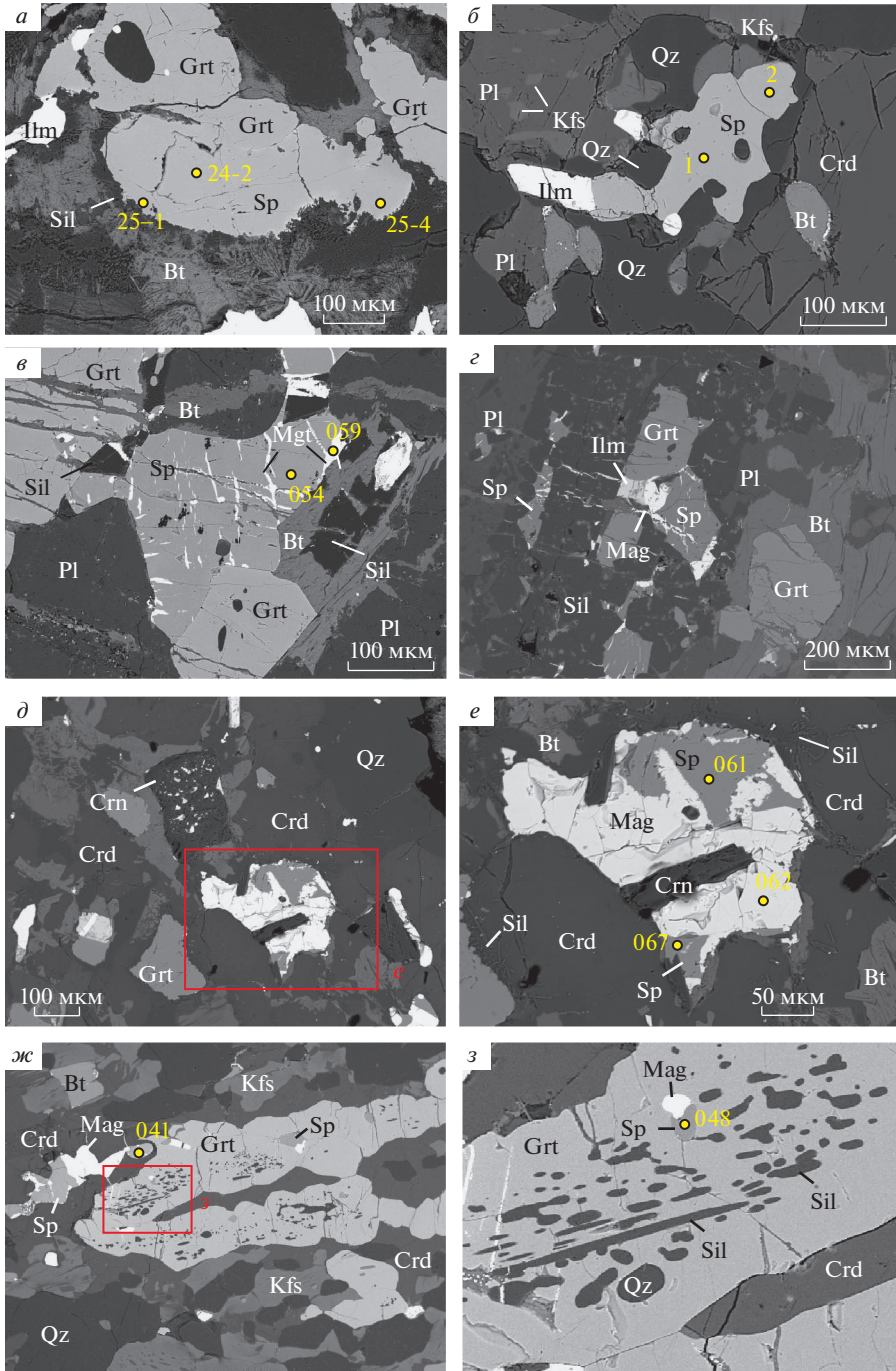
Примечание. * – из анализов исключен титан.

лельные сростки с ильменитом в виде чередующихся пластинчатых выделений двух минералов, ориентированных в одном кристаллографическом направлении (рис. 6). Часто подобные сростки имеют более сложное строение за счет присутствия в ильмените ламелей корунда (рис. 6, 7). Встречаются также обособленные зерна корунда с микровключениями магнетита (рис. 7, в). Поздний магнетит в виде нитевидных прожил-

Рис. 4. Взаимоотношения Fe–Mg–Zn алюмошпинелей с породообразующими и рудными минералами. *a* – сростание герцинита с гранатом, обр. 2a. В нижней части изображения зерно герцинита корродируется поздним биотитом; *б* – сросток герцинита и ильменита в кварц-плагиоклаз-калишпат-кордиеритовом агрегате, обр. 11a; *в*, *г* – зерна герцинита в сростании с гранатом, пересеченные микропрожилками магнетита, обр. 55; *д* – зерно ганита, сростающееся с корундом и окруженное каемкой магнетита, в кордиеритовом агрегате, обр. 78; *е* – увеличенный фрагмент изображения *д*; *ж* – включения шпинели, силлиманита и кварца в гранате, обр. 63; *з* – увеличенный фрагмент изображения *ж*.

Изображения в обратно-отраженных электронах. Числа на рисунке соответствуют номерам анализов табл. 1–3.

Fig. 4. Relations between Fe–Mg–Zn aluminous spinel and rock-forming and ore minerals. BSE images.



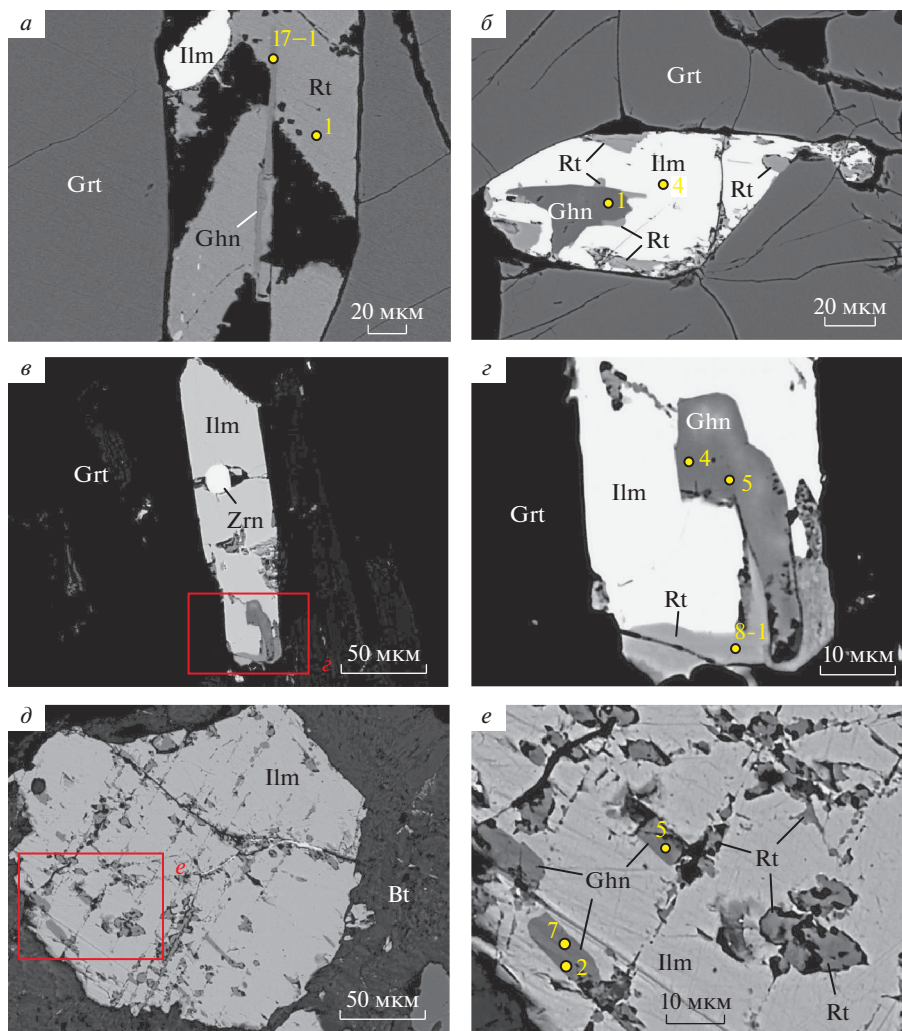


Рис. 5. Включения ганита в ильмените и рутиле.

a – кристалл рутила с пластинчатым включением ганита, обр. 2а; *б* – зерно ильменита с включением ганита и пластинчатыми включениями рутила, обр. 11а; *в* – кристалл ильменита с пластинчатым включением ганита и оторочкой рутила, обр. 11а; *г* – увеличенный фрагмент изображения *в*; *д* – зерно ильменита с пластинчатыми включениями ганита, рассеченное микропрожилками позднего рутила, обр. 35; *е* – увеличенный фрагмент изображения *д*. Изображения в обратно-отраженных электронах. Числа на рисунке соответствуют номерам анализов табл. 2, 5, 6.

Fig. 5. Inclusions of gahnite in ilmenite and rutile. BSE images.

ков рассекает зерна шпинели (рис. 4, *в*), обрастает и частично замещает их (рис. 4, *д–е*), образует изометричные зерна, срастающиеся с ильменитом и пространственно ассоциированные с секущими магнетит-лейкоксеновыми прожилками (рис. 8). В обоих случаях минерал отличается низким содержанием примесей (Si, Ti, V, Al, Cr) и составом, близким к теоретическому (табл. 3).

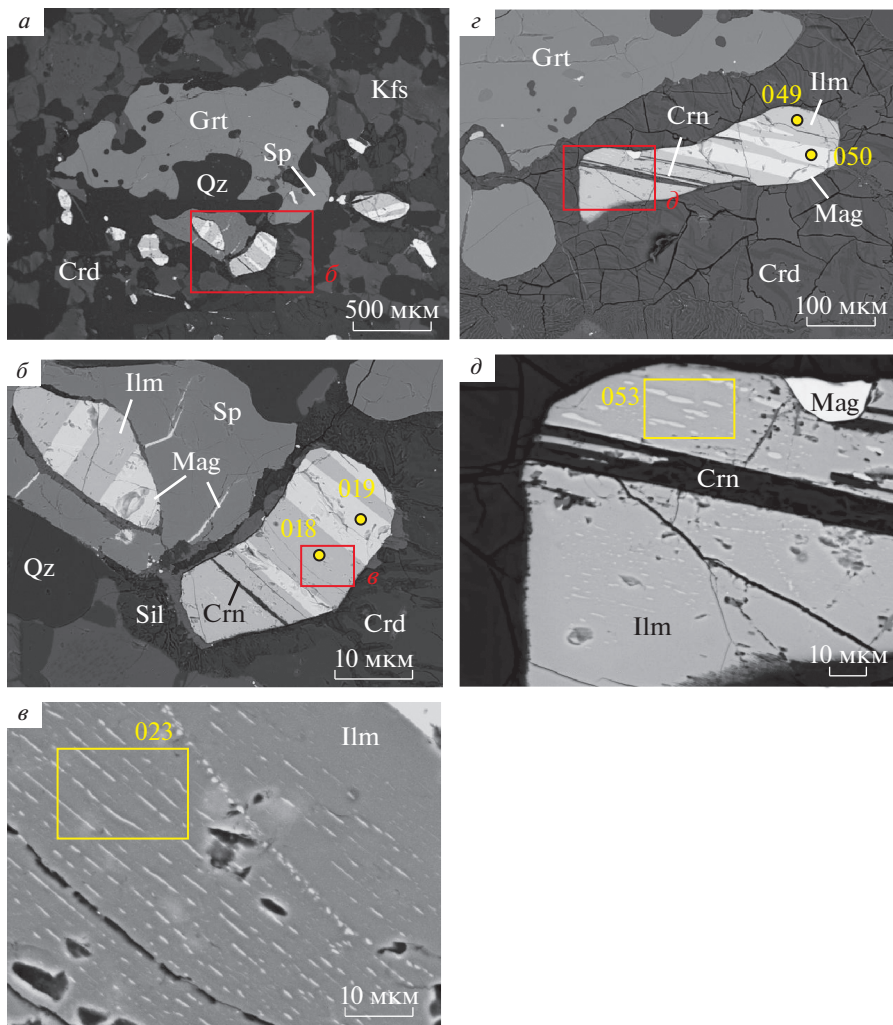


Рис. 6. Субпараллельные магнетит-ильменитовые сростки.

a – пластинчатые сростки магнетита с ильменитом в калишпат-кварц-кордиеритовом агрегате, обр. 67; *б* – увеличенный фрагмент изображения *a*. Один из сростков контактирует с зерном шпинели, рассеченным нитевидными магнетитовыми прожилками; *в* – увеличенный фрагмент изображения *б*. Светлые пластинчатые вроски – гематит; *г* – пластинчатые сростки магнетита с ильменитом и корундом в кордиеритовом агрегате, обр. 67; *д* – увеличенный фрагмент изображения *г*. Светлые пластинчатые вроски – гематит. Изображения в обратно-отраженных электронах. Желтыми прямоугольниками показаны участки анализа, выполненные растровым методом. Числа на рисунке соответствуют номерам анализов в табл. 3, 5.

Fig. 6. Sandwich intergrowths of magnetite and ilmenite, BSE images.

Титаносодержащий магнетит и ульвошпинель встречены только в обр. 63 в виде продуктов распада высокотемпературного твердого раствора и находятся в закономерном сростании с ильменитом (рис. 9). По существующим классификациям подобных сростаний (Duchesne, 1970; Haggerty, 1991; Tan et al., 2016), основанным на морфологических признаках и включающих “облачный” (cloth), решетчатый (trellis) и субпараллельный (sandwich) типы закономерных Ti-Mag-Ilm агрегатов, они лучше всего соот-

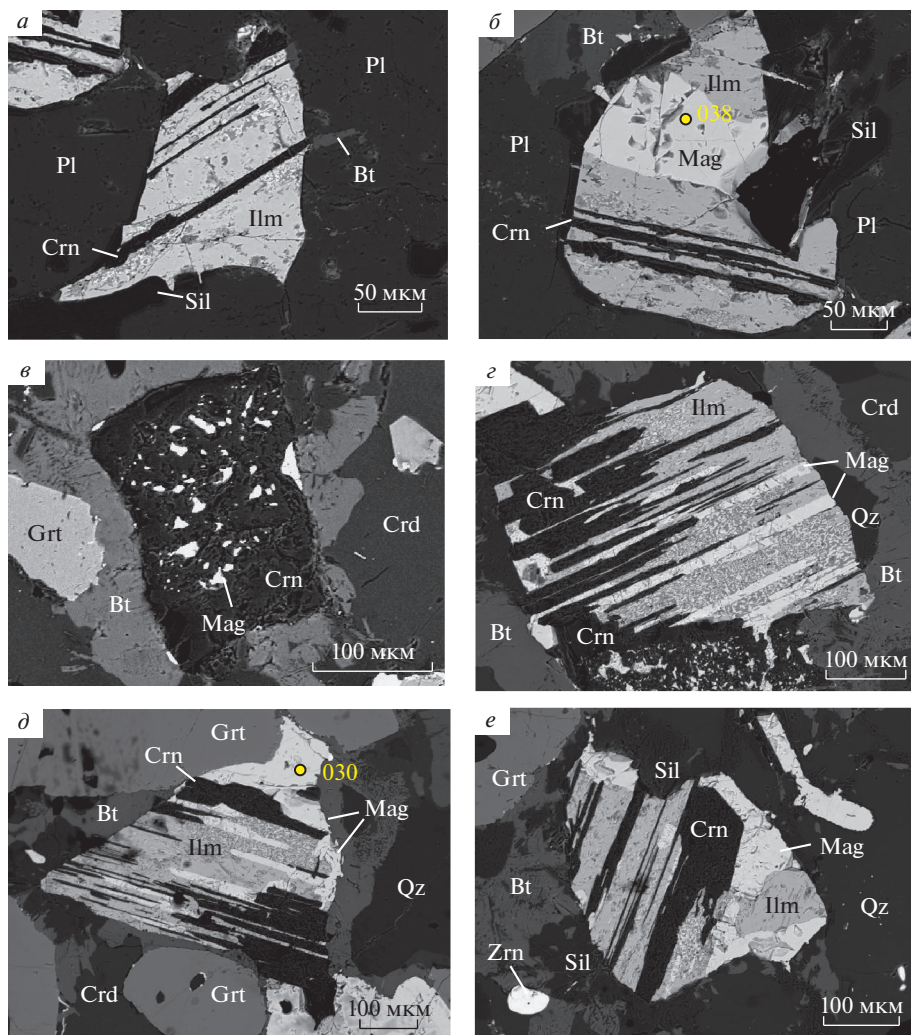


Рис. 7. Корунд-магнетит-ильменитовые сростки.

a – лекоксенизированный ильменит с ламелями корунда, обр. 55; *б* – ильменит с ламелями корунда, находящийся в сростании с магнетитом, обр. 55; *в* – корунд с вростками магнетита, обр. 78; *г*–*е* – лекоксенизированный ильменит с ламелями магнетита и корунда, обр. 78. Изображения в обратно-отраженных электронах. Числа на рисунке соответствуют номерам анализов в табл. 3.

Fig. 7. Corundum-magnetite-ilmenite intergrowths. BSE images.

носятся с последним типом. Его отличительной чертой является чередование относительно широких ламелей титансодержащего магнетита и ильменита, лежащих в одной из четырех различно ориентированных плоскостей {111} магнетита. В изучаемых гранулитах эти ламели имеют “пламевидный” облик; кроме того, строение Ti-Mag-Ilm сростков осложнено присутствием ламелей корунда и рутила, а также обособленных зерен магнетита, не содержащего титана.

По данным микрозондового анализа (табл 4.), составы обсуждаемых минералов отвечают промежуточным членам изоморфного ряда $Fe_{3-x}Ti_xO_4$, $0 \leq x \leq 1$, крайними чле-

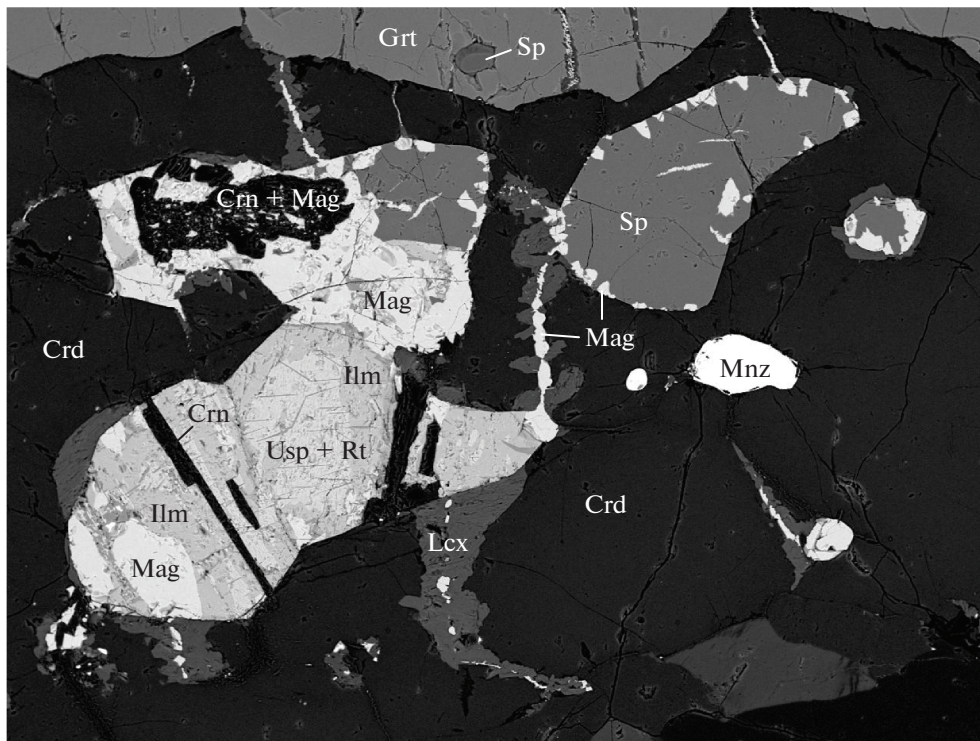


Рис. 8. Взаимоотношения магнетита с Fe–Ti–Al оксидами.

Агрегат кордиерита, герцинита и корунд-магнетит-рутил-ульвошпинель-ильменитовых сростков. Магнетит образует выделения в сростании с ильменитом, каемки замещения вокруг зерен шпинели и секущие прожилки совместно с лейкоксеном. Обр. 63. Изображение в обратно-отраженных электронах.

Fig. 8. Relations between magnetite and Fe–Ti–Al oxides. BSE image.

нами которого выступают магнетит Fe_3O_4 ($x = 0$) и ульвошпинель Fe_2TiO_4 ($x = 1$). Содержание ульвошпинелевого минала в них колеблется от 39–45 (титансодержащий магнетит) до 55–78 мол. % (ульвошпинель). Примесями выступают ванадий (VO_2 0.7–1.4 мас. %), магний (MgO 0.0–0.5 мас. %) и марганец (MnO 0.0–0.1 мас. %)

Ильменит образует рассеянную вкрапленность мелких (0.1–0.3 мм) неправильных по форме зерен, ксеноморфных выделений и идиоморфных кристаллов. Часто он наблюдается в виде включений в гранате и находится в закономерных сростаниях с магнетитом, титансодержащим магнетитом и корундом (рис. 6–9). Содержит оторочки и закономерно ориентированные ламели рутила (рис. 5, б, з; рис. 10, в, з). Нередко по краям зерен, вдоль микротрещин или ламелей в рудных сростках ильменит замещается лейкоксеном (тонкозернистыми агрегатами оксидов титана и железа, рис. 9, б; рис. 10, а, б).

По особенностям внутреннего строения зерна ильменита являются однородными или характеризуются структурой распада твердого раствора ильменит–гематит (Ilm_{ss}). В последнем случае они содержат тончайшие (первые мкм) субпараллельно расположенные ламели фазы, обогащенной железом (рис. 6, в, д; рис. 9, б, в). По данным рамановской спектроскопии (рис. 11), эта фаза, предположительно, соответствует гематиту. (На рамановских спектрах ламелей наблюдаются все пики, характерные для гематита и ильменита, кроме пика 410 см^{-1} .) По данным микрозондового анализа (табл. 4),

Таблица 3. Представительные анализы магнетита (мас. %) из гранат-силлиманит-кордиеритовых гнейсов оазиса Бангера**Table 3.** Representative analyses of magnetite (wt %) from garnet-sillimanite-cordierite gneiss of the Bunger Hills

Образец	55		63		67		78	
Анализ	038	059	1-1	3-6	019	050	030	062
SiO ₂	0.63	0.74	0.38	0.37	0.00	0.00	0.58	0.36
TiO ₂	0.00	0.00	0.00	0.64	0.54	0.77	0.00	0.00
V ₂ O ₅	0.65	0.57	0.00	0.00	0.52	0.88	0.46	0.44
Al ₂ O ₃	0.17	0.85	0.00	0.45	0.00	0.33	0.60	0.37
Cr ₂ O ₃	1.16	1.13	0.00	0.00	0.55	0.47	0.22	0.15
FeO*	87.05	88.28	98.99	98.07	87.90	89.30	91.97	91.06
MnO	0.00	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Сумма	89.66	91.57	99.41	99.53	89.51	91.75	93.83	92.38
Коэффициенты в формулах ($A + B = 3$)								
Si	0.03	0.03	0.01	0.01	0.00	0.00	0.02	0.01
Ti	0.00	0.00	0.00	0.02	0.02	0.02	0.00	0.00
V	0.02	0.01	0.00	0.00	0.01	0.02	0.01	0.01
Al	0.01	0.04	0.00	0.02	0.00	0.02	0.03	0.02
Cr	0.04	0.03	0.00	0.00	0.02	0.01	0.01	0.00
Fe ³⁺	0.93	0.91	0.99	0.96	0.95	0.93	0.94	0.96
Fe ²⁺	0.99	0.97	1.00	0.99	1.00	1.00	0.99	0.99
<i>B</i>	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
Fe ³⁺	0.93	0.91	0.99	0.96	0.95	0.93	0.94	0.96
Fe ²⁺	0.07	0.09	0.09	0.04	0.05	0.07	0.06	0.04
Mn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
<i>A</i>	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
Сумма	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00

Примечание. Формулы магнетита $A(Fe^{3+})_B(Fe^{2+}Fe^{3+})_4O_4$ рассчитаны катионным методом в предположении, что Fe³⁺ распределено поровну между позициями *A* и *B* (Bowles et al., 2011).

ильменит содержит примеси Mg (до 0.05 к.ф.) и Mn (до 0.01 к.ф.). Количество гематитового минала (Fe₂O₃) в нем варьирует от долей процента до 6–8 и более мол. %, закономерно увеличиваясь при переходе к образцам, содержащим структуры распада твердого раствора Ilm_{ss} . Кроме раннего ильменита, встречена поздняя генерация этого минерала в виде очень мелких (5–10 мкм) зерен, совместно с зернами позднего рутила образующих реакционные каемки на границах кристаллов граната и биотита (рис. 10, *д–е*).

Рутил представлен несколькими генерациями. Ранний “проградный” рутил слагает относительно крупные (100–200 мкм) призматические и дипирамидальные кристаллы, рассеянные в матриксе, часто находящиеся в срастании с гранатом и образующие включения в гранате (рис. 5, *а*; рис. 10, *д*). По содержанию главных компонентов он близок к чистому TiO₂ (табл. 6). Более поздние выделения рутила входят в состав полиминеральных сростков, возникающих при распаде высокотемпературных минеральных растворов на ретроградной стадии (рис. 5, *б, е*; рис. 9, *з–е*; рис. 10, *в, з*). Подобный “эксклюзионный” рутил содержит примеси железа (FeO* ≤ 1.1 мас. %), ванадия (VO₂ ≤ 4.6 мас. %)

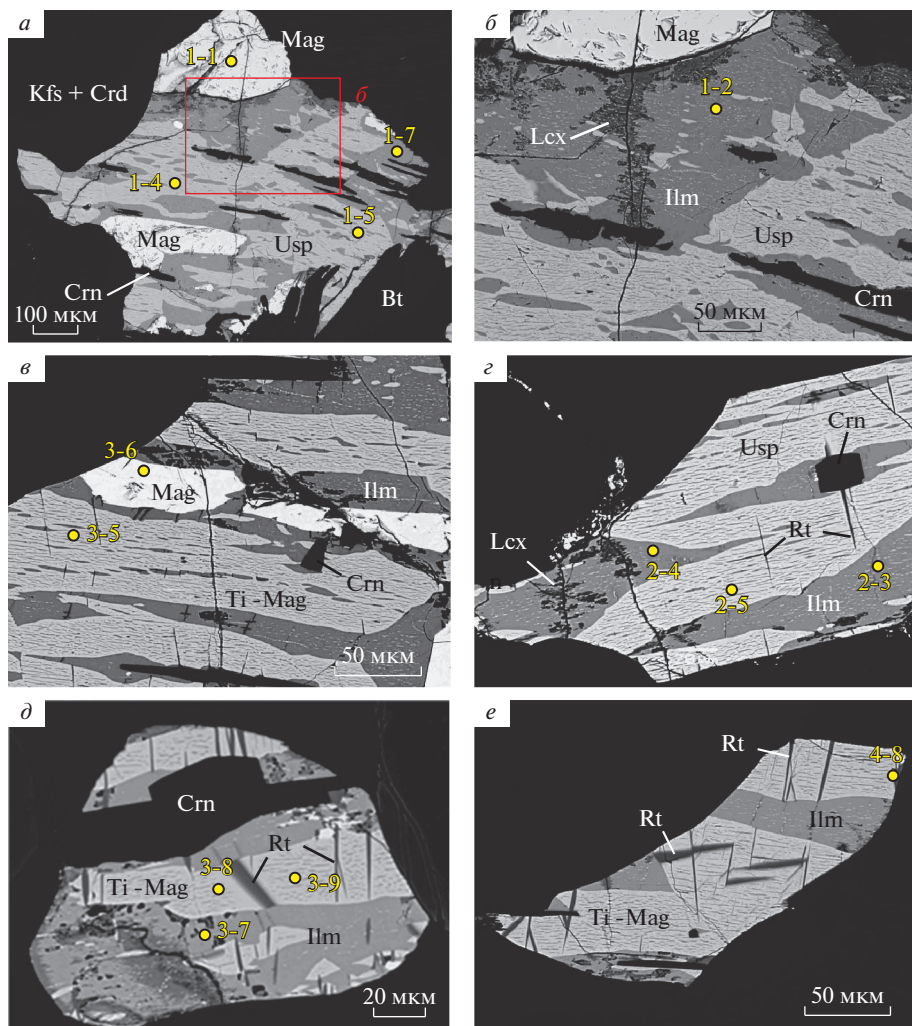


Рис. 9. Срастания ильменита с титаносодержащим магнетитом и улвошпинелью.

a – ильменит с вростками улвошпинели и ламелями корунда в кварц-калишпат-биотитовом агрегате, обр. 63. С ильменитом срастаются обособленные зерна магнетита; *б* – увеличенный фрагмент изображения *a*. По микротрещинкам ильменит замещается лейкоксеном (Lcx); *в* – ильменит с вростками титаносодержащего магнетита и ламелями корунда в кварц-биотитовом агрегате, обр. 63. С ильменитом срастаются обособленные зерна магнетита; *г*–*е* – ильменит с вростками улвошпинели и титаносодержащего магнетита, внутри которых располагаются ламели рутила, обр. 63. Изображения в обратно-отраженных электронах. Числа на рисунке соответствуют номерам анализов в табл. 3, 6, 5, 10.

Fig. 9. Intergrowths of ilmenite with titaniferous magnetite and ulvöspinel. BSE images.

и ниобия ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \leq 6.4$ мас. %). На заключительных стадиях метаморфической эволюции кристаллизуются мелкие зерна рутила, приуроченные к реакционным каемкам, образующимся при замещении граната биотитом (рис. 10, *д*–*е*), и зерна, входящие в состав лейкоксеновых агрегатов, развивающихся по ильмениту (рис. 5, *е*).

Таблица 4. Представительные анализы титаносодержащего магнетита и ульвошпинели (мас. %) из гранат-силлиманит-кордиеритовых гнейсов оазиса Бангера**Table 4.** Representative analyses of titaniferous magnetite and ulvöspinel (wt %) from garnet-sillimanite-cordierite gneiss of the Bunger Hills

Образец	63							
Анализ	1-4	1-5	2-1	2-5	3-8	3-9	3-2	3-5
Минерал	Usp	Usp	Usp	Usp	Ti-Mag	Ti-Mag	Ti-Mag	Ti-Mag
SiO ₂	0.00	0.00	0.00	0.23	0.00	0.28	0.35	0.41
TiO ₂	24.14	20.12	28.28	25.78	14.93	16.14	14.13	15.43
VO ₂	0.90	0.87	0.71	0.95	1.36	1.34	0.88	1.07
Al ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.29	0.00	0.00	0.00	0.00
FeO*	74.84	78.86	70.55	72.45	83.14	81.57	84.64	83.09
MnO	0.12	0.15	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MgO	0.00	0.00	0.46	0.30	0.00	0.00	0.00	0.00
Сумма	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
Коэффициенты в формулах ($A + B = 3$)								
Si	0.000	0.000	0.000	0.008	0.000	0.010	0.013	0.015
Ti	0.668	0.555	0.783	0.712	0.412	0.446	0.387	0.423
V	0.024	0.023	0.019	0.025	0.036	0.036	0.023	0.028
Al	0.000	0.000	0.000	0.013	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe ³⁺	0.308	0.422	0.198	0.242	0.552	0.508	0.577	0.534
Fe ²⁺	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
<i>B</i>	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
Fe ³⁺	0.308	0.422	0.198	0.254	0.552	0.508	0.577	0.534
Fe ²⁺	0.689	0.573	0.777	0.729	0.448	0.492	0.423	0.466
Mn	0.004	0.005	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Mg	0.000	0.000	0.025	0.016	0.000	0.000	0.000	0.000
<i>A</i>	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
Сумма	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000
Usp	0.668	0.555	0.783	0.712	0.412	0.446	0.387	0.423
Mag	0.308	0.422	0.198	0.254	0.552	0.508	0.577	0.534

Примечание. Формулы минералов ряда магнетит $A_{(Fe^{3+})}B_{(Fe^{2+}Fe^{3+})}O_4$ – ульвошпинель $A_{(Fe^{2+})}B_{(Fe^{2+}Ti)}O_4$ рассчитаны катионным методом в предположении, что Fe³⁺ распределено поровну между позициями *A* и *B*.

ОЦЕНКА УСЛОВИЙ ГРАНУЛИТОВОГО МЕТАМОРФИЗМА

Grt-Spl-Sil-Qz геотермобарометрия. Герцинит и шпинель относятся к числу характерных минералов метапелитовых гранулитов. В парагенезисе с кварцем они часто рассматриваются как индикаторы высоких и сверхвысоких (>900 °C) температур при метаморфизме (Waters, 1991; Morimoto et al., 2004; Harley, 2008; Kelsey, 2008; Shimizu et al., 2009; Zhang et al., 2012; Kelsey, Hand, 2015, и ссылки в этих работах). Это касается тех разновидностей Fe–Mg алюмошпинелей, которые отличаются пониженным содержанием примесей, в первую очередь Zn и Cr. Вхождение данных элементов в состав алюмошпинелей расширяет пределы их устойчивости в области пониженных температур

Таблица 5. Представительные анализы ильменита (мас. %) из гранат-силлиманит-кордиеритовых гнейсов оазиса Бангера**Table 5.** Representative analyses of ilmenite (wt %) from garnet-sillimanite-cordierite gneiss of the Bunger Hills

Образец	11a		55		67			
Анализ	2	4	021	045	018	023	049	053
SiO ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.56
TiO ₂	52.89	53.06	50.58	51.51	49.11	48.06	49.92	45.78
Al ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.11
FeO*	45.32	44.92	48.10	46.17	48.68	48.97	47.43	52.48
MnO	0.06	0.06	0.50	0.55	0.14	0.48	0.20	0.09
MgO	1.19	1.41	0.00	0.00	0.84	0.66	0.55	1.08
Сумма	100.00	100.00	99.18	98.23	98.75	98.17	98.10	100.00
Коэффициенты в формулах ($A + B = 2$)								
Si	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.014
Ti	0.995	0.997	0.967	0.996	0.935	0.921	0.960	0.853
Al	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.003
Fe ³⁺	0.005	0.003	0.033	0.004	0.065	0.079	0.040	0.133
<i>B</i>	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
Fe ³⁺	0.005	0.003	0.033	0.004	0.065	0.079	0.040	0.133
Fe ²⁺	0.938	0.931	0.956	0.931	0.900	0.886	0.935	0.825
Mn	0.013	0.013	0.011	0.012	0.003	0.010	0.004	0.002
Mg	0.044	0.052	0.000	0.000	0.032	0.025	0.021	0.040
<i>A</i>	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
Сумма	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000
Ilm	0.995	0.997	0.967	0.966	0.935	0.921	0.960	0.853
Hem	0.005	0.003	0.033	0.004	0.065	0.079	0.040	0.131
Образец	63							
Анализ	1-2	1-7	2-3	2-4	3-7	4-1	4-3	
SiO ₂	0.25	0.00	0.24	0.16	0.25	0.00	0.00	
TiO ₂	47.72	48.15	46.56	40.25	48.66	47.22	46.75	
Al ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
FeO*	50.16	50.63	51.67	58.56	49.29	50.91	51.44	
MnO	0.36	0.27	0.00	0.00	0.11	0.33	0.39	
MgO	1.00	0.95	0.85	0.63	1.14	1.03	0.85	
Сумма	99.49	100.00	99.32	99.60	98.45	99.49	98.43	
Коэффициенты в формулах ($A + B = 2$)								
Si	0.006	0.000	0.006	0.004	0.006	0.000	0.000	
Ti	0.899	0.903	0.878	0.754	0.916	0.889	0.881	
Al	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
Fe ³⁺	0.095	0.097	0.116	0.242	0.077	0.111	0.119	
<i>B</i>	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	
Fe ³⁺	0.095	0.097	0.116	0.242	0.077	0.111	0.119	
Fe ²⁺	0.860	0.862	0.853	0.734	0.878	0.843	0.841	
Mn	0.008	0.006	0.000	0.000	0.002	0.007	0.008	
Mg	0.037	0.035	0.032	0.023	0.043	0.038	0.032	
<i>A</i>	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	
Сумма	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	
Ilm	0.899	0.903	0.878	0.754	0.916	0.889	0.881	
Hem	0.095	0.097	0.116	0.242	0.077	0.111	0.119	

Примечание. Формула ильменита рассчитана катионным методом в предположении, что Fe³⁺ распределено поровну между позициями А и В (Булах и др., 2014).

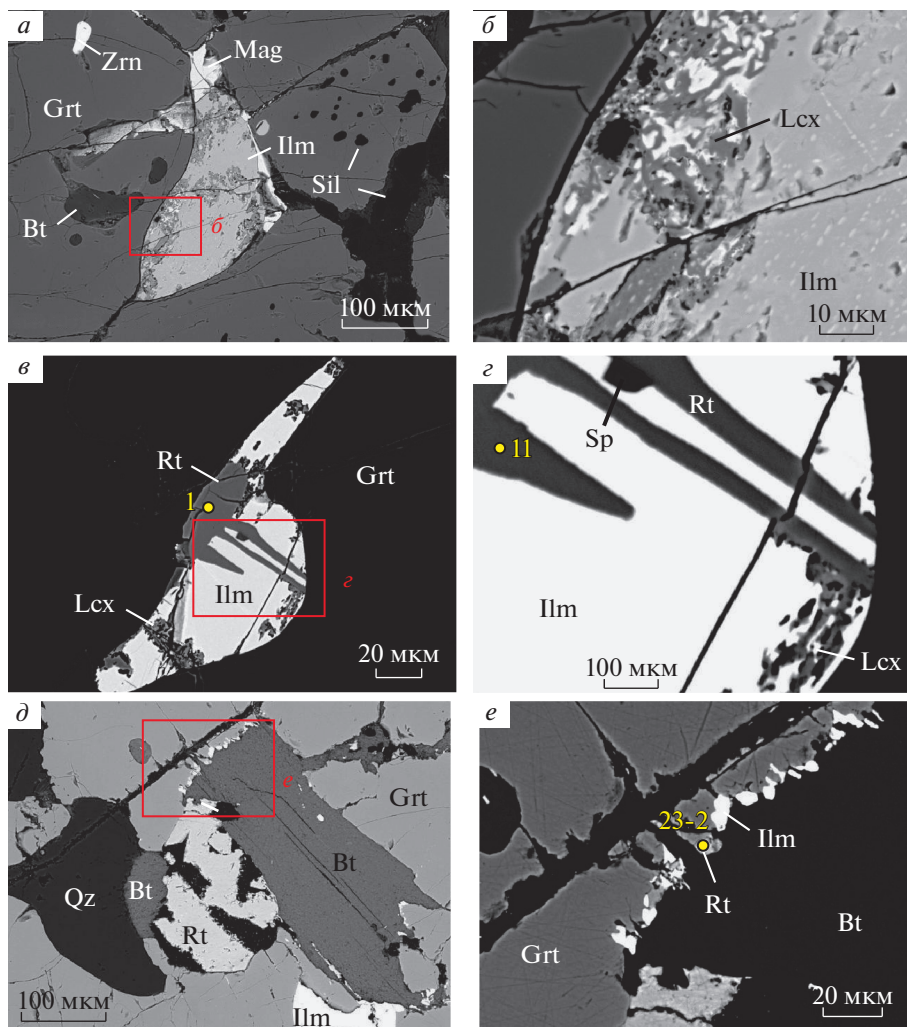


Рис. 10. Ильменит и рутил в гранат-силлиманит-кордиеритовых гнейсах.

a – включение ильменита, срастающегося с магнетитом и замещенного по краям и вдоль микротрещин лейкоксеном, в гранате, обр. 78; *б* – увеличенный фрагмент изображения *a*. В ильмените наблюдается структура распада твердого раствора Ilm_{ss} . Lcx – лейкоксен; *в* – включение ильменита в гранате, обр. 11а; *г* – увеличенный фрагмент изображения *в*. В ильмените наблюдаются ламели рутила и включения цинкистой шпинели; *д* – сросток биотита с гранатом, содержащим включения рутила и ильменита, обр. 2а; *е* – увеличенный фрагмент изображения *д*. На границе биотита и граната расположена реакционная каемка, состоящая из зерен позднего ильменита и рутила. Изображения в обратно-отраженных электронах. Числа на рисунке соответствуют номерам анализов табл. 6.

Fig. 10. Ilmenite and rutile in garnet-sillimanite-cordierite gneiss. BSE images.

и повышенных давлений (Nichols et al., 1992; Tajčmanová et al., 2009; Zhang et al., 2012). Сходный эффект оказывает окислительная обстановка минералообразования, способствующая вхождению в состав алюмошпинелей Fe^{3+} (Hensen, 1986; Powell, Sandiford, 1988).

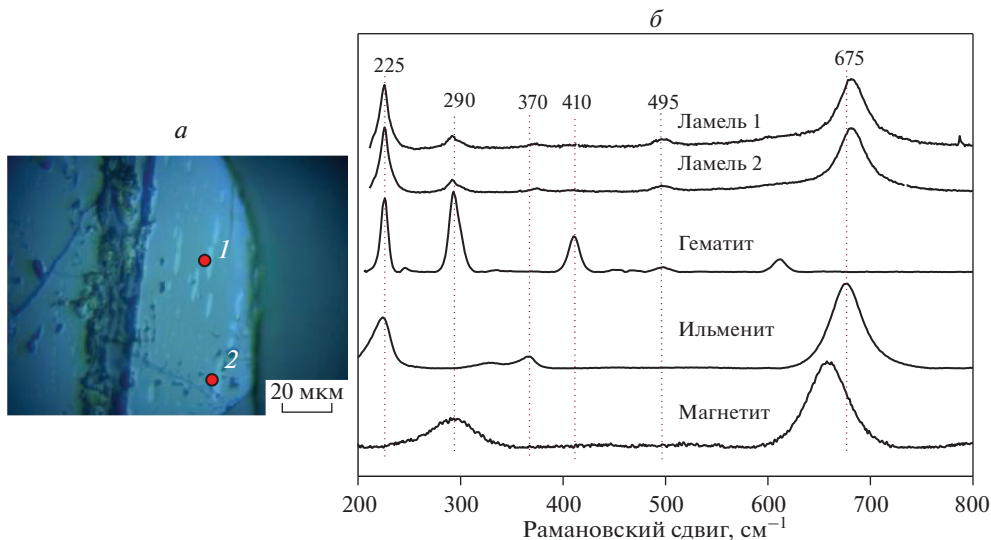
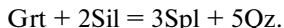


Рис. 11. Ламели высокожелезистой фазы в ильмените (а) и их рамановские спектры (б). Для сравнения на график нанесены эталонные спектры гематита (RRUFF ID R050300), ильменита (RRUFF ID R130214) и магнетита (RRUFF ID R080025).

Fig. 11. Lamellae of the high-ferrous phase in ilmenite (a) and their Raman spectra (b).

Влияние повышенных содержаний цинка в Fe–Mg–Zn алюмошпинелях на их устойчивость в парагенезисе с гранатом изучалось Дж. Николсом и соавторами (Nichols et al., 1992) на примере реакции



Опыты проводились в системе FeO–MgO–Al₂O₃–SiO₂–ZnO (FMASZn) при пониженной активности кислорода. На основе проведенных экспериментов был откалиброван Grt–Spl–Sil–Qz геотермобарометр (Nichols et al., 1992).

Как следует из табл. 1, алюмошпинели, входящие в состав матрикса гранулитов оазиса Бангера, обладают пониженными содержаниями Cr₂O₃ (<3.4 мас. %) и Fe³⁺ (<0.09 к.ф.). По содержанию цинка анализы делятся на две группы: (1) с низким (ZnO 1.3–3.1 мас. %, примерно 90% проанализированных зерен в обр. 55, 63, 67) и (2) высоким (7–20 мас. %, обр. 2а, 11а, 78) содержанием примеси. Включения алюмошпинелей в гранате всегда обеднены цинком, даже если алюмошпинели из матрикса обогащены этим элементом (табл. 1, рис. 12).

Оценки давления (*P*), найденные с помощью геотермобарометра Дж. Николса и др. (Nichols et al., 1992) для изученных образцов гранулитов, приведены в табл. 7. Они характеризуются большим разбросом. В интервале температур 850–1050 °С наименьшие значения *P* (4–12.5 кбар) получены для алюмошпинелей из обр. 55, 67 (матрикс) и 78 (включения в гранате). Эти алюмошпинели характеризуются низким содержанием цинка (0.04–0.06 к.ф.) и умеренной магнезиальностью (*X*_{Spl} < 0.40). Более высокие значения *P* (6.5–14.5 кбар) получены для обр. 2а и 11а, в которых алюмошпинели обогащены цинком, а также для обр. 63, в котором алюмошпинели, будучи обеднены цинком, обладают повышенной магнезиальностью (*X*_{Spl} 0.40–0.52 к.ф.).

Сходный, но более узкий интервал давлений получен с помощью GASP геобарометра (Holdaway, 2001) для парагенезиса Grt–Sil–Pl–Qz (для 900 °С): 6.5–8.5 кбар (обр. 11а, 55, 63, 67, 78).

Таблица 6. Представительные анализы рутила (мас. %) из гранат-силлиманит-кордиеритовых гнейсов оазиса Бангера**Table 6.** Representative analyses of rutile (wt %) from garnet-sillimanite-cordierite gneiss of the Bunger Hills

Образец	2a				11a			63
Анализ	1-1	19-4	21-5	23-2	8-1	1	11	4-8
SiO ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.25
TiO ₂	100.00	92.57	99.69	99.42	88.24	100.00	97.43	90.12
Al ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.27
Cr ₂ O ₃	0.00	0.00	0.18	0.58	0.00	0.00	0.00	0.00
FeO*	00.00	1.01	0.13	0.00	0.75	0.00	0.81	3.06
VO ₂	0.00	2.67	0.00	0.00	4.63	0.00	0.00	1.44
Nb ₂ O ₅	0.00	3.75	0.00	0.00	6.38	0.00	1.76	4.86
Сумма	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	95.14
Коэффициенты в формулах (O = 2)								
Si	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.003
Ti	1.000	0.940	0.998	0.995	0.901	1.000	0.982	0.924
Al	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.004
Cr	0.000	0.000	0.002	0.006	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe	0.000	0.011	0.001	0.000	0.009	0.000	0.009	0.035
V	0.000	0.026	0.013	0.000	0.046	0.000	0.000	0.014
Nb	0.000	0.023	0.044	0.000	0.039	0.000	0.011	0.030
Сумма	1.000	1.000	1.001	1.002	0.997	1.000	1.002	1.011

Примечание. Обр. 2a, ан. 1-1 – включение идиоморфного кристалла рутила в гранате, ан. 19-4 – пластинчатый росток рутила в ильмените; ан. 21-5 – зерно рутила в матрице, ан. 23-2 – мелкое зерно рутила в оторочке, приуроченной к границе замещения граната биотитом; обр. 11a, ан. 8-1 – каемка рутила на краю зерна ильменита, ан. 1 – росток рутила и ильменита; ан. 8 – lamель рутила в ильмените; обр. 63, ан. 4-8 – lamель рутила в ульвошпинели.

Spl-Crd геотермометрия. В обр. 63 и 67 алюмошпинели с низким содержанием Zn ассоциируют с кордиеритом (рис. 3, e; рис. 6, a), что позволяет использовать для оценки температур минеральных равновесий Spl-Crd геотермометр (Vielzeuf, 1983). В его основе лежит обменная реакция $\text{Hc} + \text{Mg-Crd} = \text{Spl} + \text{Fe-Crd}$, которая с ростом температуры смещается в сторону образования более магниальной шпинели. Геотермометр – эмпирический и построен в предположении об идеальности твердых растворов Spl и Crd. Большинство ($n = 10$) температурных оценок, полученных с его помощью, изменяются в пределах от 775 до 890 °C (табл. 8). Три оценки попадают в интервал 660–735 °C, три – в интервал 995–1065 °C. Полученный результат интерпретируется как свидетельство: (1) сверхвысокой (>900 °C) пиковой температуры Spl-Crd равновесия, (2) частичного переуравновешивания составов сосуществующих минералов на ретроградной стадии.

Grt-Orx термобарометрия. В обр. 63 в парагенезисе с гранатом наблюдается ортопироксен, что позволяет использовать для оценки пиковых условий метаморфизма Grt-Orx геотермобарометр. Существуют две версии этого геотермобарометра: (1) учитывающая растворимость Al в ортопироксене, находящемся в равновесии с гранатом, и (2) основанная на обмене фемическими компонентами между двумя минералами. Первая версия базируется на представлениях о чермаковском замещении $(\text{Mg, Fe}) + \text{Si} = \text{Al}^{\text{IV}} + \text{Al}^{\text{VI}}$ в структуре Орх, которое в присутствии граната контролируется реакцией $3(\text{En, Fs}) + \text{Al}_2\text{O}_3 = (\text{Py, Alm})$. Благодаря низким коэффициентам внутрикристаллической диффу-

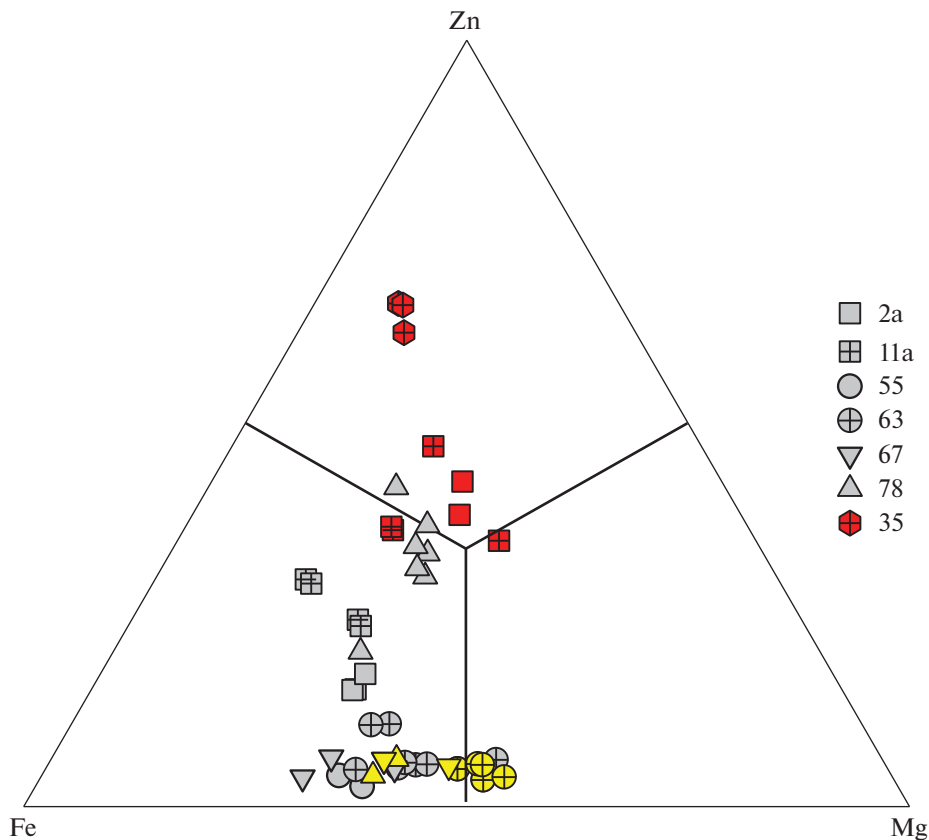


Рис. 12. Тройная диаграмма составов алюмошпинели из гранулитов оазиса Бангера. Желтым цветом показаны составы включений шпинели в гранате, красным – составы пластинчатых микровключений шпинели в ильмените и рутиле.

Fig. 12. Ternary plot of aluminous spinel compositions for the samples discussed in the text. Spinel inclusions in garnet and spinel plate-like inclusions in ilmenite and rutile are marked by yellow and red consequently.

зии алюминия в Орх по сравнению с фемическими компонентами показания “Al-в-ортопироксене” геотермобарометра в наименьшей степени подвержены влиянию ретроградных изменений.

Главными особенностями состава изученного ортопироксена являются умеренная магнезиальность $[Mg/(Mg + Fe)]$ 0.58–0.61] и очень высокое содержание Al_2O_3 (7.3–9.2 мас. %), близкое к предельному содержанию глинозема в ортопироксене из гранулитов (около 12 мас. %; Harley, Motoyoshi, 2000; Harley, 2004). Согласно показаниям “Al-в-ортопироксене” геотермобарометра С. Харли и Д. Грина (Harley, Green, 1982), в интервале давлений 6–10 кбар температура кристаллизации изученного ортопироксена могла достигать 930–1010 °С (табл. 8). Эти значения найдены в предположении, что алюминий в структуре Орх распределен поровну между позициями $M1$ и T , так что $X_{Al}^{M1} = Al/2$ (Pattison et al., 2003). Вхождение в структуру ортопироксена Fe^{3+} нарушает идеальную схему чермаковского замещения и приводит к понижению X_{Al}^{M1} . Как следствие, в этом случае уменьшаются и получаемые с помощью “Al-в-ортопи-

Таблица 7. Давления, оцененные с помощью Grt–Spl–Sil–Qz геотермобарометра
Table 7. Pressures calculated with the Grt–Spl–Sil–Qz geothermobarometer

Образец/анализ шпинели	X_{Hc}	X_{Spl}	X_{Ghn}	X_{Alm}	X_{Py}	P , кбар	
						850 °C	1050 °C
2a/24-2	0.549	0.298	0.153	0.685	0.306	8.8	14.0
2a/25-1	0.557	0.292	0.151	0.685	0.306	8.6	13.8
2a/25-3	0.562	0.292	0.147	0.685	0.306	8.5	14.5
2a/25-4	0.534	0.297	0.169	0.685	0.306	9.2	13.7
11a/1	0.501	0.255	0.244	0.579	0.359	7.7	12.8
11a/2	0.502	0.262	0.236	0.579	0.359	7.6	12.7
11a/3	0.533	0.172	0.296	0.579	0.359	7.1	12.0
11a/4	0.504	0.195	0.300	0.579	0.359	7.8	12.8
55/054	0.619	0.333	0.040	0.563	0.385	4.6	9.1
55/069	0.605	0.369	0.026	0.563	0.385	4.8	9.5
55/078	0.581	0.368	0.051	0.563	0.385	5.3	10.0
67/010	0.557	0.394	0.050	0.578	0.387	6.0	10.9
67/025	0.621	0.315	0.064	0.578	0.387	4.8	9.4
67/029	0.667	0.296	0.038	0.578	0.387	3.9	8.3
67/042*	0.563	0.376	0.061	0.578	0.387	5.9	10.8
78/078	0.507	0.286	0.207	0.620	0.312	8.4	13.6
78/094*	0.574	0.385	0.041	0.620	0.312	6.6	11.6
78/112*	0.539	0.398	0.063	0.620	0.312	7.4	12.5
63/040	0.531	0.415	0.054	0.588	0.382	6.9	12.0
63/041	0.552	0.397	0.050	0.588	0.382	6.5	11.4
63/061	0.455	0.510	0.035	0.588	0.382	8.7	14.0
63/083	0.602	0.351	0.048	0.588	0.382	5.4	10.2
63/097	0.517	0.427	0.055	0.588	0.382	7.2	12.3
63/103	0.563	0.398	0.057	0.588	0.382	6.9	11.8

Примечание. Расчеты выполнены с помощью калибровочного уравнения Дж. Николса и др. (Nichols et al., 1992). В каждом образце для расчетов использованы анализы граната с наибольшим содержанием магния. Звездочкой отмечены анализы включений шпинели в гранате.

роксене” геотермобарометра температурные оценки [при $\text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$ 0.10–0.12 на 20–50 °C; Harley, 2008].

Один из возможных способов расчета содержания алюминия в позиции $M1$, учитывающий эффект Fe^{3+} , основан на схеме замещения $X_{\text{Al}}^{\text{M1}} = \text{Si} - (2 - \text{Al})$ (Pattison et al., 2003). Использование этой схемы для Орх из обр. 63 дает незначительное снижение температурных оценок: поскольку рассчитанное катионным методом содержание Fe^{3+} в Орх из обр. 63 не превышает 0.015 к.ф. ($M + T = 4$), они уменьшаются всего на 5–6 градусов.

Кроме “Al-в-ортопироксене” геотермобарометра, для оценки условий метаморфизма в породах, содержащих Grt–Orх–Pl парагенезис, могут использоваться реакции смещенного равновесия

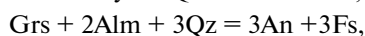


Таблица 8. Температуры, оцененные с помощью Spl-Crd геотермометра
Table 8. Temperatures calculated with the Spl-Crd geothermometer

Образец/анализ шпинели/ анализ кордиерита	Шпинель		Кордиерит		K_D	$T, ^\circ\text{C}$
	X_{Mg}	X_{Fe}	X_{Mg}	X_{Fe}		
63/14/16	0.489	0.511	0.891	0.117	0.117	725
63/15/17	0.513	0.487	0.877	0.123	0.147	875
63/40/42	0.439	0.561	0.839	0.161	0.150	889
63/41/42	0.418	0.582	0.839	0.161	0.138	828
63/83/87	0.368	0.632	0.818	0.182	0.129	784
63/89/87	0.379	0.621	0.818	0.182	0.135	814
63/90/87	0.402	0.598	0.818	0.182	0.149	884
63/97/101	0.452	0.548	0.858	0.142	0.136	819
63/97/102	0.452	0.548	0.828	0.172	0.171	998
63/103/106	0.426	0.574	0.853	0.147	0.128	776
63/103/107	0.426	0.574	0.840	0.160	0.142	845
67/10/13	0.414	0.586	0.805	0.195	0.171	997
67/10/15	0.414	0.586	0.794	0.206	0.184	1067
67/25/28	0.336	0.664	0.810	0.190	0.119	733
67/29/28	0.307	0.693	0.810	0.190	0.104	662

Примечание. Расчеты выполнены с помощью калибровочного уравнения (Vielzeuf, 1983). Для расчетов использованы анализы рядом расположенных зерен шпинели и кордиерита из матрикса.

$$K = \left(X_{\text{Spl}}^{\text{Mg}} / X_{\text{Spl}}^{\text{Fe}} \right) \left(X_{\text{Crd}}^{\text{Fe}} / X_{\text{Crd}}^{\text{Mg}} \right).$$

описывающие перераспределение Ca и Mg между сосуществующими гранатом, ортопироксеном и плагиоклазом с ростом температуры и давления. Эти реакции положены в основу Grt-Orx-Pl-Qz геотермобарометра (Perkins, Chipera, 1985). В табл. 8 приводятся оценки давления, полученные с его помощью для интервала температур 950–1050 °C на базе двух калибровочных уравнений (Perkins, Chipera, 1985; Moehrer et al., 1988). Найденные значения P лежат в интервале 9–12 кбар, что хорошо согласуется с показаниями “Al-в-ортопироксене” геотермобарометра.

Значительно более низкие температуры и давления показывает Grt-Orx геотермобарометр, основанный на распределении Mg и Fe между сосуществующими минералами. Согласно расчетам, выполненным с помощью калибровочного уравнения Х. Ли и Дж. Гангули (Lee, Ganguly, 1988), они составляют 6–7 кбар, 855–935 °C. Эти параметры очевидно отражают P – T условия, при которых происходило переуравновешивание Grt и Orx на ретроградной стадии. В отличие от оценок, рассчитанных на базе уравнения Ли–Гангули, более высокие параметры метаморфизма, сравнимые с показаниями геотермобарометра Харли–Грина, дает метод коррекции показаний Grt-Orx геотермобарометра, учитывающий Fe–Mg обмен между гранатом и пироксеном при охлаждении породы (RCLC метод; Pattison et al., 2003): 9.3–11.7 кбар, 1019–1122 °C (табл. 9).

Метод изохимических диаграмм. Наряду с методами минеральной термобарометрии для реконструкции условий метаморфизма применялся метод изохимических диаграмм. Моделирование минеральных парагенезисов выполнялось с помощью программы Theriak/Domino (de Capitani, Petrakakis, 2010) на базе внутренне согласованных термодинамических данных tcd55c2d (Holland, Powell, 1998, с обновлениями) и моделей активностей компонентов тройного раствора полевых шпатов (Baldwin et al.,

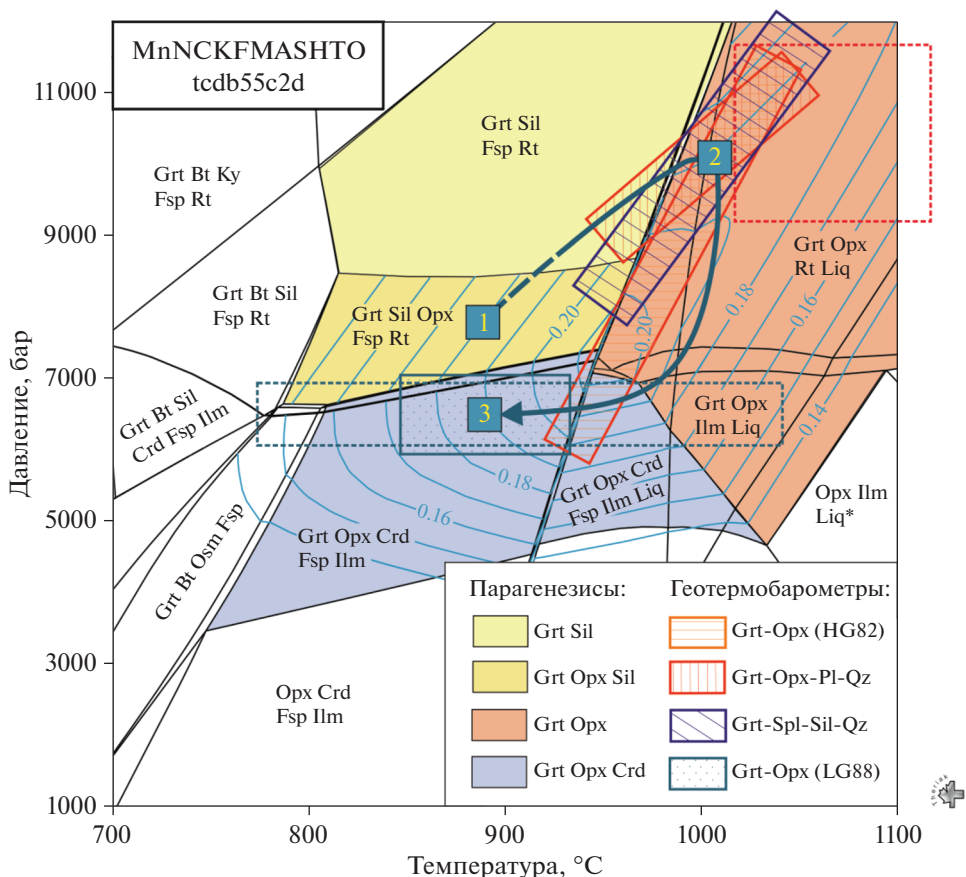


Рис. 13. Isochemical P – T phase diagram for Gr–Sil–Opx–Crd granulite (ср. 63). Валовый состав породы, использованный для расчетов (мол. %): Si 74.62, Ti 0.43, Al 18.27, Fe 4.72, Mn 0.06, Mg 4.90, Ca 1.28, Na 4.85, K 4.61, H 100, O 243.5. Диаграмма построена при условии, что $a_{H_2O} = 0.2$. Все минеральные ассоциации, кроме отмеченных звездочкой, содержат магнетит и кварц (* – бескварцевые ассоциации). Liq – расплав. Красным пунктиром околонуена область температур и давлений, рассчитанных методом RCLC, синим пунктиром – интервал температур, оцененных с помощью Spl–Crd геотермометра. Синими линиями с числами показаны изоплеты X_{Al}^{Mn} , синей стрелкой – предполагаемая P – T траектория метаморфизма. Траектория разделена на три фрагмента, отвечающих проградной (1), пиковой (2) и ретроградной (3) стадиям метаморфизма.

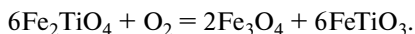
Fig. 13. Isochemical P – T phase diagram calculated for Gr–Sil–Opx–Crd granulite sample 63 with Theriak/Domino software (de Capitani, Petrakakis, 2010) on the base of the internally consistent thermodynamic dataset (Holland, Powell, 1998) assuming that $a_{H_2O} = 0.2$. The bulk-composition used for calculation is (in mol %): Si 74.62, Ti 0.43, Al 18.27, Fe 4.72, Mn 0.06, Mg 4.90, Ca 1.28, Na 4.85, K 4.61, H 100, O 243.5.

2005), четверного раствора граната (White et al., 2007), твердых растворов ортопироксена (White et al., 2002, 2007), кордиерита (Holland, Powell, 1998), осумилита (Kelsey et al., 2004), Mg–Fe алюмошпинелей, биотита (White et al., 2007), ильменита (идеальный раствор). Входными данными для расчетов служили валовые химические составы горных пород.

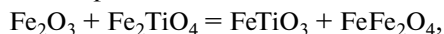
На рис. 13 показана изохимическая диаграмма, построенная для обр. 63 в системе $\text{MnO}-\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{K}_2\text{O}-\text{FeO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{O}_2$ (MnNCKFMASHTO). Кроме полей устойчивости минеральных парагенезисов, на диаграмму нанесены изоплеты содержаний октаэдрического алюминия в ортопироксене ($X_{\text{Al}}^{\text{Ml}} = \text{Si} + \text{Al} - 2$). При интерпретации этих данных следует учитывать, что при заданных содержании кислорода ($\text{O} = 243.5$ мол. %) и активности воды в системе ($a_{\text{H}_2\text{O}} = 0.2$) содержание Fe^{3+} в модельном Орх не превышает 0.02 к.ф. Как можно видеть, все области пиковых температур и давлений, рассчитанных с помощью Grt-Orx, Grt-Orx-Pl-Qz, Grt-Spl-Sil-Qz геотермобарометров, попадают в поле устойчивости Grt-Orx-Liq ($\pm \text{Rt}$, Ilm, Fsp) парагенезисов, причем в ту часть этого поля, которая характеризуется наибольшими значениями $X_{\text{Al}}^{\text{Ml}}$ (0.18–0.20 к.ф.). Именно такими содержаниями октаэдрического алюминия в позиции M1 обладает изученный природный ортопироксен. Область пересечения этих областей имеет координаты 9–11 кбар, 980–1010 °C.

P–T траектория метаморфизма, построенная с учетом данных минеральной термобарометрии и физико-химического моделирования, закручена по часовой стрелке и берет начало в поле устойчивости Grt-Sil-Orx или Grt-Sil ($+\text{Rt}$, Fsp) парагенезисов (об этом свидетельствуют включения Sil в гранате и показания GASP геобарометра). На проградной стадии она демонстрирует рост давления и температуры вплоть до пиковых значений, соответствующих полю устойчивости Grt-Orx парагенезиса, на ретроградной – декомпрессию и последующее охлаждение, в результате которых стабилизируется кордиерит и происходит переуравновешивание граната и ортопироксена, а также шпинели и кордиерита в отношении фемических компонентов. Помимо показаний Grt-Orx (LG88) геотермобарометра и Spl-Crd геотермометра, *P–T* условия на ретроградной стадии отражает состав граната, максимальное наблюдаемое содержание магния в котором (0.38) соответствует рассчитанному значению X_{Mg} при давлении 6 кбар и температуре 900 °C.

Ti-Mag-Ilm термо-оксибарометрия. Исключительно высокие температуры метаморфизма стали причиной появления в гранулитах оазиса Бангера закономерных сростков ильменита и титансодержащего магнетита с необычно высоким содержанием ульвошпинелевого минала (до Usp_{55-78}) (рис. 9, табл. 4). Как известно, во многих эндогенных породах подобные сростки образуются в результате распада высокотемпературного твердого раствора (Mag_{SS}), инициированного окислением ульвошпинелевого компонента этого раствора:



Продуктами распада в свою очередь выступают твердые растворы (Ilm + Hem) и (Mag + Usp), состав которых меняется в зависимости от температуры и парциального давления кислорода. Обменная реакция



описывающая эту зависимость, лежит в основе титаномагнетит-ильменитового термо-оксибарометра (Buddington, Lindsley, 1964; Spencer, Lindsley, 1981; Ghiorso, Sack, 1991; Andersen et al., 1993; Ghiorso, Evans, 2008; Sauerzapf et al., 2008). Оценки температуры и фугитивности кислорода, найденные с помощью Ti-Mag-Ilm термо-оксибарометра для гранулитов оазиса Бангера, приведены в табл. 10. Для расчетов использованы калибровочные уравнения, основанные на экспериментальных данных и моделях твердых растворов Ti-Mag_{SS} и Ilm_{SS} в системах Fe–Ti–O (Andersen, Lindsley, 1985; AS85) и Fe–Ti–Al–Mg–O (Sauerzapf et al., 2008; SL08). Температурные оценки, рассчитанные на базе обоих уравнений, широко варьируют. При использовании уравнения SL08 большинство из них изменяется в пределах от 625 до 1110 °C. В одном случае, для титансодержащего магнетита с максимальным содержанием ульвошпинелевого

Таблица 9. Температуры и давления, оцененные с помощью Grt–Opx и Grt–Opx–Pl–Qz геотермобарометров

Table 9. Temperatures and pressures calculated with the Grt–Opx and Grt–Opx–Pl–Qz geothermobarometers

Образец/ анализы	Grt		Opx		K_D	Pl	Grt–Opx	
	X_{Py}	X_{Grs}	X_{En}	X_{Al}^{Ml}		X_{An}	P_{ref} , кбар	T_{HG82} , °C
63/013-001-050	0.387	0.018	0.610	0.195	2.40	0.219	6–10	932–997
63/013-002-059	0.387	0.018	0.582	0.181	2.14	0.217	6–10	931–995
63/074-004-079	0.382	0.022	0.601	0.202	2.35	0.211	6–10	943–1010

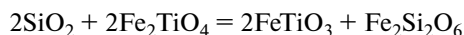
Образец/ анализы	Grt–Opx		Grt–Opx–Pl–Qz			RCLC	
	P_{ref} , кбар	T_{LG88} , °C	T_{ref} , °C	P_{PC85} , кбар	P_{M88} , кбар	P , кбар	T , °C
63/013-001-050	6–7	853–860	950–1050	9.2–10.2	10.0–11.2	9.8	1057
63/013-002-059	6–7	929–936	950–1050	9.0–9.5	9.5–10.6	9.3	1019
63/074-004-079	6–7	871–877	950–1050	10.2–11.3	10.7–11.9	11.7	1122

Примечание. Расчеты выполнены с помощью калибровочных уравнений HG82 (Harley, Green, 1982), LG88 (Lee, Ganguly, 1988), PC85 (Perkins, Chipera, 1985), M88 (Moehrer et al., 1988) и методом RCLC (Pattison et al., 2003) для заданных температур (T_{ref}) и давлений (P_{ref}). При расчетах по уравнениям PC85 и M88 использова-

на программа GPT (Reche, Martinez, 1996). $K_D = (Fe/Mg)^{Grt}/(Fe/Mg)^{Opx}$. $X_{Al}^{Ml} = Al/2$ при расчете формулы Opx на 4 катиона.

минала (U_{Sp71}), температура, рассчитанная с помощью этого уравнения, оказывается нереалистично высокой (1177 °C). При использовании уравнения AS85 большинство температурных оценок попадает в интервал 545–1085 °C. По сравнению с аналогичными оценками, найденными на базе уравнения SL08, они систематически занижены (в среднем на 30 градусов). В случаях, когда $X_{Usp} > 0.70$, температурные оценки, рассчитанные с помощью уравнения AS85, становятся слишком большими и теряют геологический смысл (табл. 10).

В дополнение к титаномагнетит-ильменитовому термо-оксидбарометру, для реконструкции условий метаморфизма гранулитов оазиса Бангера использовался кварц-ульвошпинель-ильменит-ортопироксеновый (QUILP) термо-оксидбарометр, в основе которого лежит реакция, описывающая равновесие сосуществующих Fe–Ti оксидов и ортопироксена



(Lindsley et al., 1990). Рассчитанные с его помощью температурные оценки хорошо согласуются с аналогичными оценками, найденными на базе уравнения AS85: в большинстве случаев расхождение между ними не превышает 12–14 градусов, максимальное расхождение составляет 50–55 градусов (табл. 10).

На рис. 14 показана зависимость между рассчитанными значениями температуры и фугитивности кислорода для изучаемых равновесий. На ту же диаграмму вынесены линии Ni–NiO (NNO) и магнетит-фаялитового (FMQ) окислительно-восстановительных буферов. Как можно видеть, точки на графике группируются вдоль линии NNO буфера, демонстрируя закономерное уменьшение fO_2 с падением температуры и буферирование окислительно-восстановительных условий в минеральной системе на ретроградной стадии метаморфизма.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты минеральной термобарометрии и физико-химического-моделирования свидетельствуют об экстремально высоких (>900 °C) пиковых температурах мине-

Таблица 10. Температуры и фугитивности кислорода, оцененные с помощью Ti-Mag-Ilm и QUILP термо-оксибарометров**Table 10.** Temperatures and oxygen fugacities calculated with the Ti-Mag-Ilm and QUILP thermo-oxymeters

Обра- зец	Анализы	X_{Usp}	X_{Ilm}	AS85		SL08			QUILP	
				$T, ^\circ C$	$\log_{10}fO_2$	$T, ^\circ C$	$\log_{10}fO_2$	ΔNNO	$T, ^\circ C$	$\log_{10}fO_2$
63	Сросток 1									
	1-4, 1-2	0.668	0.899	1085	-9.8	1108	-8.8	-0.22	1090	-9.6
	1-5, 1-7	0.555	0.903	945	-11.7	956	-10.8	-0.13	948	-11.5
	Сросток 2									
	2-1, 2-4	0.783	0.754	1730	-3.5	—	—	—	—	—
	2-5, 2-3	0.712	0.878	1245	-7.8	1177	-8.1	-0.42	1231	-7.8
	Сросток 3									
	3-8, 3-7	0.412	0.916	810	-14.2	846	-12.5	-0.12	822	-13.7
	3-9, 3-7	0.446	0.916	830	-13.2	880	-12.0	0.03	840	-13.4
	Сросток 4									
	4-5, 4-1	0.423	0.889	875	-12.5	905	-11.1	0.47	879	-12.2
	4-2, 4-3	0.387	0.881	870	-12.4	877	-11.6	0.50	869	-12.2
	Сросток 5									
	5-20, 5-21	0.391	0.761	960	-10.3	965	-9.6	0.99	980	-9.8
	Сросток 6									
	6-23*, 6-24	0.448	0.963	670	-19.3	750	-15.8	-1.10	727	-16.9
	4-25, 6-24	0.310	0.963	645	-19.8	668	-16.9	-0.15	685	-17.7
	Сросток 7									
7-66, 7-67	0.334	0.939	740	-16.1	738	-14.9	0.01	734	-16.0	
7-69, 7-67	0.270	0.939	720	-16.6	695	-15.5	0.52	711	-16.4	
7-70*, 7-67	0.444	0.939	770	-15.7	807	-13.9	-0.45	777	-15.2	
Сросток 8										
8-92, 8-91	0.290	0.967	580	-22.8	627	-18.1	-0.20	628	-20.1	
8-94*, 8-95*	0.419	0.919	805	-14.4	815	-13.4	-0.18	819	-13.8	
67	019, 018	0.017	0.935	575	-18.8	—	—	—	—	—
	050, 049	0.023	0.960	545	-21.6	—	—	—	—	—

Примечание. AS85, SL08 – калибровочные уравнения Ti-Mag-Ilm термо-оксибарометра по (Andersen, Lindsley, 1985) и (Sauerzapf et al., 2008) соответственно. Расчеты по уравнению AS85 выполнены с помощью программы ILMAT (Lepage, 2003). Расчеты по уравнению SL08 выполнены для 8 кбар. Расчеты на основе Qz-Usp-Ilm-Orx (QUILP) термо-оксибарометра выполнены с помощью программы QUILF (Andersen et al., 1993) для 8 кбар. ΔNNO – значения фугитивности кислорода относительно Ni–NiO буфера. * – анализы, полученные растровым методом.

ральных равновесий в изученных породах. Сказанное позволяет отнести гранулиты оазиса Бангера к проявлениям УНТ метаморфизма.

Парагенезисами, появление которых в метapelитах ограничено подобными температурными условиями, выступают сапфирин-кварцевый, ортопироксен-силлиманитовый, шпинель-кварцевый, а также некоторые осумилитсодержащие ассоциации (Harley, 2008; Kelsey, 2008). Индикаторная роль шпинель-кварцевого парагенезиса в этом случае ограничена случаями пород, содержащих Fe–Mg алюмошпинели с пониженным содержанием примесей (Zn, Fe³⁺, Cr, V). Примерами могут служить сапфирин-содержащие гранулиты комплекса Падеру, южная Индия (X_{Spl} 0.31–0.62, ZnO < 3 мас. %, Cr₂O₃ < 2 мас. %, T_{max} 900 °C; Lal et al., 1987), Mg-Al гранулиты юго-восточной Индии (X_{Spl} 0.43–0.50, ZnO < 3 мас. %, T_{max} 950 °C; Dasgupta et al., 1995), сходные по составу породы восточной Бразилии (X_{Spl} 0.19–0.23, ZnO < 2.8 мас. %, T_{max} > 1000 °C; Barbosa et al.,

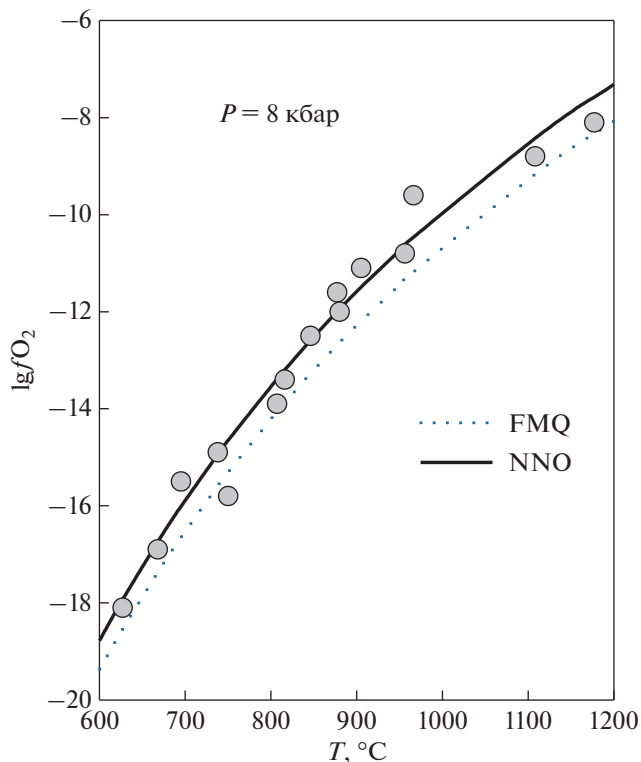


Рис. 14. Зависимость между фугитивностью кислорода и температурой равновесия титаносодержащий магнетит – ильменит, оцененных с помощью калибровочного уравнения Ti-Mag-Ilm термо-оксибарометра (Sauerzapf et al., 2008) для обр. 63. FMQ, NNO – линии фаялит-магнетит-кварцевого и Ni-NiO окислительно-восстановительных буферов соответственно.

Fig. 14. Plot of oxygen fugacities and titaniferous magnetite – ilmenite temperatures estimated for sample 63 using the thermo-oxybarometer of Sauerzapf and others (2008).

2006), сапфириносодержащие гранулиты Уганды (X_{Spl} 0.48–0.61, $\text{ZnO} < 0.5$ мас. %, $\text{Cr}_2\text{O}_3 < 1$ мас. %, T_{max} 1000 °C; Sadinford et al., 1987).

Другие примеры демонстрируют присутствие в метapelитовых породах шпинели с повышенными содержаниями цинка и хрома (хондалиты южной Индии: X_{Spl} 0.15–0.31, ZnO 5–10 мас. %, Cr_2O_3 до 5 мас. %, $T_{\text{max}} > 950$ °C; Morimoto et al., 2004; сапфириносодержащие гранулиты комплекса Нейпир, Восточная Антарктида: X_{Spl} 0.45–0.52, $\text{ZnO} < 1$ мас. %, Cr_2O_3 до 11 мас. %, T_{max} 1000 °C; Ellis et al., 1980; осумилитсодержащие гранулиты комплекса Лютцов-Хольм, Восточная Антарктида: X_{Spl} 0.45–0.54, ZnO 15–21.5 мас. %, $T_{\text{max}} > 1000$ °C; Kawasaki et al., 2011; сапфириносодержащие гранулиты Алжира: X_{Spl} 0.23–0.56, ZnO до 2.5 мас. %, Cr_2O_3 2.5–15 мас. %, T_{max} 1050 °C; Ouzegane, Boumazza, 1996; гранулиты южного Мадагаскара: X_{Spl} 0.20–0.45, ZnO до 13 мас. %, T_{max} 880 °C; Markl et al., 2000; гранулиты Северо-Китайского кратона: X_{Spl} 0.33–0.42, ZnO до 7.5 мас. %, Cr_2O_3 до 2.5 мас. %, T_{max} 950 °C; Zhang et al., 2012). В этих случаях на сверхвысокую температуру минеральных равновесий указывают данные минеральной геотермобарометрии.

В гранулитах оазиса Бангера содержание Cr_2O_3 в зернах Fe–Mg–Zn алюмошпинелей (X_{Spl} 0.17–0.52) из матрикса и включений в гранате не превышает 3.4 мас. %, при этом в большинстве анализов оно составляет десятые доли процента. Распределение цинка подчиняется следующим закономерностям: (1) часть изученных образцов гранулитов содержит Fe–Mg алюмошпинели, обедненные этим элементом ($\text{ZnO} < 3$ мас. %), другая часть – цинксодержащие алюмошпинели (ZnO 7–20 мас. %), относящиеся к промежуточным членам ряда герцинит–ганит, (2) алюмошпинели из включений в гранате всегда характеризуются пониженным содержанием цинка (рис. 12), (3) наиболее высокоцинкистые шпинели встречаются в сростках с корундом и магнетитом. Отмеченные особенности состава и микроструктурная позиция свидетельствуют о наличии двух генераций алюмошпинелей: (1) более ранней высокомагнезиальной (Sp I) с низким содержанием ZnO, образующей включения в гранате, (2) более поздней умеренно- и низкомагнезиальной (Sp II), как с пониженным, так и с повышенным содержанием цинка, рассеянной в матриксе. Первая генерация образует микропарагенезис с кварцем и силлиманитом (рис. 4, ж, з), вторая – находится в сростании с гранатом, силлиманитом, кордиеритом и другими минералами. Отмечены случаи совместных границ зерен кварца и алюмошпинелей 2-й генерации, в том числе обедненной цинком (рис. 6, а, б). По данным Spl–Crd геотермометрии, пиковая температура кристаллизации Sp II могла достигать 1000 и более °C.

В основе одного из главных геотермобарометров, позволяющих оценивать пиковые условия гранулитового метаморфизма, лежит температурная зависимость содержания Al_2O_3 в ортопироксене из метапелитовых пород. По этой причине многими исследователями состав Орх, ассоциирующего с Grt и Sil, рассматривается как индикатор проявлений УНТ метаморфизма (Harley, 2008). Иллюстрацией этого вывода служит состав Орх из метапелитов, образовавшихся при сверхвысоких температурах: Grt–Орх–Sil гнейсов серии Рауэр, Восточная Антарктида (Al_2O_3 7.5–10.6 мас. %, T_{max} 1050 °C; Harley, 1998), хондалитов южной Индии (Al_2O_3 5.9–8.2 мас. %, T_{max} 920 °C; Nandakumar, Harley, 2000; Al_2O_3 5–9.5 мас. %, T_{max} 1040 °C; Ishii et al., 2006), Grt–Орх гранулитов Намибии (Al_2O_3 8–11 мас. %, T_{max} 970 °C; Brandt et al., 2003), Орх–Sil гранулитов Ангара-Канского блока, Сибирский кратон (Al_2O_3 7.5–8 мас. %, T_{max} 1000 °C; Sukhokov et al., 2021).

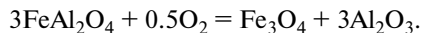
Примером гранулитов оазиса Бангера, содержащих Орх–Sil–Grt парагенезис, служит обр. 63. Силлиманит здесь встречается в виде включений в гранате, ортопироксен – в виде реликтовых зерен, замещаемых кварц-биотитовыми симплектитами. Содержание Al_2O_3 в ортопироксене (7–9 мас. %) превышает нижний предел концентрации алюминия в Орх из УНТ-гранулитов. Согласно данным Grt–Орх термобарометрии, пиковая температура его кристаллизации могла достигать 1010 °C (при давлении 10 кбар).

Еще одной интригующей особенностью минерального состава изученных пород является наличие в обр. 63 субпараллельных сростков ильменита с ульвошпинелью. В гранулитах регулярно наблюдаются подобные сростания, образовавшиеся в результате распада высокотемпературного раствора Ti–Mag_{SS} с предельным содержанием Usp минала в титансодержащем магнетите 50–55 мол. %. Примерами служат метаморфизованные габбро и анортозиты Адирондака, Новая Англия (X_{Usp} 0.16–0.45; Bohlen, Essene, 1977), гранулиты Новой Зеландии (X_{Usp} 0.17–0.52; Oliver, 1978), метаморфизованные граниты северо-западной Шотландии (X_{Usp} 0.32–0.44; Rollinson, 1980), гранулиты юго-восточной Норвегии (X_{Usp} 0.13–0.47; Harlov, 2000). Температуры, при которых были уравновешены ильменит и титансодержащий ильменит, в этих породах не превышают 900 °C (а часто снижаются до 600–800 °C). (Исключение составляют гранулиты Новой Зеландии, для которых рассчитанная температура равновесия Ti–Mag–Ilm составила ~1000 °C.)

В обр. 63 зафиксированы “пламеневидные” выделения титансодержащего магнетита и ульвошпинели, находящиеся в закономерных сростаниях с ильменитом, корундом и игольчатым рутилом (рис 9). Примерно в половине химических анализов этих выделений содержание ульвошпинелевого минала превышает 50 мол. %, достигая максимальных значений 67–78 мол. % (табл. 4). Рассчитанные температуры равновесия Ti–Mag–Pm для этих анализов колеблются в пределах 950–1250 °С. В случае самого высокого содержания титана ($X_{U_{sp}}$ 0.78) показания геотермометров “зашкаливают”.

Кроме сростков ильменита с титансодержащим магнетитом и ульвошпинелью, в гранулитах оазиса Бангера встречаются субпараллельные сростки ильменита и магнетита, не содержащего титана. Их образование очевидно связано с полным переуравновешиванием составов Fe–Ti оксидов, возникших при распаде твердого раствора Ti–Mag_{SS}, на ретроградной стадии. В обр. 63 такое переуравновешивание было частичным: наряду с ульвошпинелью здесь наблюдаются фрагменты выделений титансодержащего магнетита с пониженным содержанием ульвошпинелевого минала (39–45 мол. %). Синхронно с титансодержащим магнетитом изменяется состав ильменита (содержание гематитового минала в нем уменьшается от 25 до 3 мол. %). На графике T – fO_2 точки составов сосуществующих минералов ложатся на линию NNO буфера (рис. 14). Это свидетельствует о том, что частичное переуравновешивание составов Fe–Ti оксидов происходило при стабильных окислительно-восстановительных условиях вплоть до температуры ~600 °С. Сохранение на этом фоне неизменными выделений высокотемпературной реликтовой ульвошпинели можно объяснить кинетическими причинами: низким содержанием водного флюида, способствовавшего протеканию диффузионных и окислительных процессов, а также относительно быстрым охлаждением породы в начале ретроградной стадии, вплоть до температуры закрытия системы.

Третьей фазой, входящей в состав закономерных ильменит-магнетитовых сростков, выступает корунд, образующий ламели в ильмените и обособленные выделения с включениями мелких зерен магнетита (рис. 4, *д*; рис. 6, 7). Надо отметить, что разнообразные по морфологии сростки корунда с Fe–Ti оксидами в гранулитах описывались и ранее (Moore, 1971; Sengupta et al., 1999; Bose et al., 2009). Это касается в том числе ламелей корунда в ильмените, происхождение которых исследователи связывают с повышенной растворимостью Al_2O_3 в ильмените при сверхвысоких температурах (Sengupta et al., 1999). С учетом ограниченной растворимости Fe_2O_3 в корунде и неограниченной смесимости в системе Fe_3O_4 – $FeAl_2O_4$ в температурной области, расположенной выше магнетит–герцинитового сольвуса (860 °С) (Turnock, Eugster, 1962), одним из возможных механизмов образования магнетит-корундовых агрегатов могла служить реакция окисления герцинита



О возможности протекания этой реакции в изучаемых породах свидетельствуют в том числе микроструктурные данные (рис. 3, *з*).

Кроме вышеописанных, в гранулитах оазиса Бангера встречены еще два вида закономерных (кристаллографически ориентированных) сростаний, представленных пластинчатыми вростками ганита в ильмените и рутиле (рис. 5) и ламелями рутила в ильмените (рис. 9, *в*, *г*; рис. 10, *в*, *г*). Особый интерес представляет последний вид сростков. В свете недавних исследований акцессорных Fe–Ti оксидов из гранулитов УНТ-проявлений их образование можно связывать с распадом армалколита (Fe, Mg)Ti₂O₅. Будучи открыт как “лунный” минерал (Anderson et al., 1970), армалколит впоследствии был обнаружен в разнообразных земных породах, включая гранулиты (Hayob, Essene, 1995; Miyake, Hokada, 2013). По экспериментальным данным (Lindsley et al., 1974), при давлении ~1 бар “чистый” железистый армалколит устойчив при $T > 1100$ °С. Добавление примесей Al, Cr, Ti расширяет поле устойчивости Fe–Ti оксида в сторону

более низких температур (Kesson, Lindsley, 1975), повышение давления, напротив, способствует стабилизации армалколита при более высокой температуре (Friel et al., 1977).

Рассматривается возможность образования закономерных рутил-ильменитовых сростков в результате реакции



протекавшей на ретроградном этапе эволюции гранулитов. По данным Т. Кавасаки и др. (Kawasaki et al., 2013), описавших закономерные ильменит-рутиловые сростания и детально изучивших предполагаемые *Ilm-Rt* псевдоморфозы по армалколиту из гранулитов комплекса Лютцов–Хольм, Восточная Антарктида, подобная реакция могла иметь место в интервале температур 970–1050 °С при давлении 9–11 кбар. Одним из факторов равновесия выступал состав примесей в армалколите. В случае оазиса Бангера, этими примесями, возможно, являлись окисное железо (входящее в состав ильменита), Nb, V (характерные примеси “эксклюзионного” рутила) и Zn (входящий в состав ламелей ганита в ильмените и рутиле). К сожалению, количественно оценить влияние этого фактора нельзя из-за отсутствия экспериментальных данных.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены особенности состава и взаимоотношений Fe–Mg–Al–Ti–Zn оксидов (минералов надгруппы шпинели, ильменита, рутила) и силикатов (граната, силлиманита, ортопироксена, кордиерита) из метапелитовых гранулитов оазиса Бангера. В результате проведенных исследований получены следующие свидетельства метаморфизма сверхвысоких температур:

(1) наличие в гранулитах индикаторного парагенезиса Fe–Mg–Zn алюмошпинелей ($X_{\text{Spl}} 0.17–0.52$, $\text{ZnO} < 3$ мас. %) и кварца,

(2) показания *Spl-Crd* геотермометра ($T_{\text{max}} 995–1065$ °С),

(3) высокое содержание Al_2O_3 в ортопироксене (до 7–9 мас. %), температура кристаллизации которого, согласно показаниям *Grt-Orx* геотермобарометра (Harley, Green, 1982), могла достигать 930–1010 °С (при давлениях 6–10 кбар),

(4) присутствие в гранулитах закономерных сростков ильменита и титансодержащего магнетита с необычно высоким содержанием Usr минала (до 55–78 мол. %), образовавшихся в результате распада твердого раствора *Ti-Mag_{SS}* при температуре, возможно превышавшей 1100 °С,

(5) присутствие закономерных сростков ильменита и рутила, предположительно возникших в результате распада высокотемпературной (>900 °С) Fe–Ti фазы – армалколита.

P–T траектория метаморфизма, построенная с учетом данных минеральной термобарометрии и физико-химического моделирования, закручена по часовой стрелке и демонстрирует: на проградной стадии – синхронный рост температуры и давления до пиковых значений ($T > 1000$ °С, $P \sim 10$ кбар), на ретроградной стадии – изотермическую декомпрессию до 6–7 кбар и последующее изобарическое охлаждение.

Авторы благодарят О.Л. Галанкину и Е.А. Васильева за помощь при проведении аналитических исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Булах А.Г., Золотарев А.А., Кривовичев В.Г. Структура, изоморфизм, формулы, классификация минералов. СПб: Изд-во Санкт-Петербургского государственного университета, 2014. 133 с.

Равич М.Г., Климов Л.В., Соловьев Д.С. Докембрий Восточной Антарктиды. М.: Недра, 1965. 470 с.

Fe–Mg–Al–Ti–Zn Oxide Assemblage in Granulites of the Bungler Hills, East Antarctica: Evidence of Ultrahigh-Temperature Metamorphism**I. A. Abdrakhmanov^{a, *}, Yu. L. Gulbin^{a, **}, and I. M. Gembitskaya^a**^a*Saint Petersburg Mining University, Saint Petersburg, Russia*^{*}*e-mail: ilnur_01_95@mail.ru*^{**}*e-mail: ygulbin@yandex.ru*

Composition and relations between oxides (minerals of the spinel supergroup, corundum, ilmenite, rutile) and silicates (garnet, sillimanite, orthopyroxene, cordierite) from metapelitic granulites of the Bungler Hills are studied. It is shown that aluminous spinels (X_{Mg} 0.17–0.52) from the matrix and inclusions in garnet are poor in chromium and divided into two groups by Zn contents: one which is depleted in this element ($ZnO < 3$ wt %) and zinc-bearing spinel (ZnO 7–20 wt %) which is assigned to intermediate members of the hercynite–gahnite series. Intergrowths of aluminous spinels (including Zn-deficient ones) and quartz are observed. Besides individuals in the matrix, aluminous spinels form plate-like inclusions of zinc-bearing hercynite and gahnite with up to 30 wt % ZnO in ilmenite and rutile. Aluminous spinel grains are associated with subparallel corundum-magnetite-ilmenite intergrowths derived from the high-temperature solid solution (Ti–Mg_{SS}) as well as ilmenite with lamellae of rutile possibly produced as a result of breakdown of the high-temperature Fe–Ti phase (armalcolite). The most intriguing feature of the studied granulites is flame-like exsolutions of titaniferous magnetite and ulvöspinel (X_{Usp} 0.55–0.78) occurred in intergrowth with ilmenite, corundum, and needle-like rutile. The calculated temperatures of the Usp–Ilm equilibrium vary between 950 and 1250 °C. Ulvöspinel coexists with garnet and orthopyroxene containing 7 to 9 wt % Al₂O₃. Temperatures estimated using Grt–Opx thermobarometry are in range of 930–1010 °C. The clockwise *P–T* path defined by mineral thermobarometry and isochemical phase diagram modeling shows an increase in temperature and pressure up to peak values of $T > 1000$ °C, $P \sim 10$ kbar, followed by isothermal decompression to 6–7 kbar, and then isobaric cooling.

Keywords: granulite, UHT metamorphism, Fe–Mg–Zn aluminous spinels, magnetite, corundum-ulvöspinel-ilmenite intergrowths, orthopyroxene, mineral thermobarometry, Bungler Hills, East Antarctica

REFERENCES

- Anderson A.T., Bunch T.E., Cameron E.N., Haggerty S.E., Boyd F.R., Finger L.W., James O.B., Keil K., Prinz M., Ramdohr P., El Goresy A. Armalcolite: A new mineral from the Apollo 11 samples. In: *Proc. Apollo 11 Lunar Sci. Conf.* Ed. Levinson A.A. New York: Pergamon, **1970**. P. 55–63.
- Andersen D.J., Lindsley D.H. New (and final!) models for the Ti-magnetite/ilmenite geothermometer and oxygen barometer. *Abstract AGU 1985 Spring Meeting Eos Transactions*. American Geophysical Union, **1985**. Vol. 66(18). P. 416.
- Andersen D.J., Lindsley D.H., Davidson P.M. QUILF: A Pascal program to assess equilibria among Fe–Mg–Mn–Ti oxides, pyroxenes, olivine and quartz. *Comput. Geosci.* **1993**. Vol. 19. P. 1333–1350.
- Baldwin J.A., Powell R., Brown M., Moraes R., Fuck R.A. Modelling of mineral equilibria in ultrahigh-temperature metamorphic rocks from the Anápolis-Itaúçu Complex, central Brazil. *J. Metamorph. Geol.* **2005**. Vol. 23. P. 511–523.
- Barbosa J., Nicollet C., Leite C., Kienast J.-R., Fuck R.A., Macedo E.P. Hercynite–quartz-bearing granulites from Brejões Dome area, Jequié Block, Bahia, Brazil: Influence of charnockite intrusion on granulite facies metamorphism. *Lithos.* **2006**. Vol. 92. P. 537–556.
- Bohlen S.R., Essene E.J. Feldspar and oxide thermometry of granulites in the Adirondack Highlands. *Contrib. Miner. Petrol.* **1977**. Vol. 62. P. 153–169.
- Bose S., Das K., Ohnishi I., Torimoto J., Karmakar S., Shinoda K., Dasgupta S. Characterization of oxide assemblages of a suite of granulites from Eastern Ghats Belt, India: Implication to the evolution of C–O–H–F fluids during retrogression. *Lithos.* **2009**. Vol. 113. P. 483–497.
- Bowles J.F.W., Howie R.A., Vaughan D.J., Zussman J. Rock-forming minerals. Non-silicates: oxides, hydroxides and sulphides. Vol. 5A. Second Edition. London: The Geological Society, **2011**. 920 p.
- Brandt S., Klemm R., Okrusch M. Ultrahigh-temperature metamorphism and multistage evolution of garnet–orthopyroxene granulites from the Proterozoic Epupa Complex, NW Namibia. *J. Petrol.* **2003**. Vol. 44. P. 1121–1144.

Bulakh A.G., Zolotarev A.A., Krivovichev V.G. Structures, isomorphism, formulae, classification of minerals. Saint Petersburg: Saint Petersburg University Press, **2014**. 133 p. (*in Russian*).

Buddington A.F., Lindsley D.H. Iron-titanium oxide minerals and synthetic equivalents. *J. Petrol.* **1964**. Vol. 5. P. 310–357.

Clark C., Fitzsimons I.C.W., Healy D., Harley S.L. How does the continental crust get really hot? *Elements*. **2011**. Vol. 7. P. 235–240.

Dasgupta S., Sengupta P., Ehl J., Raith, M., Bardhan S. Reaction textures in a suite of spinel granulites from the Eastern Ghats Belt, India: evidence for polymetamorphism, a partial petrogenetic grid in the system KFMASH and the roles of ZnO and Fe₂O₃. *J. Petrol.* **1995**. Vol. 36. P. 435–461.

De Capitani C., Petrakakis K. The computation of equilibrium assemblage diagrams with Theriak / Domino software. *Amer. Miner.* **2010**. Vol. 95. P. 1006–1016.

Duchesne J.-C. Microtextures of Fe-Ti oxide minerals in the South-Rogaland anorthositic complex (Norway). *Annales de la Societe Geologique de Belgique*. **1970**. Vol. 93. P. 527–544.

Ellis D.J., Sheraton J.W., England R.N., Dallwitz W.B. Osumilite-sapphirine-quartz granulites from Enderby Land, Antarctica – mineral assemblages and reactions. *Contrib. Miner. Petrol.* **1980**. Vol. 72. P. 353–367.

Friel J.J., Harker R.I., Ulmer G.C. Armalcolite stability as a function of pressure and oxygen fugacity. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **1977**. Vol. 41. P. 403–410.

Ghiorso M.S., Sack R.O. Fe–Ti oxide geothermometry: thermodynamic formulation and the estimation of intensive variables in silicic magmas. *Contrib. Miner. Petrol.* **1991**. Vol. 108. P. 485–510.

Ghiorso M.S., Evans B.W. Thermodynamics of rhombohedral oxide solid solutions and a revision of the Fe–Ti two-oxide geothermometer and oxygen-barometer. *Amer. J. Sci.* **2008**. Vol. 308. P. 957–1039.

Haggerty S.E. Oxide textures, a mini-atlas. *Rev. Miner. Geochem.* **1991**. Vol. 25. P. 129–219.

Harley S.L. Ultrahigh temperature granulite metamorphism (1050 °C, 12 kbar) and decompression in garnet (Mg 70)-orthopyroxene-sillimanite gneisses from the Rauer Group, East Antarctica. *J. Metamorph. Geol.* **1998**. Vol. 16. P. 541–562.

Harley S.L. Extending our understanding of ultrahigh temperature crustal metamorphism. *J. Miner. Petrol. Sci.* **2004**. Vol. 99. P. 140–158.

Harley S.L. Refining the P–T records of UHT crustal metamorphism. *J. Metamorph. Geol.* **2008**. Vol. 26. P. 125–154.

Harley S.L., Green D.H. Garnet–orthopyroxene barometry for granulites and peridotites. *Nature*. **1982**. Vol. 300. P. 697–701.

Harley S.L., Motoyoshi Y. Al zoning in orthopyroxene in a sapphirine quartzite: evidence for >1120 °C UHT metamorphism in the Napier Complex, Antarctica, and implications for the entropy of sapphirine. *Contrib. Miner. Petrol.* **2000**. Vol. 138. P. 293–307.

Harlov D.E. Titaniferous magnetite–ilmenite thermometry and titaniferous magnetite–ilmenite–orthopyroxene–quartz oxygen barometry in granulite facies gneisses, Bamble Sector, SE Norway: implications for the role of high-grade CO₂-rich fluids during granulite genesis. *Contrib. Miner. Petrol.* **2000**. Vol. 139. P. 180–197.

Hayob J.L., Essene E.J. Armalcolite in crustal paragneiss xenoliths, central Mexico. *Amer. Miner.* **1995**. Vol. 80. P. 810–822.

Hensen B.J. Theoretical phase relations involving cordierite and garnet revisited: the influence of oxygen fugacity on the stability of sapphirine and spinel in the system Mg–Fe–Al–Si–O. *Contrib. Miner. Petrol.* **1986**. Vol. 92. P. 362–367.

Holdaway M.J. Recalibration of the GASP geobarometer in light of recent garnet and plagioclase activity models and versions of the garnet–biotite geothermometer. *Amer. Miner.* **2001**. Vol. 86. P. 1117–1129.

Holland T.J.B., Powell R. An internally consistent thermodynamic dataset for phases of petrological interest. *J. Metamorph. Geol.* **1998**. Vol. 16. P. 309–344.

Ishii S., Tsunogae T., Santosh M. Ultrahigh-temperature metamorphism in the Achankovil Zone: implications for the correlation of crustal blocks in southern India. *Gondwana Res.* **2006**. Vol. 10. P. 99–114.

Kawasaki T., Nakano N., Osanai Y. Osumilite and a spinel + quartz association in garnet–sillimanite gneiss from Rundvågshetta, Lützow-Holm Complex, East Antarctica. *Gondwana Res.* **2011**. Vol. 19. P. 430–445.

Kawasaki T., Adachi T., Nakano N., Osanai Y. Possible armalcolite pseudomorph-bearing garnet–sillimanite gneiss from Skallevikshalsen, Lützow-Holm Complex, East Antarctica: Implications for ultrahigh-temperature metamorphism. In: *Antarctica and Supercontinent Evolution*. Harley S.L., Fitzsimons I.C.W., Zhao Y. (Eds.). *Geol. Soc. London Spec. Publ.* **2013**. Vol. 383. P. 135–167.

Kelsey D.E. On ultrahigh-temperature crustal metamorphism. *Gondwana Res.* **2008**. Vol. 13. P. 1–29.

Kelsey D.E., Hand M. On ultrahigh temperature crustal metamorphism: Phase equilibria, trace element thermometry, bulk composition, heat sources, timescales and tectonic settings. *Geoscience Frontiers*. **2015**. Vol. 6. P. 311–356.

Kelsey D.E., White R.W., Holland T.J.B., Powell R. Calculated phase equilibria in K₂O–FeO–MgO–Al₂O₃–SiO₂–H₂O for sapphirine–quartz-bearing mineral assemblages. *J. Metamorph. Geol.* **2004**. Vol. 22. P. 559–578.

- Kesson S.E., Lindsley D.H. The effects of Al^{3+} , Cr^{3+} , and Ti^{3+} on the stability of armalcolite. In: *Proc. 6th Lunar Sci. Conf.* **1975**. Vol. 1. P. 911–920.
- Kretz R. Symbols for rock-forming minerals. *Amer. Miner.* **1983**. Vol. 68. P. 277–279.
- Lal R.K., Ackermund D., Upadhyay H. P–T–X relationships deduced from corona textures in sapphirine–spinel–quartz assemblages from Paderu, southern India. *J. Petrol.* **1987**. Vol. 28. P. 1139–1168.
- Lee H.Y., Ganguly J. Equilibrium compositions of coexisting garnet and orthopyroxene: experimental determinations in the system FeO – MgO – Al_2O_3 – SiO_2 , and applications. *J. Petrol.* **1988**. Vol. 29. P. 93–113.
- Lepage L.D. ILMAT: an Excel worksheet for ilmenite magnetite geothermometry and geobarometry. *Comput. Geosci.* **2003**. Vol. 29. P. 673–678.
- Lindsley D.H., Frost B.R., Andersen D.J., Davidson P.M. Fe–Ti oxide–silicate equilibria: assemblages with orthopyroxene. In: *Fluid mineral interactions: A tribute to H.P. Eugster: The Geochemical Society, Spec. Publ.* **1990**. Vol. 2. P. 103–119.
- Lindsley D.H., Kesson S.E., Hartzman M.J., Cushman M.K. The stability of armalcolite: experimental studies in the system MgO – Fe – Ti – O . *Geochim. Cosmochim. Acta.* **1974**. Vol. 1. P. 521–534.
- Markl G., Bäuerle J., Grujic D. Metamorphic evolution of Pan-African granulite facies metapelites from Southern Madagascar. *Precambrian Res.* **2000**. Vol. 102. P. 47–68.
- Moecher D.P., Essene E.J., Anovitz L.M. Calculation and application of clinopyroxene–garnet–plagioclase–quartz geobarometers. *Contrib. Miner. Petrol.* **1988**. Vol. 100. P. 92–106.
- Moore A.C. Corundum–ilmenite and corundum–spinel associations in granulite facies rocks from central Australia. *J. Geol. Soc. Aust.* **1971**. Vol. 17. P. 227–229.
- Morimoto T., Santosh M., Tsunogae T., Yoshimura Y. Spinel + quartz association from the Kerala khondalites, southern India: evidence for ultrahigh-temperature metamorphism. *J. Miner. Petrol. Sci.* **2004**. Spec. Issue. Vol. 99. P. 257–278.
- Miyake A., Hokada T. First find of ferropseudobrookite in quartz from Napier Complex, East Antarctica. *Europ. J. Miner.* **2013**. Vol. 25. P. 33–38.
- Nandakumar V., Harley S.L. A reappraisal of the pressure–temperature path of granulites from the Kerala Khondalite Belt, Southern India. *J. Geol.* **2000**. Vol. 108. P. 687–703.
- Nichols G.T., Berry R.F., Green D.H. Internally consistent gahnitic spinel–cordierite–garnet equilibria in the FMASHZn system: geothermobarometry and applications. *Contrib. Miner. Petrol.* **1992**. Vol. 111. P. 362–377.
- Oliver G.J.H. Ilmenite–magnetite geothermometry and oxygen barometry in granulite and amphibolite facies gneisses from Doubtful Sound, Fiordland, New Zealand. *Lithos.* **1978**. Vol. 11. P. 147–153.
- Ouzegane K., Boumazza S. An example of ultrahigh-temperature metamorphism: orthopyroxene–sillimanite–garnet, sapphirine–quartz and spinel–quartz parageneses in Al–Mg granulites from In Hihau, In Ouzal, Hoggar. *J. Metamorph. Geol.* **1996**. Vol. 14. P. 693–708.
- Ouzegane K., Guiraud M., Kienast J.R. Prograde and retrograde evolution in high-temperature corundum granulites (FMAS and KFMASH systems) from In Ouzal terrane (NW Hoggar, Algeria). *J. Petrol.* **2003**. Vol. 44. P. 517–545.
- Pattison D.R.M., Chacko T., Farquhar J., McFarlane C.R.M. Temperatures of granulite-facies metamorphism: constraints from experimental phase equilibria and thermobarometry corrected for retrograde exchange. *J. Petrol.* **2003**. Vol. 44. P. 867–900.
- Perkins D., Chipera S.J. Garnet–orthopyroxene–plagioclase–quartz barometry: refinement and application to the English River subprovince and the Minnesota River valley. *Contr. Miner. Petrol.* **1985**. Vol. 89. P. 69–80.
- Powell R., Sandiford M. Sapphirine and spinel phase relationships in the system FeO – MgO – Al_2O_3 – SiO_2 – TiO_2 – O_2 in the presence of quartz and hypersthene. *Contrib. Miner. Petrol.* **1988**. Vol. 98. P. 64–71.
- Ravich M.G., Klimov L.V., Solov'ev D.S. The Pre-Cambrian of East Antarctica. Jerusalem: Israel Program for Scientific Translations, **1968**.
- Reche J., Martinez F.J. GPT: An excel spreadsheet for thermobarometric calculations in metapelitic rocks. *Comput. Geosci.* **1996**. Vol. 22. P. 775–784.
- Rollinson H.R. Iron–titanium oxides as an indicator of the role of the fluid phase during the cooling of granites metamorphosed to granulite grade. *Miner. Mag.* **1980**. Vol. 43. P. 623–631.
- Sandiford M., Neall F.B., Powell R. Metamorphic evolution of aluminous granulites from Labwor Hills, Uganda. *Contrib. Miner. Petrol.* **1987**. Vol. 95. P. 217–225.
- Sauerzapf U., Lattard D., Burchard M., Engelmann R. The titanomagnetite–ilmenite equilibrium: New experimental data and thermo-oxobarometric application to the crystallization of basic to intermediate rocks. *J. Petrol.* **2008**. Vol. 49. P. 1161–1185.
- Sengupta P., Sen J., Dasgupta S., Raith M.M., Bhui U.K., Ehl J. Ultrahigh temperature metamorphism of meta-pelitic granulites from Kondapalle, Eastern Ghats Belt: implications for the Indo-Antarctic correlation. *J. Petrol.* **1999**. Vol. 40. P. 1065–1087.
- Sheraton J.W., Black L.P., Tindle A.G. Petrogenesis of plutonic rocks in a Proterozoic granulite-facies terrane – the Bunge Hills, East Antarctica. *Chem. Geol.* **1992**. Vol. 97. P. 163–198.

- Sheraton J.W., Tingey R.J., Oliver R.L., Black L.P.* Geology of the Bunger Hills-Denman Glacier region, East Antarctica. *AGSO Bull.* **1995**. N 244. 136 p.
- Shimizu H., Tsunogae T., Santosh M.* Spinel + quartz assemblage in granulites from the Achankovil Shear Zone, southern India: for ultrahigh-temperature metamorphism. *J. Asian Earth Sci.* **2009**. Vol. 36. P. 209–222.
- Spencer K.J., Lindsley D.H.* A solution model for coexisting iron-titanium oxides. *Amer Miner.* **1981**. Vol. 66. P. 1189–1201.
- Stüve K., Powell R.* Metamorphic evolution of the Bunger Hills, East Antarctica: evidence for substantial post-metamorphic peak compression with minimal cooling in a Proterozoic orogenic event. *J. Metamorph. Geol.* **1989**. Vol. 7. P. 449–464.
- Stüve K., Willson C.J.L.* Interaction between deformation and charnockite emplacement in the Bunger Hills, East Antarctica. *Struct. Geol.* **1990**. Vol. 12. P. 767–783.
- Sukhorukov V., Turkina O., Tessalina S., Talavera C.* Orthopyroxene-sillimanite granulites of the Angara-Kan block (SW Siberian craton): constraints on timing of UHT metamorphism. *J. Asian Earth Sci.* **2021**. Vol. 207.
- Tajčmanová L., Konopásek J., Košler J.* Distribution of zinc and its role in the stabilization of spinel in high-grade felsic rocks of the Moldanubian domain (Bohemian Massif). *Eur. J. Miner.* **2009**. Vol. 21. P. 407–418.
- Tan W., Liu P., He H., Wang C.Y., Liang X.* Mineralogy and origin of exsolution in Ti-rich magnetite from different magmatic Fe-Ti oxide-bearing intrusions. *Canad. Miner.* **2016**. Vol. 54. P. 539–553.
- Tucker N.M., Hand M.* New constraints on metamorphism in the Highjump Archipelago, East Antarctica. *Antarctic Sci.* **2016**. Vol. 28. P. 487–503.
- Tucker N.M., Payne J. L., Clark C., Hand M., Taylor R.J.M., Kylander-Clark A.R.C., Martin L.* Proterozoic reworking of Archean (Yilgarn) basement in the Bunger Hills, East Antarctica. *Precambrian Res.* **2017**. Vol. 298. P. 16–38.
- Turnock A.C., Eugster H.P.* Fe–Al oxides: Phase relationships below 1000 °C. *J. Petrol.* **1962**. Vol. 3. P. 533–565.
- Vielzeuf D.* The spinel and quartz associations in high-grade xenoliths from Tallante (SE Spain) and their potential use in geothermometry and barometry. *Contrib. Miner. Petrol.* **1983**. Vol. 82. P. 301–311.
- Waters D.J.* Hercynite-quartz granulites: phase relations and implications for crustal processes. *Eur. J. Miner.* **1991**. Vol. 3. P. 367–386.
- White R.W., Powell R., Clarke G.L.* The interpretation of reaction textures in Fe-rich metapelitic granulites of the Musgrave Block, central Australia: constraints from mineral equilibria calculations in the system K_2O -FeO-MgO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O-TiO₂-Fe₂O₃. *J. Metamorph. Geol.* **2002**. Vol. 20. P. 41–55.
- White R.W., Powell R., Holland T.J.B.* Progress relating to calculation of partial melting equilibria for metapelites. *J. Metamorph. Geol.* **2007**. Vol. 25. P. 511–527.
- Zhang H., Li J., Liu Sh., Li W., Santosh M., Wang H.* Spinel + quartz-bearing ultrahigh-temperature granulites from Xumayao, Inner Mongolia Suture Zone, North China Craton: Petrology, phase equilibria and counterclockwise *P*–*T* path. *Geoscience Frontiers.* **2012**. Vol. 3. P. 603–611.

**ПЕРВЫЕ НАХОДКИ МИНЕРАЛОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ
В УЛЬТРАМАФИТАХ КЫЗЫР-БУРЛЮКСКОГО МАССИВА
(ЗАПАДНЫЙ САЯН)**

© 2021 г. А. Н. Юричев¹, *, А. И. Чернышов¹, Е. В. Корбовяк¹

¹*Томский государственный университет, пр. Ленина, 36, Томск, 634050 Россия*

**e-mail: juratur@sibmail.com*

Поступила в редакцию 07.04.2021 г.

После доработки 18.05.2021 г.

Принята к публикации 22.06.2021 г.

В дунитах и аподунитовых серпентинитах Кызыр-Бурлюкского ультрамафитового массива, входящего в состав Куртушибинского офиолитового пояса, впервые обнаружены минералы платиновой группы (МПГ). Охарактеризованы две группы МПГ: Os–Ir–Ru и Pt–Pd, с существенным преобладанием последней. Ведущая роль в составе твердых растворов первой группы осмия свидетельствует о важной роли этого элемента на ранних стадиях рудного процесса и его мобилизации из материнского лерцолитового субстрата. В массиве также выявлены более поздние сульфиды редких элементов платиновой группы (Ru, Os, Ir) с примесями Cu, Ni и Fe, составы которых соответствуют формулам MeS , Me_4S_3 и Me_3S_2 . Отмечено, что Pd, наряду с Hg, являются характерными элементами рудоформирующей системы поздних платиноидов Pt–Pd специализации. Процесс формирования ассоциации МПГ происходил в несколько этапов. Наиболее ранними являются твердые растворы Os–Ir–Ru и фазы состава $Pt_3(Cu, Ni)$ и $(Pt, Os, Re)_3(Ni, Fe, Cu)$. Остальные выявленные МПГ относятся к более поздним образованиям и связаны с процессами мантийно-корового метасоматоза, когда при воздействии восстановленных флюидов, обогащенных Hg и S и несущих такие элементы, как Co, Cu, Pd, Au, Ag, Cd, происходили процессы ремобилизации и переотложения элементов платиновой группы.

Ключевые слова: реститовые ультрамафиты, офиолиты, минералы элементов платиновой группы, Западный Саян, Кызыр-Бурлюкский массив

DOI: 10.31857/S0869605521040092

Метаморфические ультрамафиты Куртушибинского офиолитового пояса пользуются значительным распространением среди метаморфизованных осадочно-вулкано-генных венд-кембрийских отложений в северо-восточной части Западного Саяна (Соболев, Добрецов, 1977). Их массивы наблюдаются в виде многочисленных тектонических блоков и пластин, окруженных серпентинитовым меланжем, и имеют цепочечное расположение в ЮЗ–СВ направлении. Объектом настоящего исследования является слабо изученный Кызыр-Бурлюкский ультрамафитовый массив, расположенный в северо-восточной части Куртушибинского офиолитового пояса (Кривенко и др., 2002; Чернышов и др., 2020) (рис. 1). В этом массиве, в отличие от других близлежащих массивов данного пояса (Эргакского и Калнинского), благороднометалльная минерализация не изучалась.

При исследовании рудной акцессорной минерализации в образцах дунитов и их серпентинизированных разновидностей из Кызыр-Бурлюкского массива, авторами

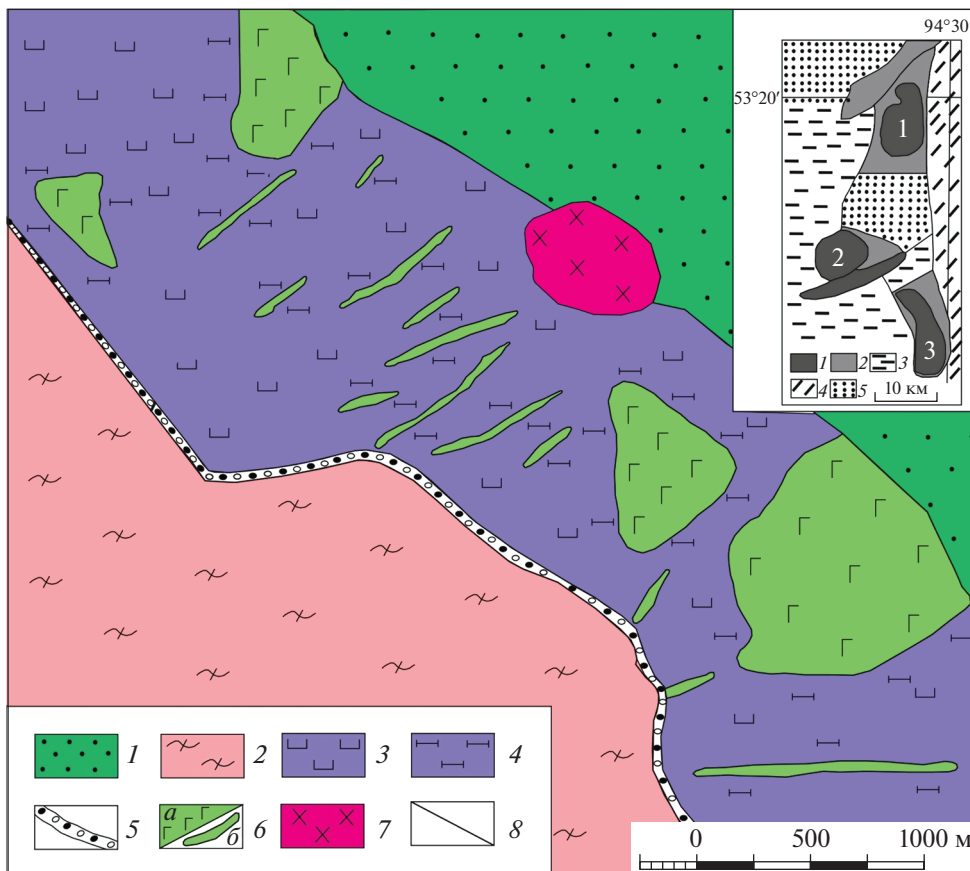


Рис. 1. Схематическая геологическая карта Кызыр-Бурлюкского массива (составлена С.В. Лодыгиным, с дополнениями авторов).

1 – осадочные отложения, 2 – зеленые сланцы, 3 – дуниты, 4 – верлиты, 5 – зона серпентинового меланжа, 6 – габбро (*a* – штоки, *b* – дайки), 7 – диориты, 8 – геологические границы. На врезке показана схема строения Куртушибинского офиолитового пояса Западного Саяна (Кривенко и др., 2002): 1 – ультрамафитовые массивы (1 – Эргакский, 2 – Калнинский, 3 – Кызыр-Бурлюкский), 2 – вулканогенно-осадочные толщи (метабазалты, плагиориолиты, кремнистые, углистые и глаукофановые сланцы), 3–4 – каледонские складчатые системы (3 – Западно-Саянская, 4 – Хемчикско-Систигхемская), 5 – среднепалеозойские впадины.

Fig. 1. Schematic geological map of the Kizir-Burluisky massif (compiled by S.V. Lodygin, with additions of authors).

были диагностированы микроскопические включения минералов платиновой группы (МПГ). В работе приводится типизация этих минералов, рассмотрены возможные условия и механизмы их образования.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Кызыр-Бурлюкский массив расположен на западном склоне хребта Эргак-Таргак-Тайга и слагает водораздел рр. Пряха–Кызыр–Бурлюк (правых притоков р. Амыл).

Массив имеет удлиненную форму и вытянут в северо-западном направлении с крутым погружением на северо-восток (рис. 1). Ширина выходов пород массива варьирует от 1 до 2.5 км. Вдоль юго-западного контакта массива с вмещающими породами (зелеными сланцами венд-кембрийского возраста) картируется зона серпентинитового меланжа. На северо-востоке массив перекрывается более молодыми осадочными отложениями позднесилурийского возраста.

Массив сложен реститовыми дунитами и их серпентинизированными разновидностями, с редкими жильными телами ортопироксенитов (Чернышов и др., 2020). Дуниты прорываются многочисленными мелкими субизометричными интрузивными телами и дайками габброидов. Последние имеют субнормальную ориентировку по отношению к простиранию массива и, вероятно, образовались при внедрении расплава вдоль трещин отрыва, возникших при его поперечном сдавливании. В экзоконтактных зонах габброидов часто встречаются породы верлит-клинопироксеновой ассоциации, являющиеся, вероятно, реакционно-метасоматическими образованиями, возникшими в результате воздействия высокотемпературных основных расплавов на консолидированные дуниты. В эндоконтактных зонах массива и вдоль разломов отмечается интенсивная серпентинизация (антигоритизация).

Дуниты имеют преимущественно крупнозернистое строение и обнаруживают признаки пластических деформаций, которые выражаются в неоднородном субблоковом и мозаичном погасании зерен оливина, в характерных полосах сброса и проявлении по краям зерен синтетектонической рекристаллизации. По химическому составу оливин занимает пограничное положение между форстеритом и хризолитом ($\text{Fa}_{10.5-10.9}$) (Чернышов и др., 2020) и аналогичен по составу оливину деплетированной мантии (Workman, Hart, 2005). Хромшпинелиды встречаются редко в виде аксессуарной вкрапленности мелких (<0.5 мм) зерен субизометричной, реже эвгдральной формы и по составу отвечают преимущественно магнезиохромиту, реже хромиту с повышенным содержанием Al и Fe^{3+} .

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Состав рудных минералов изучался в плоскопараллельных аншлифах толщиной 3–4 мм, которые напылялись слоем углерода толщиной 25–30 нм, с помощью электронных сканирующих микроскопов Tescan Mira 3 LMU с энергодисперсионным детектором UltimMax100 (Oxford Instruments), Tescan Vega II LMU с энергодисперсионной (с детектором Si(Li) Standard) INCA Energy 350 и волнодисперсионной INCA Wave 700 приставками (ЦКП “Аналитический центр геохимии природных систем” ТГУ, Томск). Измерения проводились на вольфрамовом катоде при ускоряющем напряжении 20 кВ, текущем токе 15 нА и времени набора спектра 120 с. Диаметр пучка зонда составил 1–2 мкм. В качестве стандартов для Ru, Os, Ir, Re, Rh, Pd, Pt, Au, Ag, Ni, Co, Cu, Fe, Cd и Sb были применены чистые металлы, для S – пирит, для Hg – HgTe. Используются аналитические линии: $L\alpha$ для Ru, Ir, Re, Rh, Pt, Au, Ag, Cd, Sb; $K\alpha$ для S, Fe, Ni, Co, Cu; $M\alpha$ для Os, Hg.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МПГ В ПОРОДАХ МАССИВА

В изучаемом массиве МПГ были обнаружены только в дунитах и аподунитовых серпентинитах. В ортопироксенитах, верлитах и габброидах данный тип минерализации не выявлен.

МПГ наблюдаются преимущественно в виде гипидиоморфных или неправильных по форме микроскопических выделений (0.5–3 мкм, отдельные зерна до 10 мкм), образующих включения в зернах магнетита, значительно реже – аваруита. В зернах оливина, пироксенов и хромшпинелидов и их сростаниях МПГ не обнаружены.

По химическому составу МПГ подразделяются на две группы: (1) минералы с примесями редких элементов платиновой группы – рутения, осмия и иридия (РЭПГ) и (2) минералы Pt–Pd (последние преобладают). В состав первой группы входят твердые растворы, сульфиды, состав которых соответствует формулам MeS , Me_4S_3 и Me_3S_2 , а также фаза состава $(\text{Pt,Os,Re})_3(\text{Ni,Fe,Cu})$. Ко второй группе относятся фаза состава $\text{Pt}_3(\text{Cu,Ni})$, интерметаллиды состава $(\text{Pt,Pd,Au})_2\text{Cu}$, $(\text{Pt,Pd,Au})_3\text{Cu}$ и $(\text{Fe,Pd,Au})\text{Cu}$, потарит PdHg и фазы состава $(\text{Pd,Ni})(\text{Hg,S})$ и $(\text{Pd,Ag})(\text{Hg,Cd,S})$.

МИНЕРАЛЫ ЭПГ

Твердые растворы РЭПГ. Эта соединения являются обычными для реститовых ультрамафитов и хромититов офиолитовых комплексов. Они встречены как в дунитах, так и в аподунитовых серпентинитах Кызыр-Бурлюкского массива в виде микроскопических (размером до 0.3 мкм) включений в сульфиде (рис. 2, *a–b*). Состав твердых растворов РЭПГ изучен в двух образцах. В образце дунита – это симплектитовые выделения твердого раствора (Os,Ir,Ru) в сульфиде с формулой MeS (рис. 2, *a*), в образце серпентинита – микроскопические включения твердого раствора (Ir,Ru,Rh) в сульфиде с формулой Me_4S_3 (рис. 2, *б*). Отмечено, что доминирующие в составе твердого раствора осмий и иридий (для образцов дунита и серпентинита соответственно) уступают ведущую роль в сульфиде рутению. При этом иридий нередко полностью отсутствует в химическом составе сульфида (табл. 1). Ранее подобные твердые растворы с ведущей ролью осмия и/или иридия были описаны во вкрапленных хромитовых рудах Калнинского ультрамафитового массива, расположенного рядом с Кызыр-Бурлюкским массивом и также входящим в состав Куртушибинского офиолитового пояса (Кривенко и др., 2002; Юричев, Чернышов, 2019) (рис. 3).

Сульфиды РЭПГ. Представлены тремя включениями в магнетите. Одно из них, как уже отмечалось ранее (рис. 2, *a*), является сульфидом с формулой MeS , где в катионной группе наряду с Ni и Co присутствуют Ru и Os (табл. 1), второе (рис. 2, *б*) – сульфидом с формулой Me_4S_3 , где в катионной группе наряду с Ni, Co, Fe постоянно присутствуют Ru и Rh, значительно реже – Ir (табл. 1). Размер этих включений достигает 3 мкм, они характеризуются высокой степенью идиоморфизма с хорошо выраженными гранями. В сростаниях с Me_4S_3 сульфидами обнаружены более мелкие выделения кобальтистого перлантита и аваруита, заключенные в более крупных ксеноморфных выделениях магнетита (рис. 2, *б*). Третье включение сульфида в магнетите имело размер меньший, чем диаметр зонда (0.3 мкм), поэтому оно идентифицировалось на основе качественного анализа и, предположительно, имеет формулу Me_3S_2 , где в катионной группе наряду с Ni, Co, Cu и Fe важную роль играет иридий и присутствует палладий (табл. 1). Обсуждаемое включение представлено сростком двух округлых выделений и приурочено к трещине в магнетите (рис. 2, *в*).

Фаза $(\text{Pt,Os,Re})_3(\text{Ni,Fe,Cu})$ обнаружена в виде неправильных по форме, каплевидных микроскопических (размером до 0.4 мкм) включений в зернах, соответствующих по составу фазе $\text{Pt}_3(\text{Cu,Ni})$, в аподунитовых серпентинитах (рис. 2, *г*). Состав этих включений определен приблизительно на основе качественного анализа. Наряду с Pt и Os эти включения содержат Re (до 3.1 мас. %), Ni (до 3.5 мас. %), Cr (до 2.6 мас. %) и Fe (до 2.7 мас. %) (табл. 2).

Фаза $\text{Pt}_3(\text{Cu,Ni})$ отмечается в виде мелких (2–3 мкм) неправильных по форме зерен исключительно внутри выделений магнетита как в дунитах, так и в аподунитовых серпентинитах (рис. 2, *г–д*). Эти зерна содержат примеси Cu и Ni (до 9.0 мас. % и до 5.9 мас. % соответственно). С учетом стехиометрии, данная фаза может выступать медно-никелевым аналогом изоферроплатины. Состав этой фазы из дунитов отличается от такового из аподунитовых серпентинитов меньшим содержанием Ni при большем содержании Cu (табл. 2). Внутри отдельных зерен фазы в аподунитовых серпентинитах наблюдаются микроскопические включения состава $(\text{Pt,Os,Re})_3(\text{Ni,Fe,Cu})$

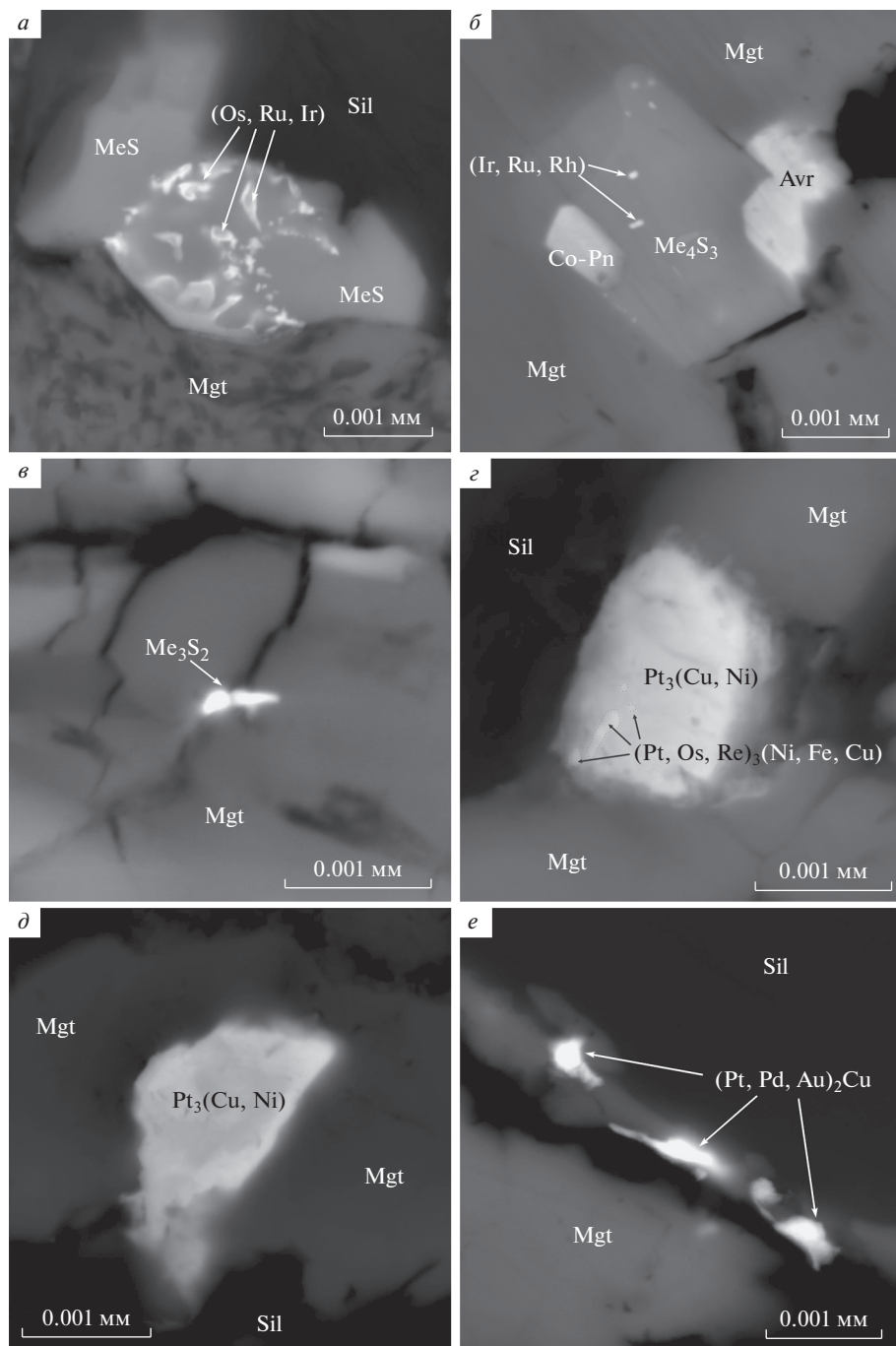


Рис. 2. Аксессуарная платинометалльная минерализация из дунитов (*a, в, д, e*) и аподунитовых серпентинитов (*б, з*) Кызыр-Бурлюкского массива. Фото в отраженных электронах. Co-Pn – кобальтистый пентландит, Avr – аварунит, Mgt – магнетит, Sil – силикатная матрица, представленная лизардит-хлоритовым агрегатом.
Fig. 2. Accessory platinum-metal mineralization in dunites (*a, в, д, e*) and apodunite serpentinites (*б, з*) of the Kizir-Burluisky massif. BSE images.

Таблица 1. Химический состав (мас. %) минералов РЭПГ из дунитов и аподунитовых серпентинитов Кызыр-Бурлюкского массива
Table 1. Chemical composition (wt %) of rare platinum group minerals from dunitites and apodunitite serpentinites of the Kizir-Burluksky massif

Образец	Ru	Os	Ir	Re	Rh	Pd	Pt	Ni	Co	Cu	Fe	Hg	S	Сумма	Формула
Твердые растворы Os-Ir-Ru															
7007-7-127	20.87	67.70	11.25	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	99.81	$(Os_{0.57}Ru_{0.33}Ir_{0.10})_{1.00}$
7007-7-128	36.70	53.14	9.15	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	98.99	$(Ru_{0.53}Os_{0.40}Ir_{0.07})_{1.00}$
7007-7-129	24.06	64.25	11.37	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	99.68	$(Os_{0.53}Ru_{0.38}Ir_{0.09})_{1.00}$
7024/1-6-89	32.74	—	57.79	—	9.54	—	—	—	—	—	—	—	—	100.07	$(Ru_{0.45}Ir_{0.42}Rh_{0.13})_{1.00}$
7024/1-6-90	30.54	—	59.69	—	9.21	—	—	—	—	—	—	—	—	99.44	$(Ir_{0.44}Ru_{0.43}Rh_{0.13})_{1.00}$
Сульфиды MeS															
7007-7-125	10.41	2.51	—	—	—	—	—	28.20	27.21	—	—	—	31.19	99.52	$(Ni_{0.49}Co_{0.47}Ru_{0.11}Os_{0.01})_{1.08}S_{0.92}$
7007-7-126	9.84	3.54	—	—	—	—	—	28.61	26.80	—	—	—	31.50	100.28	$(Ni_{0.49}Co_{0.46}Ru_{0.10}Os_{0.02})_{1.07}S_{0.93}$
Сульфиды Me ₄ S ₃															
7024/1-6-91	2.81	—	—	—	0.78	—	—	24.18	10.61	—	31.88	1.09	28.19	99.55	$(Fe_{1.93}Ni_{1.39}Co_{0.61}Ru_{0.09}Rh_{0.03})_{4.05}S_{2.93}Hg_{0.02}2.95$
7024/1-6-92	2.68	—	—	—	0.76	—	—	24.59	10.65	—	31.76	—	28.47	98.91	$(Fe_{1.92}Ni_{1.41}Co_{0.61}Ru_{0.09}Rh_{0.02})_{4.05}S_{2.95}$
7024/1-6-95	2.76	—	1.21	—	0.67	—	—	23.84	10.87	—	31.07	—	29.04	99.46	$(Fe_{1.84}Ni_{1.35}Co_{0.61}Ru_{0.09}Rh_{0.02}Ir_{0.02})_{3.93}S_{3.07}$
Сульфиды Me ₃ S ₂ *															
7006-10-141	—	—	26.75	—	—	0.58	—	21.72	—	3.49	25.63	—	22.38	100.55	
7006-10-142	—	—	25.32	—	—	—	—	23.21	1.75	2.00	26.15	—	22.42	100.85	
7015-8-150	—	22.43	—	2.39	—	—	66.38	3.55	—	2.67	2.68	—	—	100.10	
7015-8-151	—	29.20	—	3.11	—	—	59.54	4.03	—	2.61	2.20	—	—	100.68	

Примечание. * Из-за малых размеров минеральных выделений данные химического анализа представляют собой суммы составов изучаемого минерала и вмещающего его минерала.

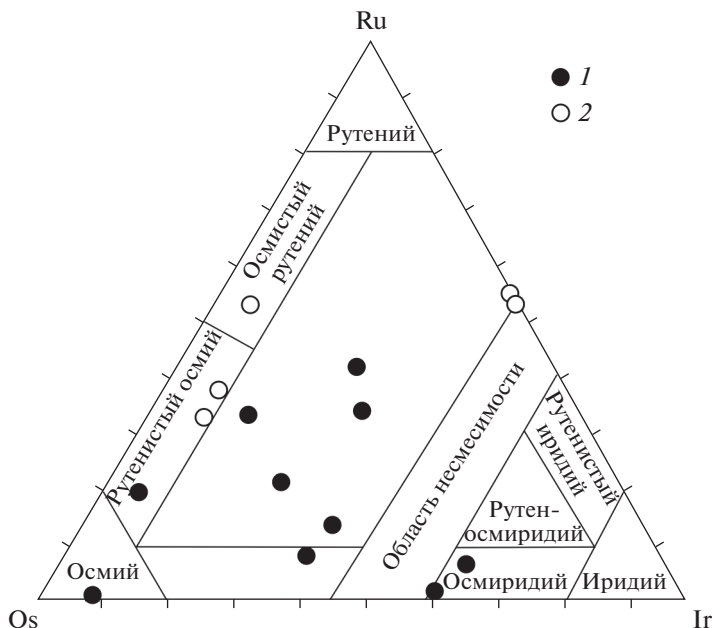


Рис. 3. Тройная диаграмма состава твердых растворов системы Os–Ir–Ru из Калнинского (1) (Кривенко и др., 2002) и Кызыр-Бурлюкского (2) массивов Куртушибинского офиолитового пояса Западного Саяна.
Fig. 3. Composition of Os–Ir–Ru solid solutions in the Kalninsky massif (1) (Krivenko et al., 2002) and Kizir-Burluksky massif (2) from the Kurtushibin ophiolite belt of Western Sayan Mountains.

(рис. 2, з). Ранее выделения с близким химическим составом были диагностированы в шлихе из аллювия притока р. Эргак, размывающего зону вкрапленного хромитового оруденения Эргакского ультрамафитового массива Куртушибинского офиолитового пояса (Кривенко и др., 2002; Кривенко и др., 2005).

Интерметаллиды $(Pt, Pd, Au)_2Cu$, $(Pt, Pd, Au)_3Cu$ и $(Fe, Pd, Au)Cu$ наблюдаются более ограниченно, в основном в виде мелких (размером до 2 мкм) неправильных включений в зернах магнетита (рис. 2, е; рис. 4, а). Первый и второй виды интерметаллидов обнаружены только в магнетите из дунитов, третий – только в магнетите из аподунитовых серпентинитов (табл. 2).

Потарит PdHg встречается только в дунитах и является наиболее распространенным минералом из выделенных минералов ЭПГ в этих породах. Он наблюдается в виде гипидиоморфных зерен размером до 1.5 мкм в магнетите и аваруите (рис. 4, б–д). В химическом составе потарита помимо типичной для этого минерала примеси меди зафиксированы примеси золота, серебра и платины (табл. 2). Следует отметить, что примеси серебра и золота характерны для включений потарита в магнетите, а примесь платины – для включений потарита в аваруите. Возможно, речь идет о тонкодисперсных включениях фаз, содержащих эти элементы. На это указывает, в частности, обнаружение внутри потарита обособленного выделения твердого раствора (Cu, Pt, Au) (рис. 4, в).

Фаза $(Pd, Ni)(Hg, S)$, занимающая по составу промежуточное положение между потаритом и высокоцитом, обнаружена только в дунитах в виде очень мелких (размером до 0.3 мкм) гипидиоморфных включений в неправильных выделениях магнетита (рис. 4, е; табл. 2). В связи с малыми размерами включений, их состав определялся приближи-

Таблица 2. Химический состав (мас. %) минералов ЭПГ (Pt–Pd специализации) из дунитов и аподунитовых серпентинитов Кызыр-Бурлюкского массива

Образец	Pd	Pt	Ag	Au	Ni	Co	Cu	Fe	Cd	Sb	Hg	S	Сум- ма	Формула
Фаза $Pt_{3-x}(Cu,Ni)_{1+x}$														
7006-17-218	–	89.06	–	–	2.05	–	7.81	–	–	–	–	–	98.92	$Pt_{2.97}(Cu_{0.23}Ni_{0.80})_{1.03}$
7006-17-219	–	88.85	–	–	2.94	–	8.38	–	–	–	–	–	100.17	$Pt_{2.81}(Cu_{0.33}Ni_{0.86})_{1.19}$
7006-17-220	–	89.64	–	–	1.93	–	7.37	–	–	–	–	–	98.94	$Pt_{3.03}(Cu_{0.21}Ni_{0.76})_{0.97}$
7015-8-149	–	90.65	–	–	5.40	–	4.14	–	–	–	–	–	100.19	$Pt_{2.99}(Cu_{0.59}Ni_{0.42})_{1.01}$
7006-17-222	–	88.47	–	–	2.12	–	8.02	–	–	–	–	–	98.62	$Pt_{2.93}(Cu_{0.24}Ni_{0.83})_{1.07}$
7015-8-148	–	89.72	–	–	5.88	–	4.60	–	–	–	–	–	100.20	$Pt_{2.88}(Cu_{0.65}Ni_{0.47})_{1.12}$
(Pt,Pd,Au) ₂ Cu, (Pt,Pd,Au) ₃ Cu														
7006-6-84	9.85	64.41	–	10.09	–	–	15.29	–	–	–	–	–	99.64	$(Pt_{1.37}Pd_{0.39}Au_{0.21})_{1.97}Cu_{1.00}$
7006-6-85	9.12	67.28	–	8.47	–	–	15.27	–	–	–	–	–	100.13	$(Pt_{1.44}Pd_{0.36}Au_{0.18})_{1.98}Cu_{1.00}$
7006-6-88	11.60	73.10	–	4.50	–	–	10.64	–	–	–	–	–	99.84	$(Pt_{2.24}Pd_{0.65}Au_{0.13})_{3.02}Cu_{1.00}$
(Fe,Pd,Au)Cu														
7029-12-139	10.89	1.70	–	12.71	0.37	–	45.80	27.80	–	0.44	–	–	99.70	$(Fe_{0.69}Pd_{0.14}Au_{0.09}Pt_{0.01}Ni_{0.01})_{0.94}Cu_{1.00}$
7029-12-144	9.86	1.42	–	11.27	–	–	45.49	30.4	–	0.33	–	–	98.78	$(Fe_{0.76}Pd_{0.13}Au_{0.08}Pt_{0.01})_{0.98}Cu_{1.00}$
Погаруг PdHg														
7006-12-234	32.64	9.04	–	–	–	–	–	–	–	–	57.59	–	99.27	$(Pd_{1.07}Pt_{0.16})_{1.23}Hg_{1.00}$
7006-12-177	33.73	6.38	–	–	–	–	–	–	–	–	59.47	–	99.58	$(Pd_{1.07}Pt_{0.11})_{1.18}Hg_{1.00}$
7006-12-179	34.06	4.28	–	–	–	–	–	–	–	–	61.92	–	100.26	$(Pd_{1.04}Pt_{0.07})_{1.11}Hg_{1.00}$
7006-12-237	33.92	3.37	–	–	–	–	–	–	–	–	61.65	–	98.93	$(Pd_{1.04}Pt_{0.05})_{1.09}Hg_{1.00}$
7006-12-238	33.92	4.63	–	–	–	–	–	–	–	–	61.36	–	99.92	$(Pd_{1.04}Pt_{0.08})_{1.12}Hg_{1.00}$
7006-2-35	34.95	–	3.67	–	–	–	0.56	–	–	–	61.75	–	100.93	$(Pd_{1.06}Ag_{0.11}Cu_{0.03})_{1.20}Hg_{1.00}$
7006-2-36	34.44	–	3.42	–	–	–	0.53	–	–	–	62.35	–	100.74	$(Pd_{1.04}Ag_{0.10}Cu_{0.02})_{1.16}Hg_{1.00}$
7006-2-38	35.06	–	3.66	–	–	–	0.69	–	–	–	61.80	–	101.21	$(Pd_{1.07}Ag_{0.11}Cu_{0.03})_{1.21}Hg_{1.00}$

Таблица 2. Окончание

Образец	Pd	Pt	Ag	Au	Ni	Co	Cu	Fe	Cd	Sb	Hg	S	Сум- ма	Формула
7006-7-106	34.70	-	-	2.32	-	-	-	-	-	-	62.22	-	99.24	$(Pd_{1.05}Au_{0.04})_{1.09}Hg_{1.00}$
7006-7-107	34.82	-	-	2.03	-	-	-	-	-	-	62.00	-	98.85	$(Pd_{1.06}Au_{0.03})_{1.09}Hg_{1.00}$
7006-7-108	34.36	-	-	2.09	-	-	-	-	-	-	62.43	-	98.88	$(Pd_{1.03}Au_{0.03})_{1.06}Hg_{1.00}$
7006-12-239	35.13	-	-	-	-	-	-	-	-	-	64.54	-	99.67	$Pd_{1.02}Hg_{0.98}$
7006-13-184	31.84	-	-	-	-	3.06	-	-	-	-	64.40	-	99.29	$(Pd_{0.93}Cu_{0.14})_{1.07}Hg_{0.93}$
7006-12-178	24.86	10.35	-	3.36	-	11.44	-	-	-	-	49.32	-	99.33	$Pd_{0.94}(Cu_{0.73}Pt_{0.22}Au_{0.07})_{1.02}Hg_{1.00}$
(Pd,Ni)(Hg,S)*														
7006-14-193	29.92	-	-	-	9.88	-	-	-	-	-	54.68	5.20	99.68	$(Pd_{0.65}Ni_{0.38})_{1.03}(Hg_{0.63}S_{0.37})_{1.00}$
7006-14-194	29.48	-	-	-	10.20	-	-	-	-	-	54.96	5.30	99.95	$(Pd_{0.63}Ni_{0.39})_{1.02}(Hg_{0.62}S_{0.37})_{0.99}$
7006-14-195	29.42	-	-	-	10.06	-	-	-	-	-	54.05	5.46	98.99	$(Pd_{0.63}Ni_{0.39})_{1.02}(Hg_{0.61}S_{0.39})_{1.00}$
7006-16-210	33.21	-	-	-	2.44	-	-	-	-	-	64.04	-	99.68	$(Pd_{0.97}Ni_{0.13})_{1.10}Hg_{0.90}$
7006-16-211	31.81	-	-	-	2.89	-	0.97	-	-	-	62.85	1.21	99.72	$(Pd_{0.85}Ni_{0.14}Cu_{0.04})_{1.03}(Hg_{0.89}S_{0.11})_{1.00}$
7006-16-212	33.02	-	-	-	2.30	-	-	-	-	-	64.44	-	99.76	$(Pd_{0.96}Ni_{0.12})_{1.08}Hg_{0.92}$
(Pd,Ag)(Hg,Cd,S)														
7024/1-2-41	34.19	-	5.12	-	2.05	1.98	0.62	-	6.48	-	45.95	3.77	100.16	$(Pd_{0.79}Ag_{0.12}Ni_{0.09}Co_{0.08}Cu_{0.02})_{1.10}(Hg_{0.57}S_{0.29}Cd_{0.14})_{1.00}$
7024/1-2-42	35.80	-	5.27	-	-	-	0.45	-	7.06	-	50.82	-	99.40	$(Pd_{1.06}Ag_{0.15}Cu_{0.02})_{1.23}(Hg_{0.80}Cd_{0.20})_{1.00}$
7024/1-2-45	34.91	-	5.16	-	1.71	1.44	0.62	-	6.60	-	47.17	2.56	100.17	$(Pd_{0.88}Ag_{0.13}Ni_{0.08}Co_{0.06}Cu_{0.02})_{1.17}(Hg_{0.63}S_{0.21}Cd_{0.16})_{1.00}$
7024/1-3-48	35.47	-	5.36	-	0.96	0.89	0.51	-	6.65	-	47.71	1.83	99.38	$(Pd_{0.94}Ag_{0.14}Ni_{0.04}Co_{0.04}Cu_{0.02})_{1.18}(Hg_{0.67}Cd_{0.17}S_{0.16})_{1.00}$
7024/1-3-49	36.15	-	5.37	-	0.90	0.71	0.49	-	6.97	-	47.59	1.53	99.71	$(Pd_{0.98}Ag_{0.14}Ni_{0.04}Co_{0.03}Cu_{0.02})_{1.21}(Hg_{0.68}Cd_{0.18}S_{0.14})_{1.00}$
7024/1-4-55	37.25	-	4.39	-	-	-	-	-	12.99	-	44.88	-	99.51	$(Pd_{1.03}Ag_{0.12})_{1.15}(Hg_{0.66}Cd_{0.34})_{1.00}$
7024/1-4-56	37.13	-	4.11	-	-	-	-	-	12.64	-	45.70	-	99.58	$(Pd_{1.02}Ag_{0.11})_{1.13}(Hg_{0.67}Cd_{0.33})_{1.00}$

Примечание. * В связи с микроскопическими размерами включений идентификация фазы выполнена на основе суммарного химического состава изучаемого минерала и вмещающего его магнетита, путем исключения из состава хрома и железа.

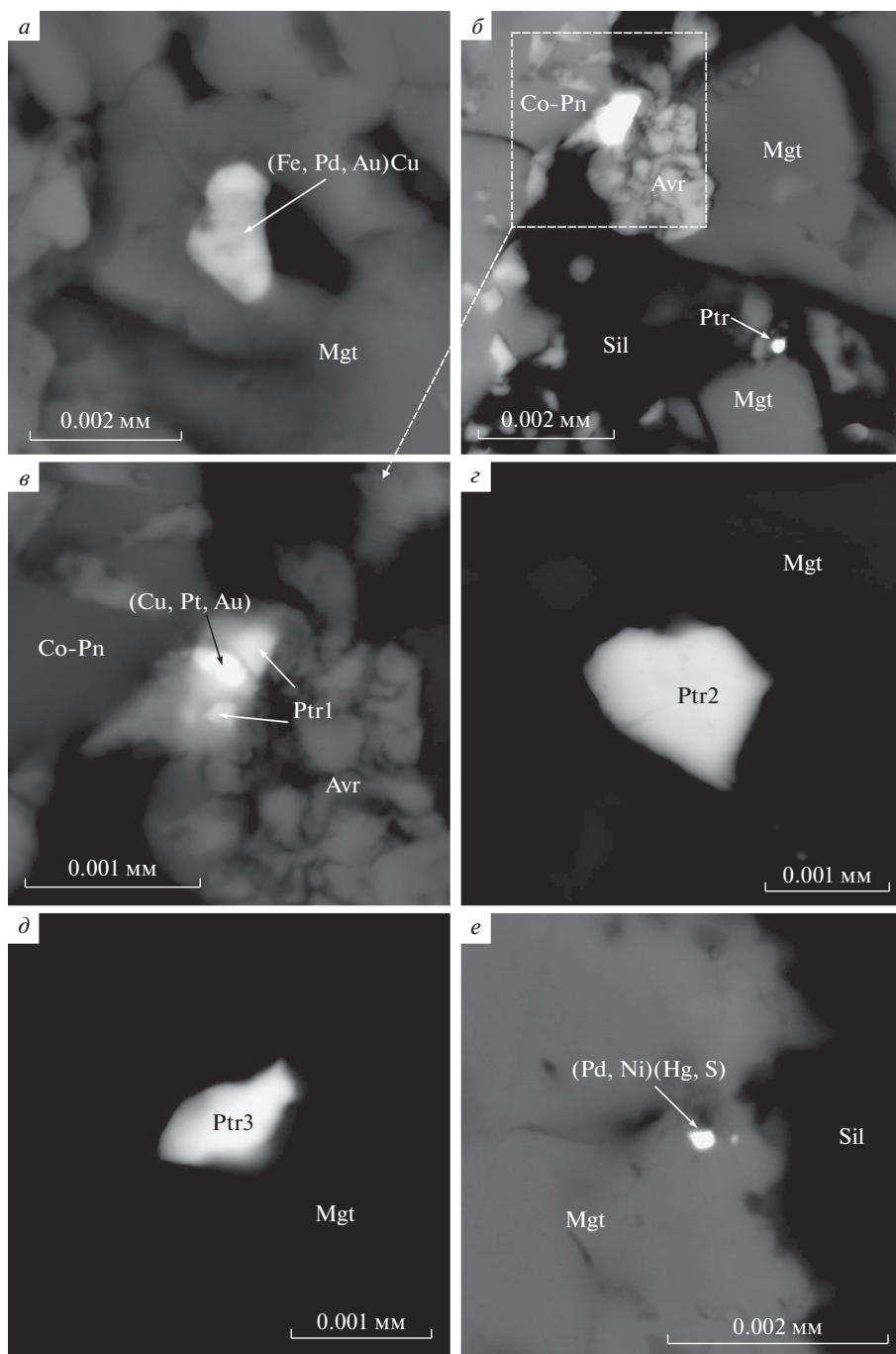


Рис. 4. МПГ Pt–Pd специализации в дунитах (*б–е*) и аподунитовых серпентинитах (*а*) Кызыр-Бурлюкского массива. Фото в отраженных электронах. Ptr – “классический” потарит с примесью меди, Ptr1 – потарит с примесью платины, Ptr2 – потарит с примесью серебра, Ptr3 – потарит с примесью золота.

Fig. 4. Pt–Pd PGM in dunites (*б–е*) and apodunite serpentinites (*а*) of the Kizir-Burluksky massif. BSE images.

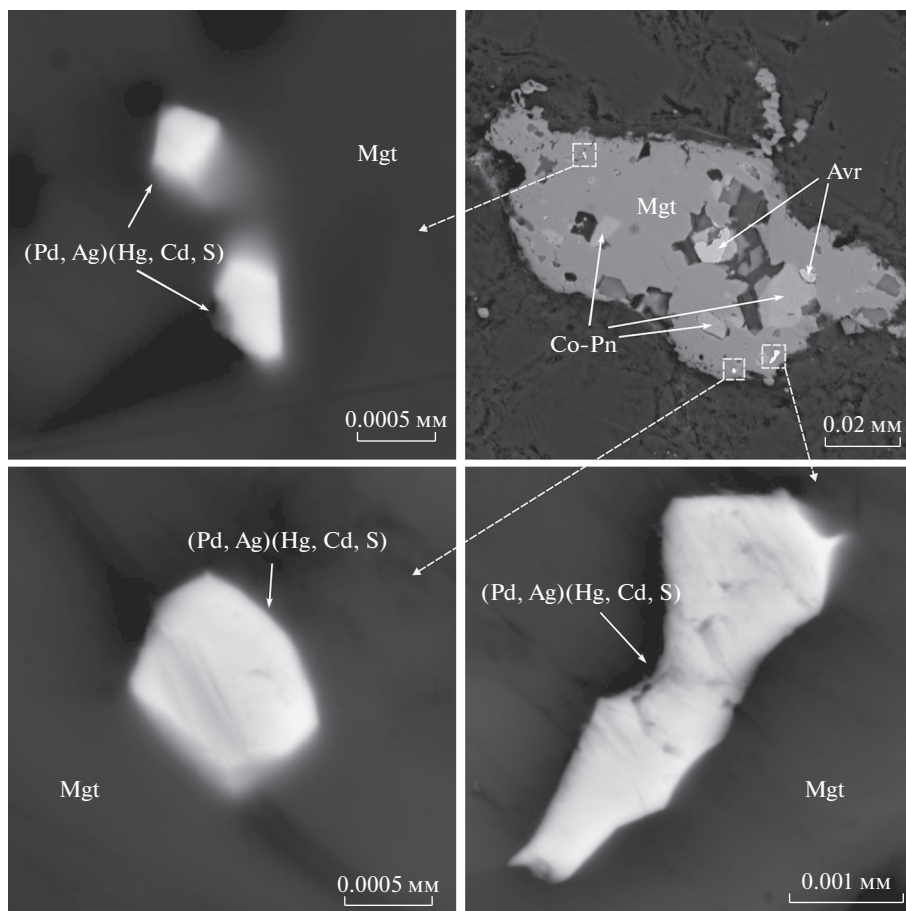


Рис. 5. Микровключения фазы (Pd,Ag)(Hg,Cd,S) в выделениях магнетита из аподунитового серпентинита Кызыр-Бурлюкского массива. Фото в отраженных электронах.

Fig. 5. Microinclusions of the phase (Pd,Ag)(Hg,Cd,S) in magnetite from apodunite serpentinite of the Kizir-Burluk-sky massif. BSE images.

тельно, на основе суммарного химического состава самого минерала и вмещающего его магнетита, путем исключения из анализа хрома и железа. Отметим, что в химическом составе вмещающего магнетита элементы, входящие в состав фазы, не выявлены.

Фаза (Pd,Ag)(Hg,Cd,S) встречается только в аподунитовых серпентинитах в виде одиночных гипидиоморфных и неправильных по форме включений размером до 4 мкм в крупных неправильных выделениях магнетита. Последний нередко обнаруживает в своем составе также включения кобальтистого пентландита и аваруита (рис. 5). Помимо выделенных элементов в химическом составе фазы часто присутствует незначительная примесь никеля (до 2.0%), кобальта (до 2.0%) и меди (до 0.6%) (табл. 2).

ГЕНЕЗИС ПЛАТИНОИДНОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ

В разномасштабных хромитовых проявлениях в ультрамафитовых массивах различных регионов мира практически всегда присутствует акцессорная минерализация

ЭПГ. В хромититах Эргакского и Калнинского массивов, входящих наряду с Кызыр-Бурлюкским массивом в состав Куртушибинского офиолитового пояса Западного Саяна, ранее была отмечена платинометальная минерализация двух типов (Подлипский, Кривенко, 2005; Юричев, Чернышов, 2019). В первом преобладают тугоплавкие платиноиды (Os–Ir–Ru) с невысокими содержаниями, во втором – установлена Pt–Pd-минерализация с высокими концентрациями, которая обнаруживает сходство с минерализацией россыпных месторождений платиноидов, ассоциирующих с зональными массивами (Урал, Корякия, Юго-Восточная Аляска) (Himmelberg, Loney, 1995; Иванов, 1997; Foley et al., 1997; Пушкарев и др., 2007; Сидоров и др., 2012; Малич и др. 2013).

Впервые проведенные детальные исследования дунитов и аподунитовых серпентинитов Кызыр-Бурлюкского массива позволили выявить в его составе МПГ обоих типов, формирование которых, вероятно, происходило в несколько этапов. Твердые растворы РЭПГ, характеризующиеся осмисто-иридиевой специализацией, являются образованиями, сингенетичными с присутствующими в породах аксессуарными хромшпинелидами. Такая пространственная и генетическая связь является общепризнанной (Талхаммер, 1996; Zhou et al, 1996; Melcher et al, 1997; Пушкарев и др., 2007; Юричев и др., 2020). Концентрирование РЭПГ, по-видимому, было связано с их мобилизацией из рудно-силикатной жидкости, отделившейся от большого объема материнского лерцолитового субстрата (содержащего РЭПГ в состоянии рассеяния) в результате его частичного плавления.

Сульфиды РЭПГ с цветными металлами (Ni, Co, Cu) и железом могут быть связаны с более поздними преобразованиями первичных твердых растворов. Эти преобразования могли быть вызваны мантийным метасоматозом, в результате которого при воздействии восстановленных флюидов мантийного происхождения на дуниты происходили процессы ремобилизации и переотложения ЭПГ (Melcher et al, 1997; Garuti, Zaccarini, 1997; Ahmed, Arai, 2003; Киселева и др., 2014).

Формирование МПГ Pt–Pd специализации происходило в два этапа. К главным минералам раннего (высокотемпературного) этапа относятся фаза Pt₂(Cu,Ni) и переходная между двумя типами платинометальной минерализации фаза (Pt,Os,Re)₃(Ni,Fe,Cu). Все прочие МПГ Pt–Pd специализации относятся к второму (низкотемпературному) этапу, связанному с воздействием на ранние минералы ЭПГ восстановленных флюидов, обогащенных Hg и S и несущих такие элементы, как Ni, Cu, Pd, Au, Ag, формирование которых было связано с мантийным метасоматозом (Garuti et al., 2002; Пушкарев и др., 2007) или с процессами клинопироксенизации дунитов под воздействием более поздних габброидных интрузий, интрузирующих массив (Чернышов и др., 2020).

На восстановительную природу флюидов указывают находки в составе дунитов и аподунитовых серпентинитов самородного серебра и аваруита (Смирнова, 1970; Bezmen et al, 1991). Миграции таких флюидов способствовала система микротрещиноватости, развитие которой могло быть обусловлено экзотермическими реакциями гидратации, протекающими при серпентинизации дунитов, которые приводили к увеличению общего объема породы и возникновению напряжений (Сидоров и др., 2012).

ВЫВОДЫ

1. Выполненные исследования позволили впервые диагностировать в породах Кызыр-Бурлюкского массива МПГ. Охарактеризованы две группы МПГ: Os–Ir–Ru и Pt–Pd, с существенным преобладанием последней. Ранее эти типы платинометальной минерализации были диагностированы в хромититах из двух других ультрамафитовых массивов (Эргакского и Калнинского), входящих в состав северо-восточной части Куртушибинского офиолитового пояса. При этом в Эргакском массиве преобладающим типом являются платиноиды Os–Ir–Ru специализации, а в Калнинском массиве – Pt–Pd. С учетом того, что в ряду массивов Эргакский → Калнинский → Кызыр-Бурлюкский степень деплетированности пород возрастает (Чернышов и др., 2019; Чернышов и др., 2020), выявленная закономерность указывает на зависимость между типом

платинометального оруденения и степенью деплетированности пород, а именно на смену ведущей роли платинометальной специализации с Os–Ir–Ru на Pt–Pd по мере увеличения степени деплетированности.

2. Ведущая роль в составе твердых растворов осмия и обнаружение фазы $(Pt, Os, Re)_3(Ni, Fe, Cu)$ в породах Кызыр–Бурлюкского массива свидетельствует о важной роли Os в ранних парагенезисах и его наиболее ранней мобилизации из материнского лерцолитового субстрата. Подобная особенность находит подтверждение и в МПГ из хромититов Калнинского массива. В хромититах Эргакского массива, содержащих дисульфиды ряда лаурит–эрликманит, твердые растворы Os–Ir–Ru не выявлены (Кривенко и др., 2005; Юричев, Чернышов, 2019; Yurichev, Chernyshov, 2020).

3. В отличие от Эргакского массива (где широко развиты дисульфиды лаурит–эрликманитового ряда) и Калнинского массива (где известны лишь единичные находки подобных минералов), в Кызыр–Бурлюкском массиве они не найдены. Однако в этом массиве выявлены более поздние сульфиды РЭПГ с примесями Cu, Ni и Fe, составы которых соответствуют формулам MeS , Me_4S_3 и Me_3S_2 . Сульфиды РЭПГ с различным стехиометрическим соотношением металл–сера ранее были описаны в хромитовых рудах Кемпирсайского (Южный Урал) и Харчерузского (Полярный Урал) ультрамафитовых массивов (Дистлер и др., 2003; Юричев и др., 2019; Юричев, 2020; Юричев и др., 2020).

4. В изученных платиноидах Pt–Pd специализации, представляющих наиболее поздние продукты замещения фаз $Pt_3(Cu, Ni)$ и $(Pt, Os, Re)_3(Ni, Fe, Cu)$, присутствуют примеси палладия и ртути. Эта особенность объясняется Hg–Pd специализацией рудной системы в период образования поздних фаз и является специфической признаком изученной ассоциации. Подобная тенденция характерна и для платиноидов Pt–Pd специализации из Калнинского массива (Подлипский, Кривенко, 2005).

5. Процесс формирования МПГ происходил в несколько этапов. Наиболее ранними являются твердые растворы, характеризующиеся осмисто–иридиевой специализацией, фазы $Pt_3(Cu, Ni)$ и $(Pt, Os, Re)_3(Ni, Fe, Cu)$. Прочие МПГ могут быть связаны с более поздними изменениями первичных минералов под воздействием восстановленных мантийных либо коровых флюидов на консолидированные дуниты. Отличительной особенностью этих флюидов является обогащенность Hg, S и Co, Cu, Pd, Au, Ag, Cd, что способствовало процессам ремобилизации и перераспределения ЭПГ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Дистлер В.В., Крячко В.В., Юдовская М.А. Условия образования оруденения платиновых металлов в хромитовых рудах Кемпирсайского рудного поля // Геол. рудн. месторождений. 2003. Т. 45. № 1. С. 44–74.

Иванов О.К. Концентрически-зональные пироксенит–дунитовые массивы Урала. Екатеринбург: Уральский университет, 1997. 546 с.

Киселева О.Н., Жмодик С.М., Дамдинов Б.Б., Агафонов Л.В., Белянин Д.К. Состав и эволюция платинометальной минерализации в хромитовых рудах Ильчирского офиолитового комплекса (Оспино–Китойский и Харанурский массивы, Восточный Саян) // Геол. геофиз. 2014. Т. 55. № 2. С. 333–349.

Кривенко А.П., Подлипский М.Ю., Кубышев А.И., Катанов С.Г. Перспективы хромитоносности и платиноносности гипербазитов Верхнеамьельского района в Западном Саяне / Минеральные ресурсы Красноярского края. Красноярск, 2002. С. 314–324.

Кривенко А.П., Подлипский М.Ю., Агафонов Л.В. Рудная минерализация гипербазитов Эргакского массива и перспективы его хромитоносности / Состояние и освоение природных ресурсов Тувы и сопредельных регионов Центральной Азии. Геоэкология природной среды и общества. Вып. 8. Кызыл: ТуВИКОПР СО РАН, 2005. С. 32–44.

Малич К.Н., Баданина И.Ю., Кнауф В.В., Мейзел Т. Минералого–геохимические ассоциации платиноидов дунит–гарцбургитовых и клинопироксенит–дунитовых массивов // Труды ИГГ УрО РАН. 2013. Вып. 160. С. 255–260.

Подлипский М.Ю., Кривенко А.П. Платино–хромитовое оруденение в офиолитовых гипербазитах Западного Саяна / Платина России. Новые нетрадиционные типы месторождений и рудопроявлений платиносодержащего сырья. Т. 6. Москва, 2005. С. 100–109.

Пушкарев Е.В., Аникина Е.В., Гарути Дж., Заккарини Ф. Хром-платиновое оруденение нижнетагильского типа на Урале: структурно-вещественная характеристика и проблема генезиса // Литосфера. 2007. № 3. С. 28–65.

Сидоров Е.Г., Козлов А.П., Толстых Н.Д. Гальмоэнанский базит-гипербазитовый массив и его платиноносность. Москва: Научный мир, 2012. 288 с.

Смирнова Т.А. Теллурическое железо в ультраосновных породах Кемпирсайского плутона // ЗВМО. 1970. Ч. 99. Вып. 6. С. 745–748.

Соболев В.С., Добрецов Н.Л. Петрология и метаморфизм древних офиолитов (на примере Полярного Урала и Западного Саяна). Новосибирск: Наука, 1977. 222 с.

Талхаммер Т.В. Ассоциации минералов платиновой группы в массивных хромитовых рудах Кемпирсайского офиолитового комплекса (Южный Урал) как проявление мантийного метасоматоза // ЗРМО. 1996. Ч. СХХV. № 1. С. 25–36.

Чернышов А.И., Юричев А.Н., Кичеева А.В. Петрогеохимические особенности хромитоносных ультрамафитов Куртушибинского офиолитового пояса (Западный Саян) // Литосфера. 2019. Т. 19. № 5. С. 687–703.

Чернышов А.И., Воробьева А.В., Юричев А.Н. Петрология Кызыр-Бурлюкского мафит-ультрамафитового массива (северо-восток Западного Саяна) // Изв. Томского политехнического университета. 2020. Т. 331. № 8. С. 199–207.

Юричев А.Н. Акцессорные сульфиды из хромититов Харчерузского ультрамафитового массива, Полярный Урал // Руды и металлы. 2020. № 4. С. 54–64.

Юричев А.Н., Чернышов А.И. Платиноносность хромититов Куртушибинского офиолитового пояса, Западный Саян: новые данные // ЗРМО. 2019. Т. 148. № 5. С. 113–125.

Юричев А.Н., Чернышов А.И., Корбовяк Е.В. Минералы платиновой группы из хромититов Кемпирсайского ультрамафитового массива (Мугоджары, Казахстан): новые данные // ЗРМО. 2019. Т. 148. № 2. С. 76–86.

Юричев А.Н., Чернышов А.И., Корбовяк Е.В. Платиноносность хромититов Харчерузского ультрамафитового массива (Полярный Урал): новые данные // ЗРМО. 2020. Т. 149. № 3. С. 38–53.

First Occurrence of Platinum Group Minerals in Ultramafites of the Kizir-Burluisky Massif (Western Sayan Mountains, Russia)

A. N. Yurichev^{a,*}, A. I. Chernyshov^a, and E. V. Korbovyak^a

^aTomsk State University, Tomsk, Russia

*e-mail: juratur@sibmail.com

For the first time, micron-sized platinum group minerals (PGM) have been revealed in dunites and apodunite serpentinites of the Kyzyr-Burluisky ultramafic massif, occurring in the Kurtushibinsky ophiolite belt. Two groups of PGM have been characterized: Os–Ir–Ru and Pt–Pd, with significant predominance of the latter. The leading role of osmium in the composition of metallic solid solutions indicates a significant role of osmium at early stages of the process of ore formation and its mobilization from parent lherzolites. The later sulfides of rare platinum group elements (Ru, Os, Ir) with minor Cu, Ni и Fe, which compositions correspond to MeS, Me₄S₃, and Me₃S₂ were found. It is noted that Pd, together with Hg, are characteristic elements in the ore-forming system of late platinoids with Pt–Pd specialization. The process of the MPG formation included several stages. The earliest assemblage consists of Os–Ir–Ru solid solutions as well as phases Pt₃(Cu,Ni) and (Pt,Os,Re)₃(Ni,Fe,Cu). The rest of PGMs belongs to later assemblages and associates with processes of the mantle-crustal metasomatism, when, under influence of reduced fluids enriched in Hg and S and bearing such elements as Co, Cu, Pd, Au, Ag, Cd, processes of remobilization and redeposition of PGE took place.

Keywords: restitic ultramafites, ophiolites, platinum group minerals (PGM), Western Sayan Mountains, Kizir-Burluisky massif

REFERENCES

Ahmed A.H., Arai S. Platinum-group minerals in podiform chromitites of the Oman ophiolite. *Canad. Miner.* 2003. Vol. 41. P. 597–616.

Bezmen N.I., Brugmann G.E., Naldrett A.J. Mechanism of concentration of platinum group elements: partitioning between silicate and sulfide melts. *Int. Geol. Review.* 1991. Vol. 33. N 8. P. 784–792.

Chernyshov A.I., Yurichev A.N., Kicheeva A.V. Petrogeochemical characteristics of chrome-bearing ultramafites in the Kurtushibinsky ophiolite belt (Western Sayan). *Lithosphere*. **2019**. Vol. 19. N 5. P. 687–703 (in Russian).

Chernyshov A.I., Vorobyeva A.V., Yurichev A.N. Petrology of mafic-ultramafic Kizir-Burluksky massif (northeast of Western Sayan). *Bull. Tomsk Polytechnic University*. **2020**. Vol. 331. N 8. P. 199–207 (in Russian).

Distler V.V., Kryachko V.V., Yudovskaya M.A. Formation conditions of platinum-group metals in chromite ores of the Kempirsai ore field. *Geol. Ore Deposits*. **2003**. Vol. 45. N 1. P. 37–65.

Foley J.Y., Light T.D., Nelson S.W., Harris R.A. Mineral occurrences associated with mafic-ultramafic and related alkaline complexes in Alaska. In: *Mineral Deposits of Alaska*. Eds. R.A. Goldfarb, M.A. Miller. Economic Geology Monographs 9. **1997**. P. 396–449.

Garuti G., Zaccarini F. In situ alteration of platinum-group minerals at low temperature: evidence from serpentinized and weathered chromitites of the Vourinos Complex, Greece. *Canad. Miner.* **1997**. Vol. 35. P. 611–626.

Garuti G., Pushkarev E.V., Zaccarini F. Compositions and paragenesis of Pt alloys from chromitites of the Ural-Alaskan type Kytlym and Uktus complexes, Northern and Central Urals, Russia. *Canad. Miner.* **2002**. Vol. 40. P. 357–376.

Himmelberg G.R., Loney R. Characteristics and petrogenesis of alaskan-type ultramafic-mafic intrusions, Southeastern Alaska. *U.S. Geol. Surv. Prof. Papers*. **1995**. N 1564. P. 1–43.

Ivanov O.K. Concentrically zoned pyroxenite-dunite massifs of the Urals. Yekaterinburg: Ural University, **1997**. 546 p. (in Russian).

Kiseleva O.N., Zhmodik S.M., Agafonov L.V., Belyanin D.K., Damdinov B.B. Composition and evolution of PGE mineralization in chromite ores from the Il'chir ophiolite complex (Ospa-Kitoy and Kharanur areas, East Sayan). *Russian Geol. Geophys.* **2014**. Vol. 55. N 2. P. 259–272.

Krivenko A.P., Podlipsky M.Yu., Kubyshev A.I., Katanov S.G. Prospects of chromite-bearing and platinum-bearing of hyperbasites of Upper-Amyl region in the Western Sayan. In: *Mineral resources of Krasnoyarsk region*. Krasnoyarsk, **2002**. P. 314–324 (in Russian).

Krivenko A.P., Podlipsky M.Yu., Agafonov L.V. Ore mineralization of hyperbasites of Ergaksky massif and prospects for its chromite-bearing. In: *Conditions and development of natural resources of Tuva and adjacent regions of Central Asia. Geo-ecology of natural environment and society*. Vol. 8. Kyzyl, **2005**. P. 32–44 (in Russian).

Malich K.N., Badanina I.Yu., Knauf V.V., Meisel T. Mineralogical-geochemical associations of platinumoids of dunite-garzburite and clinopyroxenite-dunite massifs. *Proc. Institute of Geology and Geochemistry, Ural Branch RAS*. **2013**. Vol. 160. P. 255–260 (in Russian).

Melcher F., Grum W., Simon G., Thalhammer T.V., Stumpfl E.F. Petrogenesis of the ophiolitic giant chromite deposits of Kempirsai, Kazakhstan: a study of solid and fluid inclusions in chromite. *J. Petrol.* **1997**. Vol. 38. P. 1419–1458.

Podlipsky M.Yu., Krivenko A.P. Platinum-chromite mineralization in ophiolite hyperbasites of the Western Sayan. In: *Platinum of Russia. New unconventional types of deposits and ore occurrences of platinum-containing raw materials*. **2005**. Vol. 6. P. 100–109 (in Russian).

Pushkarev E.V., Anikina E.V., Garuti J., Zaccarini F. Chromium-platinum deposits of nizhny-tagil type in the Urals: structural-substantial characteristic and a problem of genesis. *Lithosphere*. **2007**. N 3. P. 28–65 (in Russian).

Sidorov E.G., Kozlov A.P., Tolstykh N.D. Galmoechnan basite-hyperbasite massif and its platinum content. Moscow: Scientific world, **2012**. 288 p. (in Russian).

Smirnova T.A. Telluric iron in ultramafic rocks of Kempirsai pluton. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **1970**. Vol. 99. N 6. P. 745–748 (in Russian).

Sobolev V.S., Dobretsov N.L. Petrology and metamorphism of ancient ophiolites (a case study of the Polar Urals and Western Sayan). Novosibirsk: Nauka, **1977**. 222 p. (in Russian).

Talhammer T.V. Association of minerals of platinum group in massive chromite ores of Kempirsai ophiolite complex (Southern Urals) as manifestation of mantle metasomatism. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **1996**. Vol. 125. N 1. P. 25–36 (in Russian).

Workman R.K., Hart S.R. Major and trace element composition of the depleted MORB mantle (DMM). *Earth Planet. Sci.* **2005**. Vol. 231. P. 53–72.

Yurichev A.N. Accessory sulphides from chromitites of Kharcheruz ultramafic massif, the Polar Urals. *Ores and metals*. **2020**. N 4. P. 54–64 (in Russian).

Yurichev A.N., Chernyshov A.I. Platinum-bearing of chromitites from the Kurtushibinsky ophiolite belt, Western Sayan: new data. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2019**. N 5. P. 113–125 (in Russian, English translation: *Geol. Ore Deposits*. **2020**. Vol. 62. N 8. P. 787–795).

Yurichev A.N., Chernyshov A.I., Korbovyak E.V. Platinum group minerals from chromitites of Kempirsai ultramafic massif (the South Urals, Kazakhstan): new data. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2019**. Vol. 148. N 2. P. 76–86 (in Russian).

Yurichev A.N., Chernyshov A.I., Korbovyak E.V. Platinum-bearing of chromitites in the Kharcheruz ultramafic massif (the Polar Urals): new data. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2020**. Vol. 149. N 3. P. 38–53 (in Russian).

Zhou M-F., Robinson P., Malpas J., Li Z. Podiform chromites in the Luobusa Ophiolite (Southern Tibet): implications for melt-rock interaction and chromite segregation in the upper mantle. *J. Petrol.* **1996**. Vol. 37. P. 3–21.

**НОВЫЕ
МИНЕРАЛЫ**

**ЛАЗУРИТ: ПОДТВЕРЖДЕНИЕ СТАТУСА МИНЕРАЛЬНОГО ВИДА
С ФОРМУЛОЙ $\text{Na}_7\text{Ca}(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{SO}_4)\text{S}_3^{\cdot-} \cdot \text{H}_2\text{O}$ И НОВЫЕ ДАННЫЕ**

© 2021 г. д. чл. А. Н. Сапожников^{1, *}, д. чл. Н. В. Чуканов^{2, 3, **}, Р. Ю. Шендрик¹,
М. Ф. Вигасина³, д. чл. В. Л. Таусон¹, С. В. Липко¹, д. чл. Д. И. Белаковский⁴,
д. чл. В. И. Левицкий¹, Л. Ф. Суворова¹, д. чл. Л. А. Иванова⁵

¹Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, ул. Фаворского, 1а, Иркутск, 664033 Россия

²Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Московская область, 142432 Россия

³Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Геологический факультет, Воробьевы горы, Москва, 119899 Россия

⁴Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН, В-71, Ленинский пр., 18-2, Москва, Россия

⁵Институт Земной коры СО РАН, ул. Лермонтова, 128, Иркутск, 664033 Россия

*e-mail: sapozh@igc.irk.ru

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

Подтвержден статус лазурита как самостоятельного минерального вида. Неотипный образец лазурита из Малобыстринского месторождения (Прибайкалье) изучен методами электроннозондового анализа, аналитической химии, ЭПР, инфракрасной, рамановской, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, спектроскопии поглощения и люминесценции в видимом и ультрафиолетовом диапазонах и порошковой рентгенографии. Эмпирическая формула неотипного образца — $(\text{Na}_{6,97}\text{Ca}_{0,88}\text{K}_{0,10})_{7,96}[\text{Si}_{6,04}\text{Al}_{5,96}]_{12}\text{O}_{24}(\text{SO}_4)_{1,09}(\text{S}_3^{\cdot-})_{0,55}\text{S}_{0,05}^{2-}\text{Cl}_{0,04} \cdot 0,72\text{H}_2\text{O}$, где $\text{S}_3^{\cdot-}$ — трисульфидный анион-радикал, являющийся синим хромофором. Идеализированная формула $\text{Na}_7\text{Ca}(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{SO}_4)\text{S}_3^{\cdot-} \cdot \text{H}_2\text{O}$ утверждена Комиссией по новым минералам, номенклатуре и классификации Международной минералогической ассоциации 2 марта 2021 г. (заявка № 20-Н). Структура лазурита характеризуется соразмерной и несоразмерной модуляцией; параметр кубической псевдоячейки равен 9.087(3) Å. Неотипный образец оптически слабо анизотропный, $n_{\min} = 1.523(2)$, $n_{\max} = 1.525(2)$.

Ключевые слова: лазурит, новая формула, трисульфидный анион-радикал, группа содалита, Малобыстринское месторождение, Прибайкалье

DOI: 10.31857/S0869605521040055

ВВЕДЕНИЕ

Ювелирно-поделочный камень ляпис-лазурь, известный человечеству многие тысячелетия, использовался для украшения роскошных дворцов правителей Востока, при изготовлении ювелирных изделий и амулетов, для добычи ценной краски насыщенно-синего цвета. Ляпис-лазурь представляет собой полиминеральный агрегат с высокими содержаниями лазурита и/или других минералов группы содалита различных оттенков синего цвета. Ювелирные свойства породы определяются цветом этих минералов, их количеством, однородностью распределения, зернистостью.

Название “лазурит” было принято Международной минералогической ассоциацией (ММА) на основании работы (Brögger, Bäckström, 1891), в которой было дано первое научное описание этого минерала. Впоследствии лазурит рассматривался как ми-

нерал группы содалита, содержащий значительные количества сульфидной серы, однако вопрос о химической формуле этого минерала долгое время оставался дискуссионным.

На основании данных рентгеноструктурного анализа для лазурита была предложена идеальная формула $\text{Na}_6\text{Ca}_2(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})\text{S}_2$ (Hassan et al., 1985). Однако эта формула, которая была вынесена в заголовок цитированной статьи и впоследствии вошла в список минеральных видов ММА, не соответствует структурным данным: в обоих образцах, изученных Хассаном с соавторами, молярное содержание ионов SO_4^{2-} существенно выше, чем содержание ионов S^{2-} . Более того, данные о химическом составе образцов, изученных в работе (Hassan et al., 1985), соответствуют эмпирическим формулам $\text{Na}_{5,88}\text{Ca}_{1,65}\text{Mg}_{0,71}\text{K}_{0,25}\text{Fe}_{0,04}(\text{Al}_{5,96}\text{Si}_{6,04}\text{O}_{24})(\text{SO}_4)_{1,26}\text{S}_{0,66}^{2-}\text{Cl}_{0,26}$ и $\text{Na}_{6,79}\text{Ca}_{1,06}\text{K}_{0,021}(\text{Al}_{5,80}\text{Si}_{6,20}\text{O}_{24})(\text{SO}_4)_{1,53}\text{S}_{0,60}^{2-}\text{Cl}_{0,06}$, которые не являются электро-нейтральными, а первая из этих формул соответствует образцу, загрязненному Mg-содержащим минералом (предположительно, диопсидом). Также следует отметить, что ни эти эмпирические формулы, ни идеализированная формула $\text{Na}_6\text{Ca}_2(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})\text{S}_2$ не содержат хромофоров, присутствие которых могло бы объяснить синий цвет минерала.

Более общая формула лазурита $(\text{Na},\text{Ca})_{7-8}(\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{24})(\text{SO}_4,\text{S},\text{Cl})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ приведена в справочнике В.А. Дира с соавторами (Deer et al., 2004). Эмпирические формулы трех других образцов минералов группы содалита синего цвета, содержащих сульфидную серу, рассчитанные на основе данных электроннозондовых анализов, ИК- и рамановских спектров, с учетом требования баланса зарядов, следующие (Chukanov et al., 2020a): $(\text{Na}_{6,66}\text{K}_{0,26}\text{Ca}_{0,16})(\text{Si}_{6,44}\text{Al}_{5,54}\text{Fe}_{0,02}^{3+}\text{O}_{24})(\text{S}_3^-)_{0,80}(\text{S}^{2-},\text{SO}_4^{2-})_{0,35}\text{Cl}_{0,18}(\text{CO}_2)_{0,22} \cdot 1,13\text{H}_2\text{O}$; $(\text{Na}_{6,38}\text{Ca}_{1,22}\text{K}_{0,12})(\text{Si}_{6,10}\text{Al}_{5,86}\text{Fe}_{0,04}^{3+}\text{O}_{24})(\text{S}^{2-},\text{SO}_4^{2-})_{1,30}(\text{S}_3^-)_{0,16}(\text{CO}_2)_{0,16} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, (образцы из месторождения Сар-и Санг, Афганистан); $(\text{Na}_{7,43}\text{K}_{0,16}\text{Ca}_{0,43})(\text{Si}_{6,17}\text{Al}_{5,75}\text{Fe}_{0,08}^{3+}\text{O}_{24})(\text{S}^{2-},\text{SO}_4^{2-})_{1,21}(\text{S}_3^-)_{0,15}\text{Cl}_{0,06}(\text{CO}_2)_{0,46} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (образец из Малобыстринского месторождения, Прибайкалье).

Все эти образцы содержат анион-радикал $\text{S}_3^{\cdot-}$, являющийся синим хромофором (Ostrovnikov et al., 2002; Steudel, 2003) и надежно выявляемый с помощью рамановской спектроскопии. В этих образцах не зарегистрировано присутствие аниона CO_3^{2-} , однако обнаружено присутствие молекул CO_2 , для количественного определения которых был разработан и применен специальный метод, основанный на ИК-спектроскопии (Chukanov et al., 2020a). Первой из приведенных формул соответствует идеализированная формула $\text{Na}_7[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}](\text{S}_3^{\cdot-}) \cdot \text{H}_2\text{O}$. Анионы S^{2-} и SO_4^{2-} имеют одинаковый заряд, поэтому однозначный вывод об идеализированных формулах двух других образцов, изученных в цитированной работе, может быть сделан только после отдельного определения содержаний сульфатной и сульфидной серы с использованием методов аналитической химии.

Наряду с наиболее распространенным кубическим лазуритом были описаны оптически анизотропные образцы с ромбической, моноклинной и триклинной симметрией, которые трактовались как низкосимметричные разновидности лазурита (Иванов, Сапожников, 1985; Сапожников и др., 1993; Deer et al., 2004). Впоследствии “ромбический лазурит” был утвержден в качестве самостоятельного минерального вида с названием “владимировановит” и формулой $\text{Na}_6\text{Ca}_2[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}](\text{SO}_4,\text{S}_3,\text{S}_2,\text{Cl})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Сапожников и др., 2011). Согласно данным химического анализа, в голотипном образце владимировановита из Тултуйского месторождения (Прибайкалье) содержится 11.37 мас. % SO_3 и 1.94 мас. % S сульфидной.

Следует отметить, что, как правило, наиболее высокими содержаниями сульфидной серы характеризуются образцы с высокими общими содержаниями серы, существенно превышающими 2 атома на формулу. Анализ сульфатной серы был выполнен для кубического высокосернистого образца синего цвета из Малобыстринского месторождения (Sapozhnikov et al., 2021). Его эмпирическая формула $(\text{Na}_{6,97}\text{Ca}_{0,88}\text{K}_{0,10})_{\Sigma 7,96}[(\text{Al}_{5,96}\text{Si}_{6,04})_{\Sigma 12}\text{O}_{24}](\text{SO}_4)_{1,09}^{2-}(\text{S}_3^-)_{0,55}\text{S}_{0,05}^{2-}\text{Cl}_{0,04} \cdot 0,72\text{H}_2\text{O}$, что соответствует идеализированной формуле $\text{Na}_7\text{Ca}[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}](\text{SO}_4)^{2-}\text{S}_3^- \cdot \text{H}_2\text{O}$. Этот образец был дополнительно изучен с применением комплекса спектроскопических методов, которые подтвердили правильность выводов о его составе (Chukanov et al., 2020b). Данные этих двух работ легли в основу заявки на подтверждение статуса лазурита как самостоятельного минерального вида с формулой конечного члена $\text{Na}_7\text{Ca}[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}](\text{SO}_4)^{2-}(\text{S}_3^-) \cdot \text{H}_2\text{O}$, поданной в Комиссию по новым минералам, номенклатуре и классификации ММА 2 марта 2021 г. (заявка № 20-Н). Большинство голосов (14 из 16) заявка была поддержана и новая формула лазурита была утверждена.

Учитывая отсутствие голотипного образца лазурита, описанный в заявке образец был утвержден в качестве неотипа этого минерала. В настоящее время неотип лазурита хранится в коллекции Минералогического музея им. А.В. Сидорова (ИРНИТУ), Иркутск, Россия с регистрационным номером ММУ/МФ 27914. Почти все имеющиеся минералогические, кристаллохимические, химические и спектроскопические данные этого образца опубликованы (Chukanov et al., 2020b, Sapozhnikov et al., 2021). В настоящей статье мы приводим лишь основные физико-химические характеристики неотипа лазурита, уделяя основное внимание минералогическим аспектам.

УСЛОВИЯ НАХОЖДЕНИЯ И МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА НЕОТИПА ЛАЗУРИТА

Малобыстринское лазуритовое месторождение, на котором обнаружены породы с высокосернистым лазуритом, открыто в 1851 г. Г.М. Пермикиным. Месторождение расположено в междуречье Малой Быстрой и Лазурной (в 6 км выше их слияния) и является наиболее крупным среди прибайкальских месторождений. В пределах месторождения широко развиты доломит-кальцитовые породы, по составу занимающие промежуточное положение между доломитовыми и кальцитовыми мраморами. За его пределами эти породы практически не встречаются. Большая их часть, обычно принимаемая за вмещающие доломит-кальцитовые мраморы, формировалась вследствие широкого развития метасоматических процессов, что привело к дедоломитизации (кальцитизации) доломитовых мраморов при их скарнировании. Это мрамороподобные породы характеризуются неравномерностью строения и состава, специфическими геохимическими особенностями и нередко включают реликты исходных доломитовых мраморов. В магнезиальных мраморах часто присутствуют различного размера (до 1.0–1.5 м) будины гранитоидов и сиенитов, реже – мигматизированных гнейсов и сланцев основного состава (Иванов, Сапожников, 1985).

Породы с высокосернистым лазуритом отмечаются в линзовидных телах, имеющих размеры от 4×7 до 15×30 см, и в лазуритсодержащих кальцифирах. В первом случае это существенно лазуритовые породы с варьирующими в разных участках количествами форстерита, пироксена, кальцита, лазурита, а во втором – лазуритсодержащие кальцифиры с быстрином (рис. 1). В обоих случаях они приурочены к доломитовым мраморам.

Лазуритовые породы имеет такситовую текстуру, обусловленную неравномерным выделением темно-синего лазурита среди белого кальцита, диопсида, форстерита, редкого флогопита. Лазуритовые обособления сложены мономинеральными выделениями лазурита размером от 0.2 до 5 мм насыщенного темно-синего цвета, обычно с

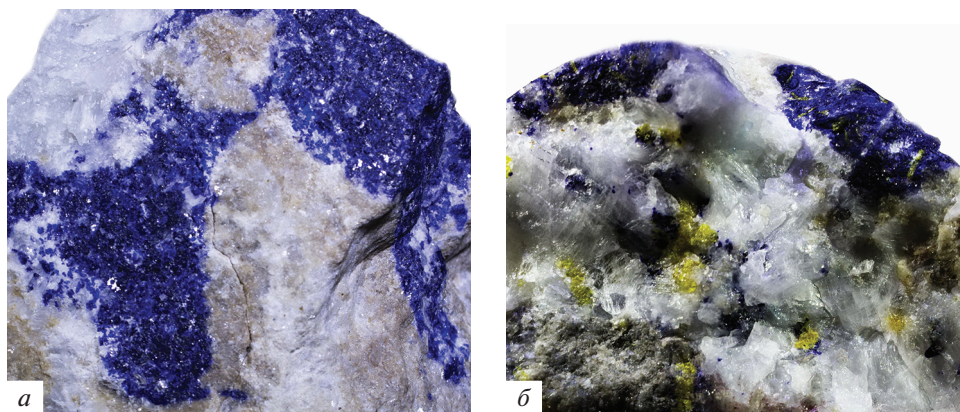


Рис. 1. Образцы пород с высокосернистым лазуридом: *а* – фрагмент линзовидного метасоматического тела, *б* – лазуридомсодержащий кальцифир с быстридом (желтые зерна). Ширины изображений – 15 и 3 см. Фото С.В. Липко.

Fig. 1. Samples of lazurite-bearing rocks: (*a*) fragment of a lenticular metasomatic body and (*b*) lazurite-bearing calciphyre with bystrite (yellow grains). Field of view widths: 15 cm (*a*) and 3 cm (*b*). Photographer: S.V. Lipko.

хорошо проявленной спайностью. Содержание в породе минералов составляют: флогопит – до 10%, форстерит – 5–20%, пироксен – 5–30%, кальцит – 40–60%, лазурит – 60–95%. Это редкий для Мало-Быстринского месторождения апокарбонатный лазуридовый метасоматит, развитый (в разных случаях) по ранним форстеритовым, пироксеновым и форстерит-пироксеновым скарнам магматического этапа. Об этом свидетельствуют наблюдения в шлифах: зерна форстерита и пироксена корродируются лазуридом и флогопитом, присутствуя в виде реликтов разной формы в пойкилобластиках лазурида, а также образуют кристаллы лазурида без каких-либо включений в нем при перекристаллизации. В кальците встречен доломит, развитый неравномерно в виде мелких реликтовых зерен (0–3%). Кроме них отмечены выделения корродированного пирита. Ранняя генерация кальцита (0–7% породы) представлена отдельными зернами с неровными зубчатыми краями. Более поздний (синлазуридовый) кальцит крупнокристаллический. В лазуриде кроме форстерита и диопсида могут присутствовать ранние так называемые скелетные (графические, диаблостовые) сростания (цепочки) пироксен-лазуридового состава размером 2–6 мм. Сплошные поликристаллические выделения лазурида могут достигать нескольких сантиметров и, как правило, являются более поздними продуктами перекристаллизации раннего лазурида. В целом доминирует гетерогранобластовая метасоматическая структура с участками микродиабластовой структуры с варьирующими в разных частях количествами диопсида, форстерита, кальцита, лазурида в виде самостоятельных выделений и сростаний друг с другом.

Второй тип пород представлен лазуридоносными кальцифирами, в которых преобладает кальцит (70–80%), встречается форстерит и пироксен (по 5–10%), лазурит 10–15% и присутствует быстрид (1–3%).

В шлифах в проходящем свете лазурит имеет насыщенную практически в каждом отдельном участке равномерную темно-синюю окраску. Его “бархатный” цвет отличается от цвета более низкосернистых образцов (как правило, являющихся членами изоморфного ряда лазурит–гауин) более интенсивной окраской. В шлифах обеих разновидностей пород лазурит имеет яркий, в различных оттенках темно-синий цвет, с одинаковым “внутренним” свечением минерала в проходящем свете. При наблюдении

ниях в скрещенных николях в трети случаев фиксируется практически полное погасание, но с появлением не черных, а темно-коричневых оттенков, свидетельствующих о слабо анизотропном характере его оптических свойств. В ряде случаев в скрещенных николях в лазурите проявляются четкие аномальные окраски темно-серых оттенков.

Изученные породы с высокосернистым лазуритом, с большой вероятностью, сформировались не в результате биметасоматического замещения алюмосиликатного субстрата (гранитов, сиенитов или нефелиновых сиенитов) в контакте с доломитовыми мраморами, что является обычным для лазуритовых месторождений (Коржинский, 1947; Иванов, Сапожников, 1985), а только по карбонатным протолитам — доломитовым мраморам, а также развитым по ним пироксеновым и форстеритовым кальцифирам и скарнам магматической стадии, которые изначально были обогащены самородной серой, или другими S-содержащими минералами — пиритом, баритом, ангидритом (Иванов, Сапожников, 1985). Сера наследовалась из протолитов в процессах лазуритообразования. В шлифах обоих типов пород прослеживается инфильтрационно-диффузионный характер образования лазурита в виде отдельных мелких зерен в кальцифирах, содержащих быстрит (высокосернистый минерал группы канкринита), или в графических (диабластовых, симплектитовых) сростаниях с кальцитом, форстеритом или диопсидом. Более крупные обособления лазурита возникают при его перекристаллизации. Образование высокосернистого лазурита серы на месторождениях Памира (Чуканов и др., 2020b) также обусловлено повышенными содержаниями серы в протолитах метасоматитов.

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕОТИПА ЛАЗУРИТА

Неотип лазурита был изучен с применением комплекса спектроскопических методов. В его ИК-спектре наблюдаются полосы валентных, смешанных и деформационных колебаний алюмосиликатного каркаса (соответственно при 1000 см^{-1} и в интервалах $600\text{--}720$ и $380\text{--}500\text{ см}^{-1}$), валентных (при 3420 см^{-1}) и деформационных (при 1622 и 1683 см^{-1}) колебаний локально неэквивалентных молекул воды, молекул CO_2 (при 2342 см^{-1}) и асимметричных валентных колебаний анионов SO_4^{2-} (при 1095 и 1138 см^{-1}). Последние полосы значительно более слабые, чем аналогичные полосы в спектре гаюина $\text{Ca}_2\text{Na}_6(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{SO}_4)_2$. Слабая полоса при 580 см^{-1} относится к асимметричным валентным колебаниям анион-радикала S_3^- (мода ν_3 ; Clark, Cobbold, 1978; Steudel, 2003; Li et al., 2011; Chivers, Elder, 2013).

Последняя полоса имеет низкий коэффициент экстинкции, поэтому для неотипного образца дополнительно был снят рамановский спектр, более чувствительный к присутствию анион-радикала S_3^- . Частоты (см^{-1}) и отнесение полос в рамановском спектре лазурита следующие (наиболее сильные полосы выделены полужирным шрифтом): **257** [деформационные колебания S_3^- (ν_2)], **285** [комбинация низкочастотных решеточных колебаний], **546** [симметричные валентные колебания S_3^- (ν_3), возможно перекрывание с полосой валентных колебаний *гош*- или *транс*- S_4], **585** [антисимметричные валентные колебания S_3^- (ν_3), возможно перекрывание с полосой валентных колебаний S_2^-], **811** [комбинационная мода S_3^- ($\nu_1 + \nu_2$)], **1093** [обертон S_3^- ($2 \times \nu_1$), возможно перекрывание с полосой валентных колебаний SO_4^{2-} ($\nu_3 - \text{F}_2$)], **1363** [комбинационная мода S_3^- ($2\nu_1 + \nu_2$)], **1638** [обертон S_3^- ($3 \times \nu_1$)], **1903** [комбинацион-

ная мода S_3^- ($3 \times \nu_1 + \nu_2$), 2181 [обертон S_3^- ($4 \times \nu_1$)], 2440 [комбинационная мода S_3^- ($4 \times \nu_2 + \nu_1$)], 2720 [обертон S_3^- ($5 \times \nu_1$)].

В видимой области спектра неотипного образца лазурита наблюдается максимум поглощения около 600 нм, относящийся к хромофорному центру S_3^- . Сравнение этого спектра со спектрами других изученных образцов S-содержащих минералов группы содалита в УФ и видимой области (Chukanov et al., 2020b) показывает, что неотипный образец лазурита не содержит значимых количеств хромофорных сульфидных групп иных, чем S_3^- ; не исключается лишь присутствие аниона S^{2-} , который не является хромофором.

В спектре ЭПР неотипа лазурита наблюдается широкая полоса с g-фактором 2.030 (Chukanov et al., 2020b), относящаяся к парамагнитным центрам S_3^- в содалитовой полости (Pinon et al., 1992; Goslar et al., 2009; Sapozhnikov et al., 2021). Другие парамагнитные центры в этом образце не были выявлены. Кроме того, неотипный образец лазурита не проявляет люминесценцию, характерную для ион-радикала S_2^- , присутствующего в некоторых образцах минералов группы содалита из месторождений ювелирно-поделочного лазурита (Chukanov et al., 2020b).

Данные рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) для неотипа лазурита показали присутствие аниона SO_4^{2-} и анион-радикала S_3^- с положением максимумов спин-орбитальных дублетов S $2p_{3/2-1/2}$ 168.3–169.5 и 163.4–164.6 эВ соответственно (Sapozhnikov et al., 2021).

Под поляризационным микроскопом неотипный образец лазурита слабо анизотропен с $n_{\min} = 1.523(2)$ и $n_{\max} = 1.525(2)$ ($\lambda = 589$ нм). Предположительно, оптическая анизотропия связана с модулированной кристаллической структурой (см. ниже). Высокое значение показателя преломления минерала (табл. 1) может служить диагностическим признаком лазурита.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ

Химический состав неотипного образца определен с помощью электроннозондового микроанализа (среднее из 28 локальных анализов); сульфатная сера определена с использованием методов аналитической химии; сульфидная сера рассчитана как разность между общей и сульфатной серой; вода определена с помощью термических методов; содержание CO_2 найдено с помощью специально разработанного метода на основе ИК-спектроскопии (Chukanov et al., 2020b). Содержания различных компонентов равны (мас. %): Na_2O 19.94, K_2O 0.43, CaO 4.56, Al_2O_3 28.02, SiO_2 33.48, SO_3 8.08, S 5.07, Cl 0.13, H_2O 1.20, $-O=(Cl,S)$ -0.45 (для сульфидной серы в составе анион-радикала S_3^- , в соответствии со спектроскопическими данными), сумма 100.46.

Расчет химического состава на $(Al + Si) = 12$ с применением оригинального метода вычисления вида сульфидной группы (Сапожников и др., 2011) привел к следующей эмпирической формуле: $(Na_{6.97}Ca_{0.88}K_{0.10})_{7.96}[Si_{6.04}Al_{5.96}]_{12}O_{24}(SO_4)_{1.09}(S_3^-)_{0.55}S_{0.05}^{2-}Cl_{0.04} \cdot 0.72H_2O$.

Отношение $S_3^- : S^{2-}$ рассчитано из условия баланса зарядов; присутствие значимых количеств других форм сульфидной серы исключается согласно приведенным выше спектроскопическим данным. Таким образом, сульфидная сера в изученном лазурите представлена главным образом анион-радикалом S_3^- . Упрощенная формула лазурита может быть записана в виде $Na_7Ca[Al_6Si_6O_{24}](SO_4)(S_3^-) \cdot nH_2O$. На основе условия локального баланса зарядов и структурных данных для сульфатных членов группы сода-

Таблица 1. Сравнительные данные для S-содержащих минералов группы содалита
 Table 1. Comparative data for S-bearing sodalite-group minerals

Минерал	Лазурит	Гаюин	Нозеан
Идеальная формула	$\text{Na}_7\text{Ca}(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{SO}_4)\text{S}^{2-} \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_6\text{Ca}_2(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{SO}_4)_2$	$\text{Na}_8(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{SO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$
Симметрия Пространственная группа	Кубическая $R\bar{4}3m$ (для псевдоячейки)	Кубическая $R\bar{4}3m$	Кубическая $R\bar{4}3m$
$a, \text{Å}$ Z	9,087 1	9,08–9,13 1	9,05–9,08 1
Сильные линии порошковой рентгенограммы: $d, \text{Å}$ ($I, \%$)	6,437 (18,4), 4,548 (8,3), 3,711 (100), 2,875 (16,3), 2,623 (29,5), 2,272 (8,3), 2,143 (15,7)	6,47 (16), 3,72 (100), 2,873 (14), 2,623 (25), 2,428 (8), 2,141 (14), 1,781 (10)	9,127 (10), 6,464 (36), 3,718 (100), 2,876 (24), 2,625 (49), 2,143 (25), 1,607 (11)
Оптические данные	Слабо анизотропный $n_{\text{min}} = 1,523$, $n_{\text{max}} = 1,525$	Изотропный $n = 1,494–1,509$	Изотропный $n = 1,461–1,495$
Плотность, г/см ³	2,400 (выч.) 2,39 (изм.)	2,44–2,50 (изм.)	2,21 (выч.) 2,30–2,40 (изм.)
Источники	Настоящая работа; Shukanov et al., 2020b; Sapozhnikov et al., 2021	Taylor, 1967; Löhn, Schulz, 1968; Bur- ragato et al., 1982; Hassan, Buseck, 1989; Deer et al., 2004	Taylor, 1967; Hassan, Grundy, 1989; Deer et al., 2004

лита можно предположить, что в лазурите внекаркасные катионы и анионы сгруппированы в кластеры $[\text{Na}_3\text{Ca} \cdot \text{SO}_4]^{3+}$ и $[\text{Na}_4 \cdot (\text{S}_3^-)]^{3+}$, что позволяет группе S_3^- занимать в структуре до половины содалитовых полостей (β -ячеек). С использованием лабораторного комплекса “ДТА – масс-спектрометр” зафиксировано выделение серы в виде SO_2 в двух температурных интервалах – 960–1250 и 1350–1450 °С, что связано с присутствием ее в лазурите в двух формах – сульфидной и сульфатной. Вода выделяется в интервале 150–585 °С.

Микронзондовый анализ другого образца лазурита с темно-синей “бархатной” окраской из кальцифиров с быстримом показал еще большее содержание общей серы, соответствующее 25.42 мас. % SO_3 (среднее из 30 локальных анализов). Такое высокое содержание общей серы в лазурите установлено впервые. К сожалению, для этого образца нам не удалось с помощью химических методов определить количество сульфатной серы из-за недостатка каменного материала.

Сравнение идеальных формул минералов, приведенных в табл. 1, выявляет различие в величине заряда внекаркасных катионов. В нозеане $\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ он равен +8, изученном минерале +9, гаюине $\text{Na}_6\text{Ca}_2[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}](\text{SO}_4)_2 + 10$ ед. заряда при одном и том же числе внекаркасных катионов в ячейке.

РЕНТГЕНОГРАФИЯ И КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Рентгенографическое изучение проведено фотометодом монокристалла (камера РКВ-86, Си-излучение) и с помощью автоматического порошкового дифрактометра D8 ADVANCE. Рентгенограммы минерала содержат основные и сверхструктурные рефлексы. Сверхструктурные отражения двух типов – соответствуют соразмерной и несоизмерной сверхструктуре.

Проведено индицирование всех сверхструктурных линий порошковой дифрактограммы по методике, изложенной в работе (Сапожников, 1990), с использованием индексов базовой псевдоячейки и параметра несоизмерной модуляции структуры. Рефлексы с целочисленными индексами (hkl) относятся к базовой псевдоячейке с $a = 9.087(3)$ Å; серии сателлитных рефлексов с $(h \pm 0.5, k \pm 0.5, l \pm 0.5)$ и $(h \pm n, k \pm n, l)$ ($n = 0.1479$) связаны с соразмерной и несоизмерной модуляцией соответственно (Сапожников et al., 2021). Малая величина (0.002 Å) среднего значения модуля разности измеренных и вычисленных межплоскостных расстояний сателлитов показала удивительное постоянство их несоизмерного смещения от основных линий псевдоячейки. Параметр псевдоячейки a , параметр модуляции n и период несоизмерной модуляции структуры T_m связаны соотношением: $a = nT_m$. В изученном минерале период несоизмерной модуляции равен 61.82 Å, тогда как в структуре обычного прибайкальского кубического лазурита он составляет 41.73 Å (Сапожников, 1990).

Как отмечалось выше, идеальная формула лазурита $\text{Na}_6\text{Ca}_2[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]\text{S}_2$, предложенная Хассаном с соавторами (Hassan et al., 1985) и фактически соответствующая “сульфидному содалиту” (Таусон и др., 1998), недостаточно полно отражает его химический состав и свойства. Формула $\text{Na}_7\text{Ca}(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{SO}_4)\text{S}_3^- \cdot n\text{H}_2\text{O}$, установленная в настоящей работе, более обоснована. Она учитывает наличие объемной сульфатной группы в структуре лазурита, присутствие которой объясняет более высокий, по сравнению с “сульфидным содалитом”, параметр элементарной ячейки. Новая формула лазурита объясняет кажущийся избыток атомов сульфидной серы, возникающий при пересчете состава на формулу Хассана, и определяет темно-синий “бархатный” цвет минерала присутствием полисульфидного иона S_3^- в качестве минералообразующего компонента.

Как показали наши исследования образцов синих минералов группы лазурита из месторождений Прибайкалья, Памира и Афганистана, подавляющее большинство их (более 90%) содержит более 1.5 групп SO_4^{2-} на формулу с $Z = 1$. В отличие от голотипа лазурита, такие образцы следует трактовать как сульфид-содержащую разновидность гаюина. Также важно разделять употребление термина “лазурит” в минералогическом и геммологическом аспектах (в последнем случае этот термин, как и термины “ляпис-лазурь”, “ляпис-лазули”, относится к специфической декоративной горной породе или полиминеральному агрегату, в котором преобладает синий минерал группы содалита).

Эмпирическая формула владимировановита $(\text{Na}_{6.36}\text{Ca}_{1.52})(\text{Si}_{6.03}\text{Al}_{5.97}\text{O}_{24})(\text{SO}_4)_{1.57}(\text{S}_3^-)_{0.218}(\text{S}^{2-})_{0.016}\text{Cl}_{0.04} \cdot 0.62\text{H}_2\text{O}$, выведенная на основе химического анализа сульфатной серы с учетом требования баланса зарядов (Сапожников и др., 2011), соответствует диморфу сульфид-содержащего гаюина.

Авторы благодарны рецензенту за полезные рекомендации. Работа выполнена в рамках государственного проекта ФНИ № 0284-2021-0002 (кристаллохимический и минералогенетический анализ, изучение химического состава, ЭПР, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия и спектроскопия в видимой области) и темы Государственного задания, номер государственной регистрации АААА-А19-119092390076-7 (ИК-спектроскопия минералов группы содалита, включая неотип лазурита) при поддержке Российского научного фонда, грант № 18-29-12007_мк (рамановская спектроскопия и оптические характеристики).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Иванов В.Г., Сапожников А.Н. Лазуриды СССР. Новосибирск: Наука, 1985. 173 с.
 Коржинский Д.С. Биметасоматические флогопитовые и лазуритовые месторождения архея Прибайкалья // Труды ИГН. Петрограф. сер. 1947. Вып. 29. 164 с.
 Сапожников А.Н. Индексирование дополнительных отражений на дебаеграммах лазурита в связи с исследованием модуляции его структуры // ЗВМО. 1990. Т. 119. Вып. 1. С. 110–116.
 Сапожников А.Н. О модулированной структуре лазурита из месторождений Юго-Западного Памира // Кристаллография. 1992. Т. 37. Вып. 4. С. 889–893.
 Сапожников А.Н., Иванов В.Г., Левицкий В.И., Пискунова Л.Ф. Структурно-минералогические особенности лазурита Юго-Западного Памира // ЗРМО. 1993. Т. 122. Вып. 1. С. 36–45.
 Таусон В.Л., Акимов В.В., Сапожников А.Н., Кузнецов К.Е. Изучение условий устойчивости и структурно-химических превращений прибайкальского лазурита // Геохимия. 1998. № 8. С. 803–820.

Lazurite: Validation as a Mineral Species with the Formula $\text{Na}_7\text{Ca}(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{SO}_4)\text{S}_3^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ and New Data

A. N. Sapozhnikov^{a, *}, N. V. Chukanov^{b, c, **}, R. Yu. Shendrik^a, M. F. Vigasina^c, V. L. Tauson^a, S. V. Lipko^a, D. I. Belakovskiy^d, V. I. Levitskii^a, L. F. Suvorova^a, and L. A. Ivanova^e

^aVinogradov Institute of Geochemistry, Siberian Branch RAS, Irkutsk, Russia

^bInstitute of Problems of Chemical Physics, RAS, Chernogolovka, Moscow region, Russia

^cFaculty of Geology, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

^dFersman Mineralogical Museum RAS, Moscow, Russia

^eInstitute of the Earth's Crust, Siberian Branch RAS, Irkutsk, Russia

*e-mail: sapozh@igc.irk.ru

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

The status of lazurite as a valid mineral species has been confirmed. The neotype specimen from the Malobystrinskoe gem lazurite deposit, Baikal Lake area has been investigated by means of electron microprobe analyses, analytical chemistry, ESR, IR, Raman, X-ray photoelectron spectroscopy, absorption and luminescence spectroscopy in UV and visible ranges and powder X-ray diffraction. The empirical formula of the neotype sample is $(\text{Na}_{6.97}\text{Ca}_{0.88}\text{K}_{0.10})_{7.96}[\text{Si}_{6.04}\text{Al}_{5.96}]_{12}\text{O}_{24}(\text{SO}_4)_{1.09}(\text{S}_3^{\cdot-})_{0.55}\text{S}_{0.05}^{2-}\text{Cl}_{0.04} \cdot 0.72\text{H}_2\text{O}$ where $\text{S}_3^{\cdot-}$ is trisulfide radical anion which is a blue chromophore. The idealized formula $\text{Na}_7\text{Ca}(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{SO}_4)\text{S}_3^{\cdot-} \cdot \text{H}_2\text{O}$ has been approved by the IMA Commission on New Minerals, Nomenclature and Classification, proposal No. 20-H. The crystal structure of lazurite is characterized by commensurate and incommensurate modulations; the a parameter of the cubic sub-cell is equal to 9.087(3) Å. The neotype sample is slightly birefringent, with $\alpha' = 1.523(2)$ and $\gamma' = 1.525(2)$.

Keywords: lazurite, new formula, trisulfide radical anion, sodalite group, Malobystrinskoe lazurite deposit, Baikal Lake area

REFERENCES

- Brögger W.C., Bäckström H., Die mineralien der Granatgruppe. *Z. Kryst. Miner.* **1891**. Vol. 18 P. 209–276.
- Burrigato F., Maras A., Rossi A. The sodalite group minerals in the volcanic areas of Latium. *N. Jahrb. Miner., Monatsh.* **1982**. P. 433–445.
- Chivers T., Elder P.J.W. Ubiquitous trisulfur radical anion: fundamentals and applications in materials science, electrochemistry, analytical chemistry and geochemistry. *Chem. Soc. Revs.* **2013**. Vol. 42. P. 5996–6005.
- Chukanov N.V., Vigasina M.F., Zubkova N.V., Pekov I.V., Schäfer C., Kasatkin A.V., Yapaskurt V.O., Pushcharovsky D.Yu. Extra-framework content in sodalite-group minerals: Complexity and new aspects of its study using infrared and Raman spectroscopy. *Minerals.* **2020a**. Vol. 10(4). Art. 363.
- Chukanov N.V., Sapozhnikov A.N., Shendrik R.Yu., Vigasina M.F., Steudel R. Spectroscopic and crystal-chemical features of sodalite-group minerals from gem lazurite deposits. *Minerals.* **2020b**. Vol. 10. Art. 1042.
- Clark R.J.H., Cobbold D.G. Characterization of sulfur radical-ions in solutions of alkali polysulfides in dimethylformamide and hexamethylphosphoramide and in solid-state in ultramarine blue, green, and red. *Inorg. Chem.* **1978**. Vol. 17. P. 3169–3174.
- Deer W.A., Howie R.A., Wise W.S., Zussman J. Rock-forming minerals. Volume 4B. Framework silicates: silica minerals. Feldspathoids and the zeolites. London: The Geological Society, **2004**. 982 p.
- Goslar J., Lijewski S., Hoffmann S.K., Jankowska A., Kowalak S. Structure and dynamics of $\text{S}_3^{\cdot-}$ radicals in ultramarine-type pigment based on zeolite A: Electron spin resonance and electron spin echo studies. *J. Chem. Phys.* **2009**. Vol. 130(20). Art. 204504.
- Hassan I., Buseck P. Cluster ordering and antiphase domain boundaries in hauyne. *Canad. Miner.* **1989**. Vol. 27. P. 173–180.
- Hassan I., Grundy H.D. The structure of nosean, ideally $\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}](\text{SO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$. *Canad. Miner.* **1989**. Vol. 27. P. 165–172.
- Hassan I., Peterson R.C., Grundy H.D. The structure of lazurite, ideally $\text{Na}_6\text{Ca}_2(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})\text{S}_2$, a member of the sodalite group. *Acta Cryst. C.* **1985**. Vol. 41. P. 827–832.
- Ivanov V.G., Sapozhnikov A.N. Lazurites of the USSR. Novosibirsk: Nauka, **1985**. 172 p. (in Russian).
- Korzhinskiy D.S. Bimetasomatic phlogopite and lazurite deposits of the Archean Cisbaikalia. *Proc. IGN. Petrograph. ser.* **1947**. Vol. 29. 164 p. (in Russian).
- Li S., Liu M., Sun L. Preparation of acid-resisting ultramarine blue by novel two-step silica coating process. *Industr. Eng. Chem. Res.* **2011**. Vol. 50. P. 7326–7331.
- Löhn J., Schulz H. Strukturverfeinerung am gestörten Häüyn, $(\text{Na}_5\text{K}_1\text{Ca}_2)\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{SO}_4)_{1.5}$. *Neues Jahrbuch für Mineralogie – Abhandlungen.* **1968**. Vol. 109. P. 201–210 (in German with English abstract).
- Ostromov M., Fritsch E., Faulques E., Chauvet O. Etude spectrometrique de la lazurite du Pamir, Tajikistan. *Canad. Miner.* **2002**. Vol. 40. P. 885–893 (in French).
- Pinon V., Levillain E., Lelieur J. The $\text{S}_3^{\cdot-}$ radical as a standard for ESR experiments. *J. Magnetic Resonance.* **1992**. Vol. 96. P. 31–39.
- Sapozhnikov A.N. Indexing of additional reflection on Debye powder patterns relative to the study of structure modulation. *Zapiski VMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **1990**. Vol. 119(1). P. 110–116 (in Russian).

Sapozhnikov A.N. Modulated structure of lazurite from deposits in southwestern Pamir. *Sov. Phys. Crystallogr.* **1992**. Vol. 37. P. 470–472.

Sapozhnikov A.N., Ivanov V.G., Levitskiy V.I., Piskunova L.F. Structural-mineralogical features of lazurite from Southwestern Pamir. *Zapiski VMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **1993**. V. 122(1). P. 36–45 (in Russian).

Sapozhnikov A.N., Tauson V.L., Lipko S.V., Shendrik R.Yu., Levitskii V.I., Suvorova L.F., Chukanov N.V., Viggasina M.F. On the crystal chemistry of sulfur-rich lazurite, ideally $\text{Na}_7\text{Ca}(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{SO}_4)(\text{S}_3)^- \cdot n\text{H}_2\text{O}$. *Amer. Miner.* **2021**. Vol. 106. P. 226–234.

Stedel R. Inorganic polysulfides S_n^{2-} and radical anions $\text{S}_n^{\bullet-}$. *Elemental Sulfur und Sulfur-Rich Compounds II. Topics in Current Chemistry*. **2003**. Vol. 231. P. 127–152.

Tauson V.L., Akimov V.V., Sapozhnikov A.N., Kuznetsov K.E. Investigation of the stability conditions and structural-chemical transformations of Baikal lazurite. *Geochem. Int.* **1998**. Vol. 36. P. 717–733.

Taylor D. The sodalite group of minerals. *Contrib. Miner. Petrol.* **1967**. Vol. 16. P. 172–188.

МИНЕРАЛЫ И ПАРАГЕНЕЗИСЫ

МИНЕРАЛОГИЯ МЕДИ В БЕССУЛЬФИДНЫХ ЭНДОГЕННЫХ Pb–Zn–Sb РУДАХ ПЕЛАГОНИЙСКОГО МАССИВА, СЕВЕРНАЯ МАКЕДОНИЯ

© 2021 г. д. чл. Д. А. Варламов^{1, 2, *}, д. чл. В. Н. Ермолаева¹,
д. чл. Н. В. Чуканов², С. Янчев³

¹Институт экспериментальной минералогии РАН,
ул. Академика Осипьяна, 4, Черноголовка, 142432 Россия

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

³Факультет технологии и металлургии, Университет Святых Кирилла и Мефодия,
ул. Ругера Босковица, 16, Скопье, 1000 Северная Македония

*e-mail: dima@iem.ac.ru, cvera@mail.ru

Поступила в редакцию 02.04.2021 г.

После доработки 19.05.2021 г.

Принята к публикации 22.06.2021 г.

Изучены особенности поведения меди при образовании бессульфидных рудоносных метасоматитов Пелагонийского массива, Республика Северная Македония. Показано, что в процессе рудообразования имел место максимум активности меди, проявившийся в кристаллизации Si-содержащих силикатов и оксидов при полном отсутствии сульфидов и сульфосолей. Перед стадией спада активности меди она концентрировалась преимущественно в составе Pb- и Zn-содержащих арсенатов и ванадатов группы аделита–деклуазита, замещавших первичный породообразующий тилазит.

Ключевые слова: медь, изоморфизм, халькофильные элементы, метасоматиты, Пелагонийский массив, Северная Македония

DOI: 10.31857/S0869605521040079

ВВЕДЕНИЕ

Метасоматические породы, слагающие зону экзоконтакта раннепалеозойских метариолитов и апориолитовых сланцев с доломитовыми мраморами и баритовыми сланцами в окрестностях с. Нежилова (Пелагонийский массив, Республика Северная Македония), представляют собой редкий тип руд с высокими концентрациями халькофильных элементов (S, As, Sb, Zn, Pb, Cu), которые входят в состав кислородсодержащих соединений – преимущественно оксидов, силикатов, фосфатов и арсенатов. Под термином “баритовые сланцы” понимаются метаморфизованные терригенные породы с алевритовой структурой и слоистой текстурой, в основном кварц–алюмосиликатного состава, насыщенные баритом как в форме отдельных микрослоев, так и совместно с терригенной компонентой. Типичные содержания барита в этих породах варьируют в пределах 40–80 об. % (Чуканов и др., 2020). На протяжении последнего десятилетия минералогия руд Нежилова активно исследовалась. В частности, были идентифицированы главные и акцессорные минералы руд Нежилова, определена последовательность привноса халькофильных элементов и кристаллизации акцессорных минералов As, Sb, Zn, Pb (Chukanov et al., 2015; Jančev et al., 2016; Ермолаева и др., 2016), изучены закономерности изоморфизма и зональность минералов надгрупп пирохлора (Варламов и др., 2017), эпидота (Chukanov et al., 2018a), шпинели и хётбомита

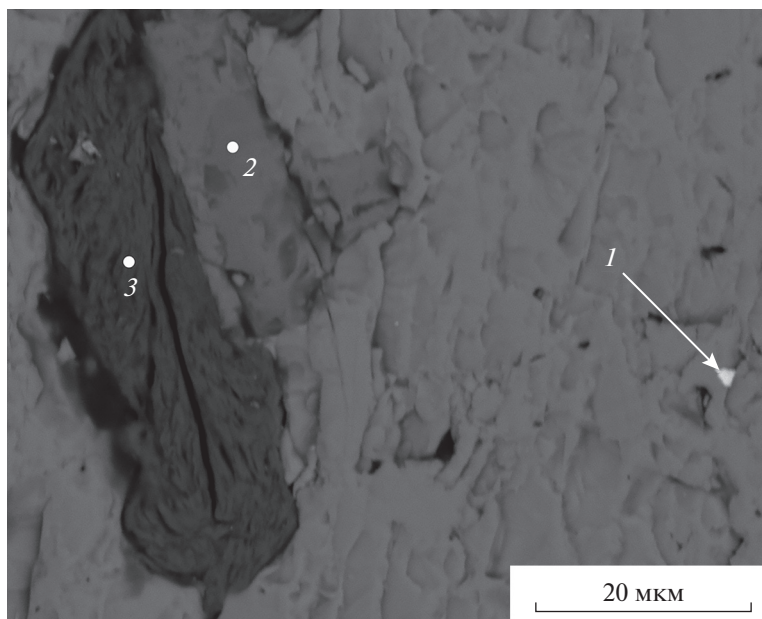


Рис. 1. Моттрамит (1) в тилазите в ассоциации с As-содержащим фторапатитом (2) и хлоритом (3). Изображение в отраженных электронах.

Fig. 1. Mottramite inclusion (1) in tilasite in association with As-bearing fluorapatite (2) and chlorite (3). BSE image.

(Ермолаева и др., 2018а), амфиболов (Chukanov et al., 2020), группы магнетоплюмбита (Чуканов и др., 2018), содержащих халькофильные элементы. Также изучались минеральные формы концентрирования мышьяка в рудах Нежилова. Полученные данные позволили выделить специфический тип бессульфидных руд метасоматического генезиса с высокими содержаниями халькофильных элементов. С той или иной степенью условности к рудам нежиловского типа можно отнести некоторые типы руд региона Бергслеген в Швеции, месторождений Франклин и Стерлинг Хилл в США, Комбат в Намибии. Была высказана и обоснована гипотеза, согласно которой образование руд нежиловского типа является результатом высокой фугитивности кислорода и активности бария и, как следствие, иммобилизации серы в форме барита (Чуканов и др., 2020).

Среди аксессуарных минералов руд Нежилова идентифицированы несколько десятков потенциально новых минеральных видов, относящихся к надгруппам пирохлора, эпидота, хёгбомита, амфиболов, группам магнетоплюмбита и ильменита. Некоторые из этих минералов, а именно нежиловит (Bermanec et al., 1996), пьемонтит-(Pb) (Chukanov et al., 2012), феррикоронадит (Chukanov et al., 2016) и цинковелесит (Chukanov et al., 2018b), утверждены в качестве самостоятельных минеральных видов.

Настоящая работа посвящена изучению минералогии меди в рудоносных метасоматитах Нежилова. Согласно данным, полученным в цитированных выше работах, медь является обычным примесным компонентом в силикатах и оксидах руд Нежилова, в которых содержание CuO обычно не превышает 2 мас. % (табл. 1, 2). При этом главными концентраторами меди являются минералы группы аделита–деклуазита с общей формулой $(\text{Ca,Pb})(\text{Mg,Zn,Cu})(\text{AsO}_4,\text{VO}_4)(\text{OH,F})$, кристаллизовавшиеся на более поздних стадиях рудообразования (табл. 3; рис. 1–3).

Таблица 1. Химический состав (мас. %) Cu-содержащих силикатов из бессульфидных руд Нежилова
Table 1. Chemical composition (wt %) of Cu-bearing silicates from sulfide-free Nežilovo ores

Компо- нент	Надгруппа эпидота					Надгруппа амфиболов				Слюда	Хлорит
	1	2*	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Na ₂ O	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	7.15	6.95	5.57	7.38	0.41	1.50
K ₂ O	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0.06	0.14	0.05	0.2	9.73	0.31
CaO	12.89	13.85	13.75	10.76	12.70	0.73	1.45	4.25	2.96	0.43	0.47
PbO	8.86	6.89	5.61	20.61	8.94	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
MgO	0.43	н.п.о.	1.23	н.п.о.	н.п.о.	10.76	11.17	13.69	13.16	18.15	23.21
CuO	1.11	1.77	1.57	1.11	1.93	1.34	0.66	1.18	0.64	2.52	0.63
ZnO	2.41	3.08	1.71	1.67	3.28	5.97	7.20	7.21	5.19	7.79	12.65
Mn ₂ O ₃	3.22	10.60	9.44	10.71	4.67	1.10	1.05	1.37	0.51	2.38	0.68
Fe ₂ O ₃	9.70	5.65	6.48	7.97	9.35	8.73	8.37	5.00	11.65	3.17	0.44
Al ₂ O ₃	15.93	13.89	13.02	12.19	15.48	5.39	5.96	3.68	5.43	10.91	12.31
REE ₂ O ₃	10.15	11.63	13.21	6.12	12.28	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
ThO ₂	н.п.о.	0.70	н.п.о.	0.34	0.67	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
TiO ₂	н.п.о.	н.п.о.	0.11	н.п.о.	0.72	н.п.о.	н.п.о.	0.29	0.08	0.37	0.15
SiO ₂	31.00	31.16	32.48	28.75	30.86	54.63	54.98	51.33	51.84	41.23	35.64
F	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0.53	н.п.о.	2.01	н.п.о.	1.15	0.38
—O=F ₂	0	0	0	0	0	0.22	0	0.85	н.п.о.	0.48	0.16
Cl	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0.06	0.07	0.11	0.09	н.п.о.	н.п.о.
—O=Cl ₂	0	0	0	0	0	0.01	0.02	0.02	0.02	н.п.о.	0
Сумма	95.70	99.49	98.91	100.27	100.88	96.22	97.98	94.85	99.11	97.76	88.21
Формульные коэффициенты											
Na	0	0	0	0	0	2.00	1.91	1.61	2.03	0.06	0.29
K	0	0	0	0	0	0.01	0.02	0.01	0.04	0.92	0.04
Ca	1.34	1.48	1.45	1.24	1.36	0.12	0.22	0.68	0.45	0.03	0.05
Pb	0.23	0.17	0.14	0.56	0.23	0	0	0	0	0	0
Mg	0.06	0	0.17	0	0	2.32	2.36	3.04	2.79	2.00	3.48
Cu	0.08	0.13	0.11	0.08	0.14	0.15	0.07	0.13	0.07	0.14	0.05
Zn	0.17	0.21	0.12	0.12	0.23	0.64	0.76	0.79	0.55	0.42	0.94
Mn	0.24	0.76	0.67	0.82	0.33	0.12	0.11	0.16	0.05	0.13	0.05
Fe	0.71	0.40	0.45	0.61	0.66	0.95	0.89	0.56	1.25	0.18	0.03
Al	1.82	1.54	1.43	1.45	1.71	0.92	1.00	0.65	0.91	0.95	1.46
REE	0.35	0.39	0.46	0.22	0.42	0	0	0	0	0	0
Th	0	0.01	0	0.01	0.01	0	0	0	0	0	0
Ti	0	0	0.01	0	0.05	0	0	0.03	0.01	0.02	0.01
Si	3.00	2.94	3.03	2.91	2.90	7.90	7.81	7.64	7.37	3.05	3.59
F	0	0	0	0	0	0.24	0	0.95	0	0.27	0.12
Cl	0	0	0	0	0	0.02	0.02	0.03	0.02	0	0
Базис расчета	8 катионов					13 катионов, кроме Na, K и Ca				Si + Al = = 4	10 ка- тионов

Примечание. * В сумму также входит 0.27 мас. % UO₂, что отвечает 0.01 а.ф. U. Номера анализов соответствуют эпидоту из баритовой руды (1), пьезмониту из баритовой руды (2), феррипьезмониту² из баритовой руды (3), феррипьезмониту-(Pb)³ из баритовой руды (4), алланиту-(Ce) из баритовой руды (5), магнизиорибекиту из силикатной руды (6), глаукофану из баритовой руды (7), ферривинчиту из баритовой руды (8), магнизиорарфведсониту из барит-тилазитовой руды (9), флогопиту из силикатной руды (10) и клинохлору из баритовой руды (11). Здесь и в последующих таблицах н.п.о. — “ниже предела обнаружения”.

^{2, 3} Минералы и их названия не утверждены КНМНМ ММА — примеч. редколлегии ЗРМО.

Таблица 2. Химический состав (мас. %) Cu-содержащих оксидов из бессульфидных руд Нежилова
Table 2. Chemical composition (wt %) of Cu-bearing oxides from sulfide-free Nežilovo ores

Компонент	1	2	3	4	5	6
PbO	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	17.82
CuO	1.63	1.24	0.50	1.08	0.72	0.94
ZnO	1.10	30.57	30.80	32.08	38.37	15.40
MgO	н.п.о.	0.33	0.97	0.33	0.53	н.п.о.
Fe ₂ O ₃	8.77	45.59	29.44	48.46	13.75	42.98
Mn ₂ O ₃	77.93	15.74	21.31	15.56	6.44	13.01
Al ₂ O ₃	н.п.о.	3.37	8.17	2.01	35.91	1.54
Y ₂ O ₃	1.19	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
TiO ₂	н.п.о.	1.10	5.28	0.28	2.70	8.56
SiO ₂	9.35	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
Sb ₂ O ₅	н.п.о.	н.п.о.	3.74	н.п.о.	2.26	0.39
Сумма	99.97	97.94	100.21	99.80	100.68	100.64
Формульные коэффициенты						
Pb	0	0	0	0	0	0.92
Cu	0.13	0.04	0.05	0.12	0.14	0.14
Zn	0.08	0.90	3.21	3.43	7.23	2.18
Mg	0	0.02	0.20	0.07	0.20	0
Fe	0.71	1.37	3.13	5.29	2.64	6.18
Mn	6.35	0.48	2.29	1.72	1.25	1.89
Al	0	0.16	1.36	0.34	10.80	0.35
Y	0.06	0	0	0	0	0
Ti	0	0.03	0.56	0.03	0.52	1.23
Si	1.00	0	0	0	0	0
Sb	0	0	0.20	0	0.21	0.03
Базис расчета	Si = 1	3 катиона	11 катионов		23 катиона	12 катионов, кроме Ca, Pb и REE

Примечание. Номера анализов соответствуют брауниту из тилазитовой руды (1), франклиниту из баритовой руды (2), цинковелеситу из оксидной руды (3), цинковелеситу из силикатной руды (4), цинкохёгбомуиту из баритовой руды (5) и нежиловиту из силикатной руды (6).

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Среди руд Нежилова можно выделить четыре главных типа (по преобладающему характеру минерализации) – баритовые, барит-тилазитовые, силикатные и оксидные. Подробное их описание дано в цитированных выше работах.

Исследование состава образцов проводилось методом рентгеноспектрального микроанализа с применением растрового электронного микроскопа Tescan Vega-II XMU (режим EDS, ускоряющее напряжение 20 кВ, ток электронного пучка 400 пА) и использованием системы регистрации рентгеновского излучения и расчета состава образца INCA Energy 450. Время накопления сигнала составляло 100 с. Диаметр электронного пучка 157–180 нм, размер зоны возбуждения – не более 5 мкм.

Изображения в режиме обратно-рассеянных электронов (BSE) получены с увеличением от 124^x до 350^x в сканирующем режиме при диаметре электронного пучка 60 нм. Более подробное описание метода изложено в статье (Варламов и др., 2017).

Таблица 3. Химический состав (мас. %) Cu-содержащих арсенатов и ванадатов из бессульфидных руд Нежилова**Table 3.** Chemical composition (wt %) of Cu-bearing arsenates and vanadates from sulfide-free Nežilovo ores

Компонент	1	2	3	4	5	6
CaO	25.92	22.41	24.30	22.80	4.28	8.39
SrO	н.п.о.	0.63	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
PbO	н.п.о.	1.64	1.56	0.57	47.29	37.09
CuO	0.41	10.34	9.42	25.01	14.38	12.43
ZnO	1.27	9.81	11.06	5.19	н.п.о.	н.п.о.
MgO	17.98	6.18	4.34	0.98	3.76	8.48
As ₂ O ₅	51.10	47.02	47.62	43.49	10.07	18.70
V ₂ O ₅	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	17.73	13.96
F	6.34	н.п.о.	н.п.о.	0.35	н.п.о.	2.12
–O=F ₂	2.67	0	0	0.15	0	0.89
Сумма	100.35	98.04	98.30	98.24	97.51*	100.28
Формульные коэффициенты						
Ca	1.01	0.98	1.07	1.02	0.27	0.45
Sr	0	0.02	0	0	0	0
Pb	0	0.02	0.02	0.01	0.75	0.50
Cu	0.01	0.32	0.29	0.79	0.64	0.47
Zn	0.03	0.29	0.34	0.16	0	0
Mg	0.97	0.38	0.26	0.06	0.33	0.63
As	0.97	1.00	1.02	0.95	0.31	0.49
V	0	0	0	0	0.69	0.46
F	0.73	0	0	0.05	0	0.34
Базис расчета	3 катиона					

Примечание. * Сумма анализа нормирована на 100% с учетом теоретического содержания H₂O 2.49 мас. %. Номера анализов соответствуют тилазиту (1), аделиту (2), аустиниту (3), конихальциту (4), моттрамиту (5), Pb-MgAs – минералу группы аделита-деклуазита (6) из барит–тилазитовой руды.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Типичные химические составы Cu-содержащих силикатов и оксидов из руд Нежилова приведены в табл. 1 и 2. Присутствие меди в значимых количествах установлено в минералах надгрупп эпидота, амфиболов, флогопите, клинохлоре, а также в акцессорных брауните, франклините, нежиловите и членах надгруппы хёгбомита. В клинопироксенах, тальке и ганите, являющихся более ранними минералами по отношению к амфиболам, флогопиту и франклиниту соответственно, медь не обнаружена.

В арсенатах и ванадатах группы аделита–деклуазита с общей формулой (Ca,Pb)(Mg,Zn,Cu)(AsO₄,VO₄)(OH,F) – аделите CaMg(AsO₄)(OH), аустините CaZn(AsO₄)(OH), конихальците CaCu(AsO₄)(OH), моттрамите PbCu(VO₄)(OH) и потенциально новом арсенате с формулой конечного члена PbMg(AsO₄)(OH), медь концентрируется в более значимых количествах (до 25 мас. % в конихальците, табл. 3).

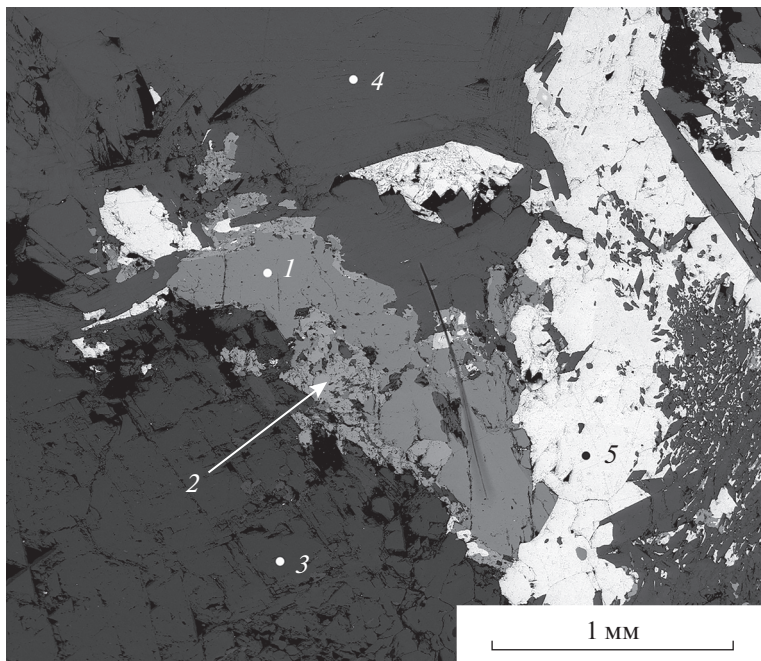


Рис. 2. Тилазит (1) с замещающим его агрегатом вторичных минералов группы аделита–деклуазита (2) в ассоциации с доломитом (3), флогопитом (4) и баритом (5). Изображение в отраженных электронах.

Fig. 2. Tilasite (1) with its replacement aggregate of secondary minerals of the adelite–descloisite group (2) in association with dolomite (3), phlogopite (4) and baryte (5). BSE image.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные данные подтверждают сделанный нами ранее вывод о том, что принос различных халькофильных элементов в процессе формирования руд Нежилова происходил не одновременно, а в последовательности $Zn \rightarrow Sb + Pb \rightarrow Cu (+Sb, As) \rightarrow Cu + + Pb \rightarrow Pb (+As)$. Наиболее ранние шпинелиды в этих рудах представлены цинкохромитом и ганитом, а наиболее ранний слоистый силикат магния – Zn-содержащим тальком (Ермолаева и др., 2016). Эти минералы не содержат меди, тогда как в более поздних минералах (франклините и флогопите) медь является обычным примесным компонентом.

На поздней (гидротермальной) стадии происходит замещение тилазита Cu- и Pb-содержащими минералами группы аделита–деклуазита (рис. 4, табл. 3), в которых содержание CuO достигает 25 мас. %, а содержание PbO в фазах с высокими содержаниями ванадия, в том числе в потенциально новом минерале группы аделита–деклуазита $(Pb,Ca)(Mg,Cu)(AsO_4,VO_4)(OH,F)$, может превышать 47 мас. % (см. анализы 5 и 6 в табл. 3). В наиболее поздних арсенатах, относящихся к группе аделита–деклуазита и кристаллизовавшихся на стадии спада активности свинца, содержание PbO не превышает 2.6 мас. %.

Характерно отсутствие широкого изоморфизма между ассоциирующими гидроксильными минералами группы аделита–деклуазита с общей формулой $(Ca,Pb)(Mg,Zn,Cu)(AsO_4,VO_4)(OH,F)$ при $OH \geq F$ и тилазитом $CaMg(AsO_4)F$. Во всех арсенатах подгруппы аделита содержание фтора не превышает 0.2 атома на формулу (а.ф.). Более высокие содержания фтора (до 0.34 а.ф.) отмечаются в минералах под-

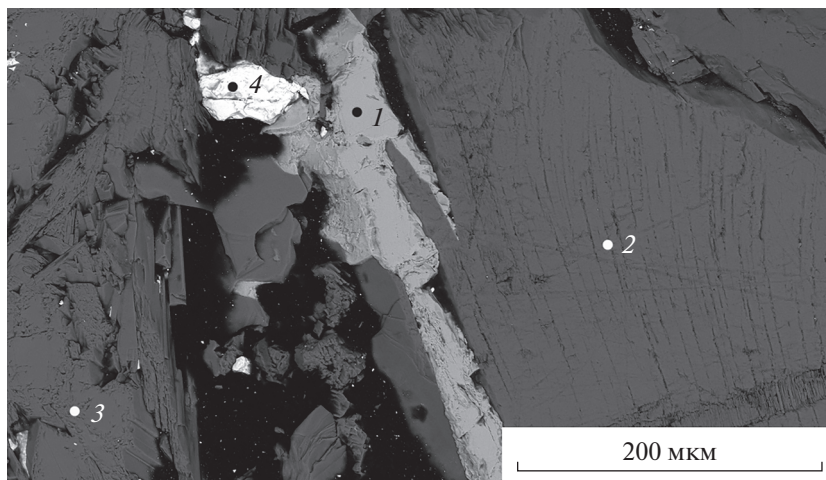


Рис. 3. Аделит (1) в ассоциации с флогопитом (2), амфиболом (3) и баритом (4). Изображение в отраженных электронах.

Fig. 3. Adelite (1) in association with phlogopite (2), amphibole (3) and baryte (4). BSE image.

группы деклуазита. В тилазите же содержание фтора всегда выше 0.8 а.ф. Очевидно, это связано с особенностями кристаллических структур членов группы тилазита и подгрупп аделита и деклуазита, в том числе с наличием в минералах группы аделита–деклуазита прочных водородных связей, стабилизирующих соответствующие им структурные типы (Ермолаева и др., 2018б). Например, в структуре аустинита $\text{CaZn}(\text{AsO}_4)(\text{OH})$ группы OH образуют водородную связь с коротким расстоянием $\text{O}\cdots\text{O}$ (2.723 Å) и углом $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$, равным 167° (Clark et al., 1997). В структуре моттрамита, принадлежащего подгруппе деклуазита, угол $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ существенно отличается от 180° и равен 143° (Cooper, Hawthorne, 1995). Эта особенность минералов подгруппы деклуазита способствует ослаблению водородной связи что, вероятно, послужило причиной вхождения фтора в структуру магниезильного аналога моттрамита из Нежилова.

Анализ химического состава пород медно-порфирового месторождения Сипрус Каза Гранде (Cyrpus Casa Grande), расположенного в Аризоне (США), показал, что триоктаэдрическая слюда и хлорит из неокисленных руд содержат менее 0.02 мас. % меди, тогда как биотит и хлорит из окисленных руд существенно обогащены медью (Hton, Veblen, 1993). Эти данные показывают, что в процессе метаморфизма или метасоматоза, протекающих в окислительных условиях, медь, входившая в неокисленных рудах в состав сульфидов, может переходить в состав новообразованных Mg-содержащих слоистых силикатов.

Эксперименты по синтезу Cu-содержащих амфиболов в силикатных системах в температурном интервале $740\text{--}990^\circ\text{C}$ (Hsu et al., 2017) показали, что коэффициент распределения меди между амфиболом и минералообразующим флюидом/расплавом составляет 0.066 и практически не зависит от температуры, состава флюида (включая содержание воды) и фугитивности кислорода. Аналогичные результаты получены в работе (Iveson et al., 2018), где также показано, что величина коэффициента распределения цинка между амфиболом и минералообразующим флюидом находится в пределах 2–3. Из этих данных вытекают два вывода. Во-первых, учитывая, что максимальное зафиксированное содержание CuO в амфиболах Нежилова составляет 1.34 мас. %,

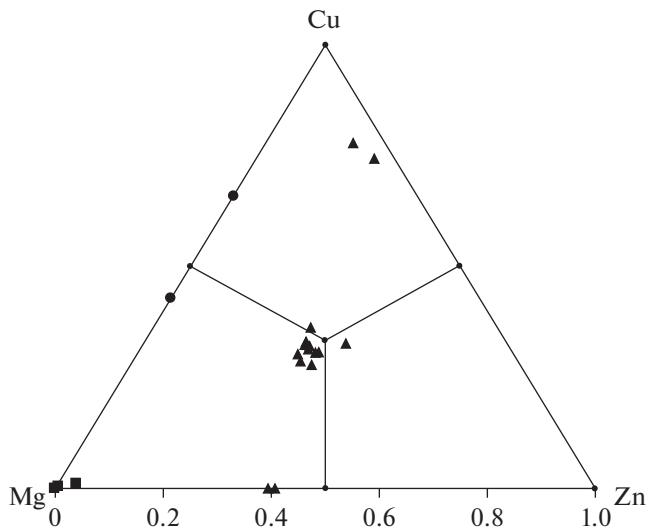


Рис. 4. Диаграмма составов минералов групп аделита–деклуазита и тилазита, $(\text{Ca,Pb})(\text{Mg,Zn,Cu})(\text{AsO}_4,\text{VO}_4)(\text{OH,F})$, в координатах Mg–Zn–Cu. Квадраты соответствуют тилазиту, треугольники – арсенатам подгруппы аделита, кружки – ванадатам подгруппы деклуазита.

Fig. 4. Compositions of minerals of the adelite–descloisite group and tilasite, $(\text{Ca,Pb})(\text{Mg,Zn,Cu})(\text{AsO}_4,\text{VO}_4)(\text{OH,F})$ in Mg–Zn–Cu coordinates. Symbols correspond to tilasite (squares), adelite subgroup arsenates (triangles), and descloisite-subgroup vanadates (circles).

можно предположить, что локальное содержание CuO в минералообразующем флюиде¹ значительно превосходило значения, типичные для руд метасоматического генезиса, содержащих халькофильные элементы в составе сульфидов и сульфосолей. Другой вывод заключается в том, что кристаллизация Cu- и Zn-содержащих амфиболов приводит к обогащению минералообразующей среды медью и обеднению ее цинком. Возможно, именно этим объясняется образование существенно медных членов группы аделита–деклуазита на заключительной гидротермальной стадии.

Привнос халькофильных элементов в Нежилове происходил в виде горячего флюида (предположительно, постриолитового). Учитывая это и тот факт, что результаты экспериментов по синтезу почти не зависят от состава расплава, сравнение распределения элементов между твердыми и жидкой фазами в рудах Нежилова с аналогичными данными экспериментальных работ представляется оправданным.

Породы метаморфического комплекса Пелагонийского массива формировались при температурах около $500\text{ }^\circ\text{C}$ и давлениях 13–15 кбар (Majer, Mason, 1983). Как отмечалось выше, для этих пород характерно отсутствие меди в пироксенах, тогда как в амфиболах содержание CuO достигает 1.2–1.3 мас. %. Иная ситуация имеет место в низкотемпературных ассоциациях силикатных минералов, связанных с фумарольной активностью вулкана Толбачик на Камчатке, которые формировались в приповерхностных условиях в температурном интервале $500\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$ (Shchipalkina et al., 2020). Содержание CuO в амфиболах из этих ассоциаций не превышает 2 мас. %, тогда как пироксены в значительной степени обогащены медью (до 24.7 мас. % CuO : Shchipalkina et al., 2020). Различное поведение меди в метасоматически измененных регионально-мета-

¹ Имеются в виду комплексные соединения меди, которые не обсуждаются авторами статьи – примеч. редакции ЗРМО.

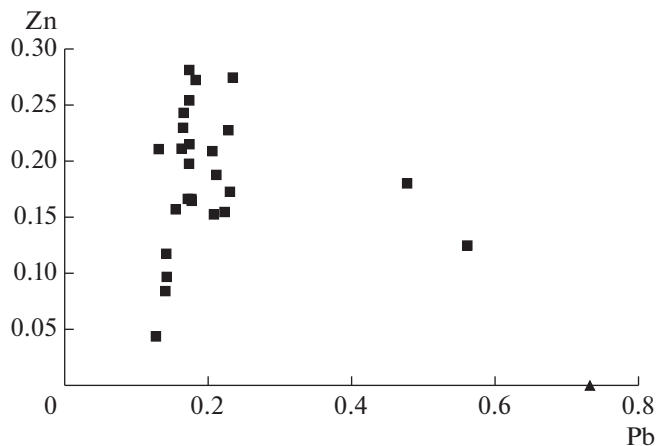


Рис. 5. Содержания Zn и Pb (а.ф.) в Cu-содержащих минералах надгруппы эпидота из руд Нежилова (квадраты) и голотипном образце пьемонтита-(Pb) (треугольник).

Fig. 5. Zn and Pb contents (a.f.u) in Cu-containing minerals of the epidote subgroup from Nežilovo ores (squares) and in the holotype sample of piemontite-(Pb) (triangle).

морфических породах и в фумарольных системах может быть связано как с влиянием давления на распределение меди между ассоциирующими амфиболами и пироксенами, так и с последовательностью кристаллизации этих минералов и характером изменений активности меди во времени.

При формировании руд Нежилова привнос свинца происходил по меньшей мере в две стадии, выявляемые по зональности минералов надгрупп пирохлора и апатита (Варламов и др., 2017; Ермолаева и др., 2018б). Более ранняя стадия, в ходе которой кристаллизовались Zn-содержащие амфиболы, слюды, тальк, а также (частично) минералы надгруппы эпидота, характеризовалась высокой активностью цинка. Вторая стадия привноса свинца происходила на фоне спада активности цинка. Эта закономерность хорошо видна на графике, связывающем содержания цинка и свинца в минералах надгруппы эпидота (рис. 5), на котором правая и левая ветви относятся ко второй стадии активного привноса Pb и к периоду между двумя максимумами активности Pb соответственно. Пьемонтит-(Pb) (крайняя правая точка на рис. 5) относится к голотипному образцу пьемонтита-(Pb) (Chukanov et al., 2012), который является наиболее поздним минералом надгруппы эпидота в рудах Нежилова. Содержания меди и цинка в нем ниже порога обнаружения, а содержание свинца составляет 0.73 а.ф.

Содержание меди в минералах надгруппы эпидота (рис. 6) не проявляет связи со стадийностью их кристаллизации. Большой разброс в содержаниях Cu на ранних стадиях может быть связан с упомянутым выше обогащением минералообразующего флюида медью в результате кристаллизации Cu-содержащих амфиболов.

ВЫВОДЫ

При фракционировании рудной системы Нежилова происходило накопление меди во флюиде. Учитывая, что максимальное зафиксированное содержание CuO в амфиболах Нежилова составляет 1.34 мас. % при содержании ZnO, варьирующем в пределах 5–10 мас. %, можно предположить, что локальная концентрация халькофильных элементов в минералообразующем флюиде многократно (на несколько порядков) превышала значения, типичные для руд метасоматического генезиса, содержащих

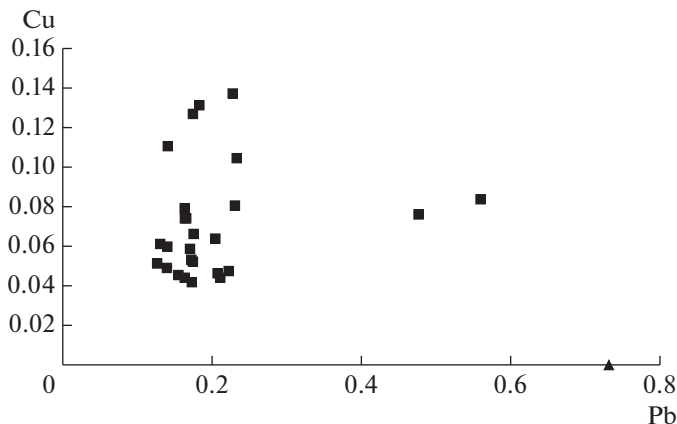


Рис. 6. Содержания Cu и Pb (а.ф.) в Cu-содержащих минералах надгруппы эпидота из руд Нежилова (квадраты) и голотипном образце пьемонтита-(Pb) (треугольник).

Fig. 6. Cu and Pb contents (apfu) in Cu-containing minerals of the epidote subgroup from Nežilovo ores (squares) and in the holotype sample of piemontite-(Pb) (triangle).

халькофильные элементы в составе сульфидов и сульфосолей. Образование существенно медных членов группы аделита–деклуазита указывает на то, что отношение Cu : Zn в минералообразующей среде возрастало на заключительной гидротермальной стадии рудообразования в результате кристаллизации Cu- и Zn-содержащих силикатов (в том числе амфиболов), имеющих большее кристаллохимическое сродство к цинку, нежели к меди.

Работа выполнена в соответствии с темами Государственного задания, номер государственного учета АААА-А19-119092390076-7 (ИПХФ РАН, минералого-генетический анализ) и 121031700049-6 (ИЭМ РАН, аналитические исследования).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Варламов Д.А., Ермолаева В.Н., Янчев С., Чуканов Н.В. Минералы надгруппы пироклора из несulfидной эндогенной ассоциации Pb–Zn–Sb–As минералов в Пелагонийском массиве, Македония // ЗРМО. **2017**. Т. 146. № 4. С. 65–78.

Ермолаева В.Н., Чуканов Н.В., Янчев С., Ван К.В. Эндогенный парагенезис несulfидных минералов халькофильных элементов в орогенной зоне “смешанной серии” Пелагонийского массива, Македония // Новые данные о минералах. **2016**. Вып. 51. С. 12–19.

Ермолаева В.Н., Варламов Д.А., Янчев С., Чуканов Н.В. Шпинелиды и минералы надгруппы хёгбомита из бесsulfидных эндогенных Pb–Zn–Sb–As ассоциаций в Пелагонийском массиве, Македония // ЗРМО. **2018a**. Т. 147. № 3. С. 27–43.

Ермолаева В.Н., Варламов Д.А., Чуканов Н.В., Янчев С. Формы концентрирования мышьяка в бесsulfидных эндогенных Pb–Zn–Sb рудах Пелагонийского массива, Македония // ЗРМО. **2018b**. Т. 147. № 4. С. 40–51.

Чуканов Н.В., Воробей С.С., Ермолаева В.Н., Варламов Д.А., Плечов П.Ю., Янчев С., Бовкун А.В., Гаранин В.К. Новые данные о химическом составе и колебательных спектрах минералов группы магнетоплюмбита // ЗРМО. **2018**. Т. 147. № 3. С. 44–58.

Чуканов Н.В., Варламов Д.А., Ермолаева В.Н., Янчев С. Роль бария в формировании бесsulfидных руд с халькофильными элементами в “Смешанной серии” Пелагонийского массива // ЗРМО. **2020**. Т. 149. № 1. С. 96–107.

Mineralogy of Copper in Nonsulfide Endogeneous Pb–Zn–Sb Ores of the Pelagonian Massif, Republic of North Macedonia

D. A. Varlamov^{a, b, *}, V. N. Ermolaeva^a, N. V. Chukanov^b, and S. Jančev^c

^aInstitute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka, Russia

^bInstitute of Problems of Chemical Physics RAS, Chernogolovka, Russia

^cFaculty of Technology and Metallurgy, Saints Cyril and Methodius University, Skopje, Macedonia

*e-mail: dima@iem.ac.ru, cvera@mail.ru

Behavior of copper under formation of sulfide-free ore-bearing metasomatites of the Pelagonian massif, Republic of North Macedonia has been studied. It is shown that there was a maximum of copper activity in the process of ore formation which resulted in the crystallization of Cu-bearing rock-forming silicates and oxides with complete absence of sulfides and sulfosalts. Before the stage of the decline in the activity of copper, it concentrated mainly in Pb- and Zn-containing arsenates and vanadates of the adelite–descloisite group, which replaced primary rock-forming tilazite.

Keywords: copper, isomorphism, chalcophile elements, metasomatic rocks, Pelagonian massif, North Macedonia

REFERENCES

- Bermanec V., Holtstam D., Sturman D., Criddle A.J., Back M.E., Scavnicar S. Nezilovite, a new member of the magnetoplumbite group, and the crystal chemistry of magnetoplumbite and hibonite. *Canad. Miner.* **1996**. Vol. 34. P. 1287–1297.
- Chukanov N.V., Varlamov D.A., Nestola F., Belakovskiy D.I., Goettlicher J., Britvin S.N., Lanza A., Jancev S. Piemontite-(Pb), $\text{CaPbAl}_2\text{Mn}^{3+}[\text{Si}_2\text{O}_7][\text{SiO}_4]\text{O}(\text{OH})$, a new mineral species of the epidote supergroup. *N. Jahrb. Mineral. Abh.* **2012**. Vol. 189. N 3. P. 275–286.
- Chukanov N.V., Jančev S., Pekov I.V. The association of oxygen-bearing minerals of chalcophile elements in the orogenic zone related to the “mixed series” complex near Nežilovo, Republic of Macedonia. *Macedonian J. Chem. Chem. Eng.* **2015**. Vol. 34. N 1. P. 115–124.
- Chukanov N.V., Aksenov S.M., Jančev S., Pekov I.V., Göttlicher J., Polekhovskiy Yu.S., Rusakov V.S., Nelyubina Yu.V., Van K.V. A new mineral species ferriconradite, $\text{Pb}[\text{Mn}_6^{4+}(\text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{3+})_2]\text{O}_{16}$: mineralogical characterization, crystal chemistry and physical properties. *Phys. Chem. Miner.* **2016**. Vol. 43. N 7. P. 503–514.
- Chukanov N.V., Zubkova N.V., Schäfer C., Varlamov D.A., Ermolaeva V.N., Polekhovskiy Yu.S., Jančev S., Pekov I.V., Pushcharovsky D.Yu. New data on ferriakasaite-(La) and related minerals extending the compositional field of the epidote supergroup. *Eur. J. Miner.* **2018a**. Vol. 30. N 2. P. 323–332.
- Chukanov N.V., Krzhizhanovskaya M.G., Jančev S., Pekov I.V., Varlamov D.A., Göttlicher J., Rusakov V.S., Polekhovskiy Yu.S., Chervonnyi A.D., Ermolaeva V.N. Zincovelesite-6N6S, $\text{Zn}_3(\text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{3+}, \text{Al}, \text{Ti})_8\text{O}_{15}(\text{OH})$, a new högbomite-supergroup mineral from Jacupica mountains, Republic of Macedonia. *Miner. Petrol.* **2018b**. Vol. 112. N 5. P. 733–742.
- Chukanov N.V., Vorobei S.S., Ermolaeva V.N., Varlamov D.A., Plechov P.Y., Jančev S., Bovkun A.V. New data on chemical composition and vibrational spectra of magnetoplumbite-group minerals. *Geol. Ore Deposits.* **2019**. Vol. 61. N 7. P. 637–646.
- Chukanov N.V., Zubkova N.V., Jančev S., Pekov I.V., Ermolaeva V.N., Varlamov D.A., Belakovskiy D.I., Britvin S.N. Zinc-rich and copper-bearing amphiboles from sulfide-free ore occurrences of the Pelagonian massif, Republic of North Macedonia. *Miner. Petrol.* **2020**. Vol. 114. P. 129–140.
- Chukanov N.V., Varlamov D.A., Ermolaeva V.N., Jančev S. Role of barium in the formation of sulfide-free ores with chalcophile elements in the “Mixed series” of the Pelagonian massif. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2020**. Vol. 149. N 1. P. 96–107 (in Russian).
- Clark L.A., Pluth J.J., Steele I., Smith J.V., Sutton S.R. Crystal structure of austinite, $\text{Ca-Zn}(\text{AsO}_4)\text{OH}$. *Miner. Mag.* **1997**. Vol. 61. P. 677–683.
- Cooper M.A., Hawthorne F.C. The crystal structure of mottramite, and the nature of Cu–Zn solid solution in the mottramite–descloisite series. *Canad. Miner.* **1995**. Vol. 33. P. 1119–1124.
- Ermolaeva V.N., Chukanov N.V., Jančev S., Van K. Endogenic oxide parageneses with chalcophile elements in the orogenic zone related to the “Mixed Series” of the Pelagonian massif, Republic of Macedonia. *New Data on Minerals.* **2016**. Vol. 51. P. 12–19.

Ermolaeva V.N., Varlamov D.A., Jančev S., Chukanov N.V. Spinel- and hōgbomite-supergroup minerals from sulfide-free endogenic Pb–Zn–Sb–As assemblage in Pelagonian Massif, Republic of North Macedonia. *Geol. Ore Deposits*. **2019**. Vol. 61. N 7. P. 628–636.

Ermolaeva V.N., Varlamov D.A., Chukanov N.V., Jančev S. Forms of arsenic concentration in sulfide-free endogenic Pb–Zn–Sb ores of the Pelagonian massif, Republic of North Macedonia. *Geol. Ore Deposits*. **2019**. Vol. 61. N 8. P. 782–790.

Hsu Y.-J., Zajacz Z., Ulmer P., Heinrich C.A. Copper partitioning between silicate melts and amphibole: experimental insight into magma evolution leading to porphyry copper ore formation. *Chem. Geol.* **2017**. Vol. 448. P. 151–163.

Ilton E.S., Veblen D.R. Origin and mode of copper enrichment in biotite from rocks associated with porphyry copper deposits; a transmission electron microscopy investigation. *Econ. Geol.* **1993**. Vol. 88. P. 885–900.

Iveson A.A., Rowe M.C., Webster J.D., Neill O.K. Amphibole-, clinopyroxene- and plagioclase-melt partitioning of trace and economic metals in halogen-bearing rhyodacitic melts. *J. Petrol.* **2018**. Vol. 59. N 8. P. 1579–1604.

Jančev S., Chukanov N.V., Ermolaeva V.N. Association of oxide minerals – concentrators of chalcophile elements (Pb, Zn, Sb) from the “Mixed series” near Nežilovo village, Macedonia. In: *Materials of the Third Congress of Geologists of Republic of Macedonia*. Struga, 30 September–2 October, **2016**. Vol. 2. P. 401–404.

Majer V., Mason R. High-pressure metamorphism between the Pelagonian Massif and Vardar Ophiolite belt, Yugoslavia. *Miner. Mag.* **1983**. Vol. 47. P. 139–141.

Shchipalkina N.V., Pekov I.V., Koshlyakova N.N., Britvin S.N., Zubkova N.V., Varlamov D.A., Sidorov E.G. Unusual silicate mineralization in fumarolic sublimates of the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia – Part 2: Tectosilicates. *Eur. J. Miner.* **2020**. Vol. 32. P. 121–136.

Varlamov D.A., Ermolaeva V.N., Jančev S., Chukanov N.V. Oxides of the pyrochlore supergroup from a nonsulfide endogenic assemblage of Pb–Zn–Sb–As minerals in the Pelagonian massif, Macedonia. *Geol. Ore Deposits*. **2018**. Vol. 60. N 8. P. 717–725.

Varlamov D.A., Ermolaeva V.N., Chukanov N.V., Yanchev S., Vigasina M.F., Plechov P.Yu. New data on epidote-supergroup minerals: unusual chemical compositions, typochemistry, and Raman spectroscopy. *Geol. Ore Deposits*. **2019**. Vol. 61. N 8. P. 827–842.

МИНЕРАЛЫ И ПАРАГЕНЕЗИСЫ

U-Pb ВОЗРАСТ ДЖЕЛТУЛИНСКОГО ЩЕЛОЧНОГО МАССИВА (ЮЖНАЯ ЯКУТИЯ) ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ДАТИРОВАНИЯ ЦИРКОНА И БАДДЕЛЕИТА

© 2021 г. В. Е. Гузев^{1,2,*}, А. В. Терехов^{1,**}, А. В. Молчанов¹, д. чл. С. Г. Скублов^{3,2,***},
Д. С. Ашихмин¹, Д. С. Козлов¹

¹Всероссийский научно-исследовательский геологический институт им. А.П. Карпинского,
Средний проспект В.О., 74, Санкт-Петербург, 199106 Россия

²Санкт-Петербургский горный университет, 21 линия, 2, Санкт-Петербург, 199106 Россия

³Институт геологии и геохронологии докембрия РАН,
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: vladislav_guzev@vsegei.ru

**e-mail: terekhov1985@gmail.com

***e-mail: skublov@yandex.ru

Поступила в редакцию 24.03.2021 г.

После доработки 28.04.2021 г.

Принята к публикации 22.06.2021 г.

В работе представлены результаты комплексного геохимического и изотопно-геохимического (SHRIMP-II, SIMS) исследования пород Джелтулинского массива, расположенного в малоизученном Тыркандинском рудном районе. Массив в пределах рудного района является самым крупным по масштабам выхода на поверхность и представляет собой кольцевой плутон, сложенный ультракалиевыми породами сиенитового ряда и их экструзивными аналогами. Формирование массива по результатам U-Pb изотопного датирования циркона и бадделеита произошло в интервале 124–115 млн лет.

Ключевые слова: Джелтулинский массив, сиениты, U-Pb возраст, циркон, бадделит, REE

DOI: 10.31857/S0869605521040043

Алданский щит – наиболее крупный выступ фундамента Сибирской платформы, в пределах которого выделяются 9 золоторудных районов, одним из которых является рассматриваемый Тыркандинский (Парфенов, Кузьмин, 2001; Молчанов и др., 2017). В его пределах расположен Джелтулинский массив, который для района является самой крупной по масштабам выхода на поверхность и разнообразию магматических пород интрузией и поэтому выступает крайне важным объектом для петрологических, изотопно-геохимических и металлогенических исследований (Билибин, 1958; Молчанов и др., 2017; Прокопьев и др., 2018; Doroshkevich et al., 2020). Описание Джелтулинского массива впервые провел Ю.А. Билибин в 20-х гг. прошлого столетия, позже его изучением занималось множество исследователей. Установлено, что интрузия и прилегающая к нему территория является перспективной для обнаружения коренных месторождений золота, что на порядок повышает интерес к изучению данного объекта (Прокопьев и др., 2018; Doroshkevich et al., 2020). Детальное геологическое строение и петролого-геохимические особенности пород Джелтулинского массива охарактеризованы в ряде публикаций (Кравченко и др., 2014; Прокопьев и др., 2018; Doroshkevich et al.,

2020). Вместе с тем, вопросы петрологии и возраста интрузии требуют дополнительного уточнения. Ранее проведенные изотопно-геохронологические исследования Желтулинского массива, выполненные Ar-Ar и Rb-Sr методами, определили возраст пород как 121–115 и 138–109 млн лет соответственно (Кравченко и др., 2014; Прокопьев и др., 2018), что не позволило однозначно оценить возраст формирования массива.

В статье приведены новые данные по U-Pb возрасту и редкоэлементному составу циркона и бадделейта из основных разновидностей пород массива, проведено их сравнение с полученными ранее Ar-Ar и Rb-Sr датировками, а также представлены результаты петрогеохимического исследования пород. Полученные результаты позволяют более обоснованно подойти к решению вопроса о возрасте формирования Желтулинского массива и вносят вклад в понимание эволюции магматических процессов в пределах Тыркандинского рудного района.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Тыркандинский рудный район является частью одноименной Тыркандинской зоны тектонического меланжа, которая отделяет Восточно-Алданский супертеррейн от Центрально-Алданского. Формирование крупнейшего тектонического шва восточной части Алданского щита по данным датирования циркона соответствует временно-му интервалу 1953–1919 млн лет (Сальникова и др., 2006). В строении Тыркандинской зоны участвуют тектонические пластины, образованные различными ассоциациями парагенейсов и автономными анортозитами. Пластины [Илжекская – около 2.4 млрд лет, Холболохская – 2.35–2.2 млрд лет, Кюриканская (PR₁?)] ограничены узкими зонами бластомилонитов, которые насыщены телами гранитов (Парфенов, Кузьмин, 2001). Приуроченность района к узлу пересечения региональных разломов определяет интенсивную разрывную тектонику и мощный ультракалиевый мезозойский магматизм, с которым парагенетически связано оруденение золота и ряд других полезных ископаемых (Ветлужских и др., 2002; Казанский, 2004; Максимов и др., 2010). Одним из типичных представителей магматизма мезозойского возраста в пределах Тыркандинского

Рис. 1. Схемы геологического строения района исследований (А) и Желтулинского массива (Б) (Парфенов, Кузьмин, 2001; Кравченко и др., 2014; Прокопьев и др., 2018; Doroshkevich et al., 2020; с дополнениями авторов).

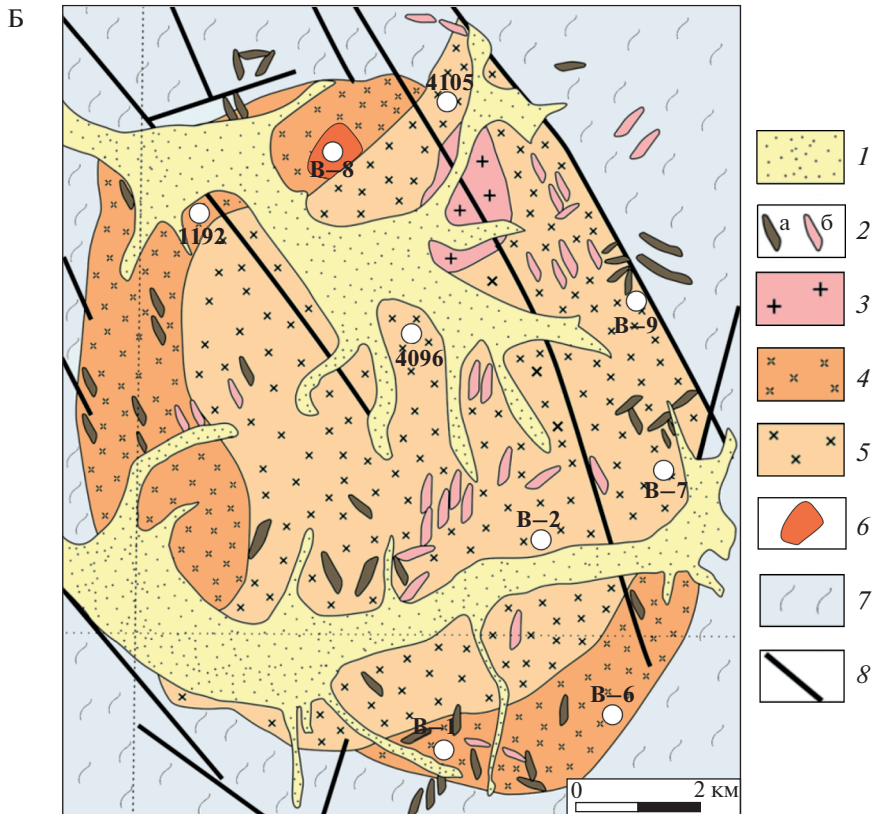
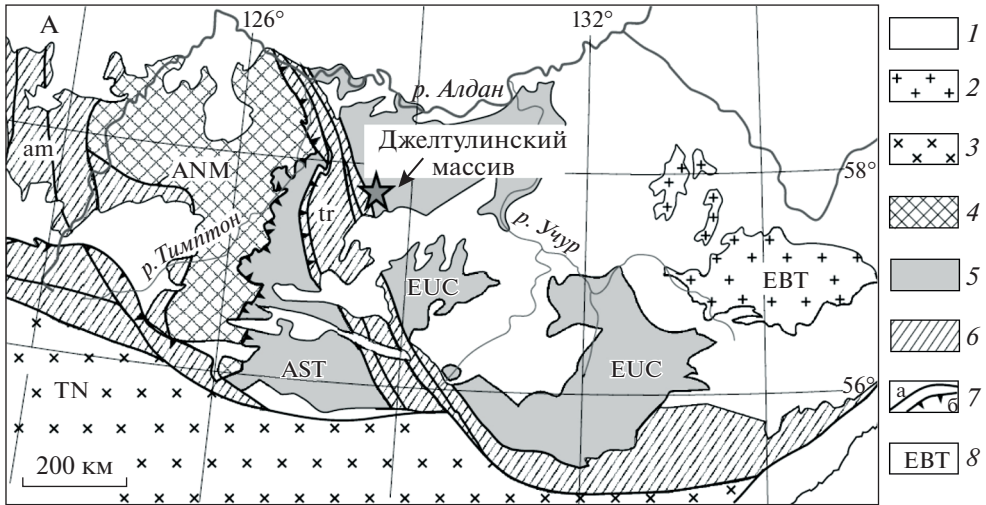
А: 1 – чехол Сибирской платформы; 2–5 – комплексы: 2 – гранит-зеленокаменные, 3 – тоналит-трондjemит-гнейсовые, 4 – гранулит-ортогнейсовые, 5 – гранулит-парагенейсовые; 6 – зоны тектонического меланжа: am – Амгинская, tr – Тыркандинская; 7 – разломы (а), в том числе надвиги (б); 8 – террейны: EBT – Батомгский, TN – Тындинский, ANM – Нимнырский, AST – Сутамский, EUC – Учурский.

Б: 1 – аллювиальные отложения; 2 – дайки сиенит-порфиров (а), дайки граносиенитов (б); 3 – трахиты; 4 – граносиениты и кварцевые сиениты; 5 – меланократовые сиениты, порфировидные сиениты, монзониты; 6 – лейкократовые сиениты и порфировидные сиениты; 7 – плагиогнейсы, плагиосланцы и кристаллосланцы; 8 – разрывные нарушения. Белыми кружками с номерами показаны места отбора образцов.

Fig. 1. Schemes of geological structure of the studied area (A) and the Dzheltulinsky massif (B) (modified after Parfenov, Kuzmin, 2001; Kravchenko et al., 2014; Doroshkevich et al., 2020).

A: 1 – sedimentary cover of Siberian platform; 2–5 – complexes: 2 – granite-greenstone, 3 – tonalite-trondhjemite gneiss, 4 – granulite-orthogneiss, 5 – granulite-paragneiss; 6 – tectonic melange zones: am – Amginskaya, tr – Tyrkandinskaya; 7 – faults (a), including thrust faults (b); 8 – terranes: EBT – Batomgsky, TN – Tyndinsky, ANM – Nimnyrsky, AST – Sutamsky, EUC – Uchursky.

B: 1 – quaternary deposits; 2 – dikes of syenite-porphyr (a) and granosyenite (b); 3 – trachytes; 4 – granosyenite and quartz syenite; 5 – melanocratic and porphyritic syenites, monzonites; 6 – leucocratic and porphyritic syenites; 7 – plagiogneisses, plagiосchists and crystalline schists; 8 – faults. White circles, points of sampling.



рудного района является Джелтулинский массив, расположенный приблизительно в 180 км юго-восточнее г. Алдан в верховьях рр. Унга-Дьолтулаах и Хангас (притоки р. Алдан). Массив представляет собой кольцевой плутон, сложенный ультракалиевыми породами сиенитового ряда и их экструзивными аналогами. На современном эрозионном срезе массив имеет овальную форму (рис. 1), несколько вытянутую в северо-западном направлении на 12 км при ширине 10 км (Прокопьев и др., 2018).

Интрузия прорывает комплекс метаморфических пород джелтулинской толщи, характеризующийся чередованием гиперстен-плаггиоклазовых, амфибол-плаггиоклазовых, диопсид-плаггиоклазовых кристаллических сланцев и гранат-биотитовых, гиперстен-амфиболовых плаггиогнейсов (Парфенов, Кузьмин, 2001). Интрузия обладает концентрически-зональным строением – ее центральная часть сложена лейкократовыми сиенитами, в том числе порфиroidными; краевые зоны – меланократовыми сиенитами, в том числе порфиroidными, и монцонитами (Прокопьев и др., 2018). Отсутствие “резких” контактов между основными разновидностями пород свидетельствует о сближенном времени их образования. Породы массива прорваны телами кварцевых сиенитов, граносиенитов, а также дайками сиенит-порфиroidов и граносиенитов. Одними из самых поздних образований являются трахиты, механизм формирования которых и характер контактов интрузивных тел требуют дальнейших исследований (Прокопьев и др., 2018). Дайки образуют тела северного и северо-восточного простирания протяженностью до нескольких сотен метров при мощности 1–2 м, приуроченные к разломным зонам массива. В породах Джелтулинского массива зафиксировано проявление гидротермально-метасоматических процессов с возникновением Qz–Chl–Py и Py–Qz–Pl образований, развитием альбитизации, эгиринизации и цеолитизации (Молчанов и др., 2017; Прокопьев и др., 2018; Doroshkevich et al., 2020). С Qz–Chl–Py метасоматитами связана золоторудная минерализация, локализованная в линейных разломных зонах северо-западного простирания (Прокопьев и др., 2018).

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Химический состав образцов на петрогенные элементы определен рентгеноспектральным флуоресцентным методом (XRF) на приборе ARL-9800 в ЦАЛ ВСЕГЕИ, микроэлементов – масс-спектрометрией с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) в ЦАЛ ВСЕГЕИ на приборе ELAN-6100 DRC (табл. 1).

Возраст циркона и бадделита определялся локальным U-Pb методом в ЦИИ ВСЕГЕИ на ионном микрозонде высокого разрешения SHRIMP-II по стандартной методике (Williams, 1998). Погрешности для индивидуальных точек (изотопные отношения и значения возраста, табл. 2, 3) приведены на уровне 1σ; эллипсы ошибок и значения конкордантного возраста на рис. 5, 6 и в тексте приведены для уровня 2σ. Для выбора точек анализа использовались изображения зерен минерала в проходящем свете, в режиме катодolumинесценции (CL) и в обратно-отраженных электронах (BSE). Содержание редкоземельных и редких элементов в цирконе и бадделите определялось на ионном микрозонде Cameca ISM-4f в ЯФ ФТИАН (г. Ярославль) по опубликованным методикам (Hinton, Upton, 1991; Федотова и др., 2008). Оценка температуры кристаллизации циркона выполнена с помощью “Ti-в цирконе” геотермометра (Watson et al., 2006).

ПЕТРОГЕОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПОРОД

Породы, из которых был выделен циркон для последующего датирования, характеризуются высоким содержанием калия (K_2O 4.98–6.85 мас. %) при вариациях содержания кремнезема в диапазоне 58.7–63.7 мас. %. Наблюдается преобладание калия

Таблица 1. Данные U-Pb датирования пород Желтулинского массива по циркону
 Table 1. U-Pb zircon dating of rocks of the Dzhetulinsky massif

Точка измерения	206Pb _c %	Содержание, ppm			232Th / 238U	206Pb/238U возраст, млн лет	Изотопные отношения						Rho ± %		
		U	Th	206Pb*			± %	238U / 206Pb*	± %	207Pb* / 206Pb*	± %	207Pb* / 235U		± %	206Pb* / 238U
Обр. 1192															
1.1	1.02	366	615	5.84	1.74	118 ±1	54	1.0	0.0426	8.0	0.108	8.1	0.01841	1.0	0.12
2.1	1.24	302	409	4.82	1.40	118 ±2	54	1.7	0.0397	10	0.101	10	0.01836	1.7	0.16
3.1	1.59	230	327	3.68	1.47	119 ±1	54	1.2	0.0343	17	0.087	17	0.01833	1.2	0.07
4.1	0.81	397	824	6.36	2.15	119 ±1	54	0.8	0.0426	7.3	0.109	7.3	0.01849	0.8	0.11
5.1	0.23	487	901	7.72	1.91	118 ±1	54	0.7	0.0449	5.1	0.114	5.2	0.01842	0.7	0.14
6.1	1.77	341	912	5.53	2.77	121 ±1	54	1.1	0.0342	14	0.087	14	0.01855	1.1	0.08
7.1	0.98	207	298	3.31	1.49	118 ±1	54	1.4	0.0440	15	0.112	15	0.01845	1.4	0.09
8.1	—	193	263	3.09	1.41	119 ±1	53	1.1	0.0495	5.3	0.128	5.4	0.01869	1.1	0.20
9.1	1.19	222	315	3.51	1.46	118 ±1	55	1.1	0.0368	12	0.092	12	0.01820	1.1	0.09
10.1	1.62	401	1087	6.40	2.80	119 ±1	55	0.8	0.0362	11	0.091	11	0.01829	0.8	0.07
11.1	2.44	73.0	83.0	1.17	1.17	120 ±2	55	2.6	0.0270	55	0.069	55	0.01828	2.6	0.05
12.1	1.51	410	697	6.59	1.76	120 ±1	54	0.9	0.0349	12	0.089	12	0.01843	0.9	0.07
Обр. 4096															
1.1	0.14	672	716	10.5	1.10	116 ±2	55	1.8	0.0469	2.9	0.117	3.5	0.01817	1.8	0.53
2.1	0.24	412	519	6.39	1.30	115 ±2	55	1.9	0.0448	4.2	0.111	4.6	0.01802	1.9	0.41
3.1	0.13	752	690	11.8	0.95	116 ±2	55	1.8	0.0490	2.7	0.123	3.3	0.01817	1.8	0.56
4.1	0.24	834	1319	12.9	1.63	115 ±2	55	1.8	0.0482	3.3	0.120	3.7	0.01802	1.8	0.49
5.1	0.93	425	430	6.55	1.04	114 ±2	56	1.9	0.0476	8.7	0.117	8.9	0.01777	1.9	0.22
6.1	0.17	1098	2237	17.2	2.10	116 ±2	55	1.7	0.0464	2.7	0.116	3.2	0.01816	1.7	0.55
7.1	0.27	384	466	5.79	1.25	112 ±2	57	1.9	0.0485	4.6	0.117	4.9	0.01751	1.9	0.38
8.1	9.75	493	690	8.57	1.45	116 ±3	55	2.4	0.0400	31	0.100	32	0.01824	2.4	0.08
9.1	0.17	537	873	8.53	1.68	118 ±2	54	1.8	0.0479	3.3	0.122	3.7	0.01845	1.8	0.49
10.1	—	532	651	8.31	1.27	116 ±2	55	1.8	0.0492	2.8	0.123	3.3	0.01820	1.8	0.55
11.1	0.29	380	434	5.95	1.18	116 ±2	55	1.9	0.0521	4.1	0.130	4.5	0.01815	1.9	0.42

Таблица 1. Продолжение

Точка измерения	$^{206}\text{Pb}_c$, %	Содержание, ppm			$\frac{^{232}\text{Th}}{^{238}\text{U}}$	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ возраст, млн лет	Изотопные отношения						Rho			
		U	Th	$^{206}\text{Pb}^*$			$\pm\%$	$\frac{^{238}\text{U}}{^{206}\text{Pb}^*}$	$\frac{^{207}\text{Pb}^*}{^{206}\text{Pb}^*}$	$\pm\%$	$\frac{^{207}\text{Pb}^*}{^{235}\text{U}}$	$\pm\%$		$\frac{^{206}\text{Pb}^*}{^{238}\text{U}}$	$\pm\%$	
Обр. 4105																
1.1	7.83	69.3	81.7	1.10	117	± 2	1.20	59	3.2	—	—	—	—	0.01704	3.2	—
2.1	9.76	71.0	84.0	1.15	120	± 2	1.22	59	3.3	—	—	—	—	0.01694	3.3	—
3.1	1.06	430	395	6.86	119	± 1	0.95	54	0.9	0.0386	10	0.098	10	0.01837	0.9	0.09
4.1	2.70	191	206	3.11	121	± 2	1.11	54	1.9	0.0265	27	0.067	27	0.01838	1.9	0.07
5.1	3.74	157	170	2.56	121	± 2	1.12	55	1.8	0.0210	49	0.054	49	0.01828	1.8	0.04
6.1	—	125	134	1.96	118	± 2	1.12	54	1.3	0.0434	6.5	0.111	6.6	0.01834	1.3	0.20
7.1	0.52	119	130	1.89	118	± 2	1.13	54	1.4	0.0433	8.4	0.110	8.5	0.01842	1.4	0.16
8.1	4.76	90.5	107	1.48	121	± 2	1.22	55	2.5	—	—	—	—	0.01809	2.5	—
9.1	2.09	88.0	99.3	1.37	117	± 2	1.17	56	1.9	0.0284	30	0.070	30	0.01784	1.9	0.06
10.1	5.21	96.9	109	1.58	120	± 2	1.16	56	2.4	—	—	—	—	0.01796	2.4	—
11.1	0.85	131	142	2.09	118	± 2	1.12	54	1.4	0.0496	10	0.126	10	0.01844	1.4	0.14
12.1	4.55	79.4	90.6	1.26	117	± 2	1.18	57	2.7	—	—	—	—	0.01759	2.7	—
13.1	3.15	94.3	113	1.54	121	± 2	1.24	54	2.5	0.0270	58	0.069	58	0.01842	2.5	0.04
14.1	0.40	641	1615	10.2	119	± 1	2.60	54	0.6	0.0409	4.3	0.104	4.3	0.01846	0.6	0.14
Обр. В-1																
1.1	0.10	988	1403	15.5	116	± 2	1.47	55	1.7	0.0477	2.3	0.120	2.9	0.01822	1.7	0.61
2.1	0.04	2313	3733	36.7	118	± 2	1.67	54	1.7	0.0481	1.4	0.122	2.2	0.01844	1.7	0.76
3.1	0.40	742	1273	11.5	115	± 2	1.77	55	1.8	0.0472	4.2	0.117	4.6	0.01802	1.8	0.39
4.1	0.52	958	1473	14.9	115	± 2	1.59	55	1.8	0.0492	4.4	0.122	4.7	0.01802	1.8	0.38
5.1	—	441	670	6.86	116	± 2	1.57	55	1.9	0.0468	3.2	0.117	3.7	0.01811	1.9	0.51
6.1	0.09	1141	1254	17.8	116	± 2	1.14	55	1.7	0.0490	2.1	0.122	2.8	0.01810	1.7	0.63
7.1	0.00	538	1047	8.33	115	± 2	2.01	55	1.8	0.0469	2.9	0.117	3.4	0.01802	1.8	0.53
8.1	0.00	572	1309	8.76	114	± 2	2.36	56	1.8	0.0472	2.9	0.116	3.4	0.01783	1.8	0.53
9.1	0.15	674	1541	10.5	116	± 2	2.36	55	1.8	0.0480	3.0	0.120	3.5	0.01815	1.8	0.53
10.1	—	579	596	8.95	115	± 2	1.06	56	1.8	0.0484	2.8	0.120	3.3	0.01798	1.8	0.54

Таблица 1. Продолжение

Точка измерения	$^{206}\text{Pb}_c$, %	Содержание, ppm			$\frac{^{232}\text{Th}}{^{238}\text{U}}$	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ возраст, млн лет	Изотопные отношения						Rho			
		U	Th	$^{206}\text{Pb}^*$			$\pm\%$	$\frac{^{207}\text{Pb}^*}{^{206}\text{Pb}^*}$	$\pm\%$	$\frac{^{207}\text{Pb}^*}{^{235}\text{U}}$	$\pm\%$	$\frac{^{206}\text{Pb}^*}{^{238}\text{U}}$		$\pm\%$		
															$\frac{^{238}\text{U}}{^{206}\text{Pb}^*}$	
Обр. В-2																
1.1	0.88	109	108	1.74	1.03	118	± 3	54	2.3	0.0459	11	0.117	11	0.01849	2.3	0.20
2.1	1.41	68.8	85.2	1.15	1.28	122	± 3	52	2.6	0.0448	17	0.118	17	0.01916	2.6	0.15
3.1	—	80.3	93.0	1.28	1.20	119	± 3	54	2.2	0.0536	6.0	0.138	6.4	0.01863	2.2	0.34
4.1	1.69	52.8	55.9	0.87	1.09	120	± 3	53	2.6	0.0432	21	0.112	21	0.01880	2.6	0.12
5.1	—	90.5	110	1.45	1.26	118	± 3	54	2.3	0.0485	6.0	0.124	6.4	0.01859	2.3	0.36
6.1	0.79	115	126	1.84	1.13	118	± 2	54	2.1	0.0451	10	0.115	10	0.01847	2.1	0.20
7.1	—	80.5	90.2	1.32	1.16	121	± 3	53	2.2	0.0514	6.8	0.135	7.1	0.01902	2.2	0.31
8.1	1.10	101	113	1.62	1.15	118	± 3	54	2.2	0.0403	15	0.103	15	0.01852	2.2	0.15
9.1	1.13	83.0	100	1.33	1.24	117	± 3	54	2.4	0.0480	13	0.122	13	0.01838	2.4	0.18
10.1	0.98	94.7	106	1.52	1.16	118	± 3	54	2.3	0.0428	13	0.109	13	0.01852	2.3	0.18
Обр. В-6																
1.1	0.11	1595	3311	25.9	2.15	120	± 2	53	1.6	0.0477	2.0	0.124	2.5	0.01885	1.6	0.63
2.1	0.69	1050	2269	16.6	2.23	117	± 2	55	1.7	0.0467	6.2	0.117	6.4	0.01825	1.7	0.26
3.1	0.67	821	1596	12.9	2.01	116	± 2	55	1.6	0.0499	5.5	0.124	5.7	0.01813	1.6	0.29
4.1	—	479	807	7.38	1.74	114	± 2	56	1.7	0.0479	3.4	0.118	3.8	0.01793	1.7	0.44
5.1	0.36	577	874	9.15	1.56	117	± 2	54	1.7	0.0461	4.9	0.117	5.2	0.01838	1.7	0.33
6.1	0.49	631	1262	10.2	2.07	119	± 2	53	1.7	0.0455	5.4	0.117	5.7	0.01869	1.7	0.30
7.1	0.49	400	600	6.22	1.55	115	± 2	55	1.8	0.0491	6.1	0.122	6.3	0.01802	1.8	0.28
8.1	0.53	596	1100	9.30	1.91	115	± 2	55	1.7	0.0477	8.4	0.119	8.6	0.01806	1.7	0.20
9.1	0.36	647	1481	10.1	2.37	116	± 2	55	1.7	0.0478	5.5	0.120	5.8	0.01816	1.7	0.30
10.1	—	464	785	7.38	1.75	118	± 2	54	1.7	0.0498	3.5	0.127	3.9	0.01850	1.7	0.44
Обр. В-8																
1.1	0.14	720	4347	11.4	6.24	118	± 2	54	1.6	0.0481	3.2	0.122	3.6	0.01846	1.6	0.46
2.1	0.88	116	179	1.82	1.59	115	± 3	55	2.3	0.0451	12	0.112	12	0.01800	2.3	0.19
3.1	0.14	1447	3144	23.0	2.24	118	± 2	54	1.6	0.0478	2.5	0.122	2.9	0.01851	1.6	0.54

Таблица 1. Окончание

Точка измерения	206Рbс, %	Содержание, ppm			232Th / 238U	206Рb/238U возраст, млн лет	Изотопные отношения						Rho			
		U	Th	206Рb*			238U / 206Рb*	± %	207Рb* / 206Рb*	± %	207Рb* / 235U	± %		206Рb* / 238U	± %	
																± %
4.1	—	157	172	2.51	1.13	119	±2	54	2.1	0.0490	6.2	0.126	6.5	0.01865	2.1	0.32
5.1	—	483	2258	7.68	4.83	118	±2	54	1.7	0.0468	3.6	0.119	4.0	0.01850	1.7	0.43
6.1	1.27	166	369	2.71	2.29	120	±3	53	2.2	0.0450	15	0.116	15	0.01873	2.2	0.15
7.1	1.31	155	830	2.46	5.53	116	±3	55	2.9	0.0535	14	0.134	15	0.01823	2.9	0.20
8.1	0.14	69.6	26.6	28.0	0.39	2473	±37	2	1.8	0.1539	1.2	9.920	2.2	0.46750	1.8	0.83
9.1	35.6	373	474	16.1	1.31	203	±19	31	9.5	0.1140	84	0.510	84	0.03200	9.5	0.11
10.1	0.15	261	128	116	0.51	2684	±35	2	1.6	0.1910	0.5	13.60	1.7	0.51630	1.6	0.94
Обр. В-9																
1.1	2.01	191	257	3.09	1.39	120	±1	54	1.5	0.0311	23	0.079	23	0.01845	1.5	0.64
2.1	2.51	230	283	3.73	1.27	119	±1	54	1.6	0.0390	26	0.098	26	0.01839	1.6	0.60
3.1	2.31	268	418	4.25	1.61	117	±1	55	1.2	0.0312	23	0.078	23	0.01801	1.2	0.54
4.1	15.9	387	502	7.20	1.34	118	±1	55	4.2	0.0380	86	0.096	86	0.01816	4.2	0.68
5.1	1.65	151	187	2.45	1.28	120	±1	54	1.4	0.0379	18	0.097	18	0.01854	1.4	0.80
6.1	2.32	164	209	2.62	1.32	118	±1	55	1.6	0.0347	26	0.087	26	0.01814	1.6	0.60
7.1	0.65	509	1162	8.12	2.36	119	±1	54	0.8	0.0415	6.5	0.106	6.5	0.01846	0.8	0.12
8.1	1.17	181	238	2.85	1.36	117	±1	55	1.4	0.0421	12	0.105	12	0.01815	1.4	0.12
9.1	2.02	60.9	60.3	0.96	1.02	117	±2	56	2.3	0.0320	37	0.080	37	0.01799	2.3	0.63
10.1	1.04	169	204	2.73	1.25	120	±1	54	1.4	0.0389	20	0.100	20	0.01861	1.4	0.72
11.1	3.48	164	208	2.70	1.32	123	±2	54	1.7	0.0183	53	0.047	53	0.01857	1.7	0.32
12.1	4.17	228	287	3.73	1.30	121	±1	55	1.5	0.0140	74	0.035	74	0.01821	1.5	0.21
13.1	2.15	196	261	3.21	1.38	122	±1	53	1.3	0.0314	20	0.081	20	0.01867	1.3	0.62
14.1	2.01	153	131	2.52	0.89	122	±2	53	1.7	0.0328	26	0.085	26	0.01877	1.7	0.64

Примечания. Рbс и Рb* — обыкновенный и радиогенный свинец. Ошибки при калибровке стандарта 0.33% (обр. 1192, 4105, В-9), 0.61% (обр. 4096, В-1, В-2) и 0.55% (обр. В-6, В-8) не включены в указанные выше ошибки, но требуются при сравнении данных из разных источников. Коррекция на обыкновенный свинец при расчете возраста по измеренному 204Рb. Rho — коэффициент корреляции ошибок.

Таблица 2. Данные U-Pb датирования порфиroidного сиенита Джелтулинского массива по батделейту
Table 2. The results of U-Pb baddeleyite dating of porphyritic syenite of the Zheltulinsky massif

Точка измерения	206Pbс, %	Содержание, ppm			232Th / 238U	206Pb/238U возраст, млн лет	Изотопные отношения						Rho			
		U	Th	206Pb*			± %	232Th / 238U	± %	207Pb* / 206Pb*	± %	207Pb* / 235U		± %	206Pb* / 238U	± %
1.1	0.17	8498	40.0	137	—	119	±5	53	4.0	0.0479	1.3	0.142	4.3	0.01872	4.0	0.95
1.2	1.25	8326	39.7	136	—	121	±5	53	4.0	0.0481	1.6	0.145	4.7	0.01896	4.0	0.94
2.1	0.43	13768	114	233	0.01	126	±5	51	4.0	0.0486	1.0	0.153	4.3	0.01967	4.0	0.97
3.1	0.43	11428	38.7	206	—	133	±5	48	4.0	0.0487	1.2	0.164	4.4	0.02091	4.0	0.96
3.2	0.41	11223	47.3	194	—	129	±5	50	4.0	0.0493	1.2	0.159	4.3	0.02016	4.0	0.96
4.1	0.18	6698	14.2	106	—	117	±5	54	4.0	0.0480	2.1	0.140	4.6	0.01834	4.0	0.89
5.1	0.24	12990	91.1	222	0.01	127	±5	50	4.0	0.0482	1.1	0.154	4.4	0.01988	4.0	0.97
6.1	1.55	2558	6.08	40.1	—	116	±5	55	4.1	0.0480	2.3	0.138	4.7	0.01823	4.1	0.88
6.2	1.03	2875	8.73	45.1	—	116	±5	55	4.1	0.0464	3.7	0.133	6.1	0.01809	4.1	0.81
7.1	2.13	1037	13.2	16.6	0.01	119	±5	54	4.2	0.0498	4.4	0.146	6.3	0.01857	4.2	0.71
7.2	2.80	1222	48.2	20.4	0.04	120	±5	53	4.3	0.0503	7.6	0.149	10	0.01876	4.3	0.73
8.1	0.61	5081	8.01	80.7	—	118	±5	54	4.0	0.0473	1.9	0.139	4.5	0.01847	4.0	0.91
9.1	0.29	9338	24.6	164	—	130	±5	49	4.0	0.0478	1.5	0.157	4.4	0.02043	4.0	0.94
9.2	1.37	7857	34.0	134	—	125	±5	51	4.1	0.0477	3.0	0.150	5.6	0.01962	4.1	0.85
9.3	1.82	5447	21.9	87.3	—	117	±5	55	4.1	0.0481	4.0	0.139	6.7	0.01828	4.1	0.83
10.1	0.90	4303	31.3	65.6	0.01	113	±4	56	4.0	0.0486	1.8	0.136	4.6	0.01772	4.0	0.92
11.1	0.29	3847	19.0	69.5	0.01	134	±5	48	4.1	0.0486	2.2	0.165	4.7	0.02100	4.1	0.89
12.1	0.36	3530	4.48	58.7	—	123	±5	52	4.0	0.0488	2.1	0.150	4.6	0.01933	4.0	0.89
12.2	1.02	3629	4.32	60.5	—	124	±5	52	4.0	0.0487	2.2	0.150	4.7	0.01940	4.0	0.88
13.1	1.02	10112	36.6	180	—	131	±5	49	4.1	0.0487	2.4	0.161	5.2	0.02052	4.1	0.90
13.2	0.28	7879	22.0	137	—	129	±5	49	4.0	0.0486	1.7	0.158	4.4	0.02024	4.0	0.92
14.1	0.15	6948	17.7	104	—	111	±4	57	4.0	0.0487	1.6	0.133	4.4	0.01738	4.0	0.93
15.1	1.10	5180	17.9	88.6	—	127	±5	50	4.1	0.0482	2.1	0.154	4.6	0.01991	4.1	0.89
15.2	0.21	5096	17.6	87.9	—	128	±5	50	4.0	0.0473	2.1	0.153	4.6	0.02007	4.0	0.89
16.1	0.04	10376	50.5	176	0.01	126	±5	51	4.0	0.0476	1.3	0.150	4.3	0.01971	4.0	0.95
17.1	0.49	6288	18.8	111	—	131	±5	49	4.0	0.0493	1.8	0.162	4.5	0.02052	4.0	0.91

Применения. Pbс и Pb* — обыкновенный и радиогенный свинец. Ошибки при калибровке стандарта 1.04% не включены в указанные выше ошибки, но требуются при сравнении данных из разных источников. Коррекция на обыкновенный свинец при расчете возраста по измеренному 204Pb. Rho — коэффициент корреляции ошибок.

Таблица 3. Содержание редких и редкоземельных элементов (ppm) в цирконе из пород Джелтулинского массива
Table 3. Contents of trace elements and REE (ppm) in zircon from rocks of the Dzhelutinsky massif

Компонент	Обр. 1192											
	1.1	2.1	3.1	4.1	5.1	6.1	7.1	8.1	9.1	10.1	11.1	12.1
La	0.12	0.12	0.13	0.21	0.34	0.10	0.14	0.13	0.10	0.15	0.07	0.16
Ce	87.1	69.6	71.7	151	115	148	66.6	55.9	59.1	120	20.5	130
Pr	1.07	0.76	0.77	1.42	1.04	0.61	0.85	0.72	0.64	0.78	0.42	0.93
Nd	12.0	8.71	11.6	23.2	13.8	7.02	12.3	9.57	9.68	13.7	5.97	14.1
Sm	23.5	16.2	20.5	39.4	30.2	11.4	20.8	17.3	18.7	23.0	7.31	26.3
Eu	4.97	3.02	3.93	7.63	5.72	2.65	3.75	3.42	3.55	4.69	1.71	4.32
Gd	116	75.1	92.2	153	149	65.5	80.2	74.7	79.3	103	32.7	108
Dy	427	276	314	527	513	248	275	260	270	354	112	337
Er	860	593	607	999	1035	472	546	528	546	686	240	706
Yb	1578	1142	1111	1785	1883	824	1005	975	998	1219	437	1242
Lu	228	178	172	277	264	129	156	154	157	190	71.6	184
Li	0.24	0.17	0.14	0.16	0.51	0.27	0.12	0.11	0.06	0.36	0.03	0.25
P	126	62.3	102	204	206	174	93.4	128	100	144	48.2	103
Ca	1.69	1.67	1.14	0.67	94.1	0.49	0.67	0.46	0.65	0.56	0.65	0.53
Ti	19.5	14.3	17.4	25.6	25.5	29.4	18.3	20.1	17.0	25.1	18.9	18.6
Sr	1.16	0.81	0.92	1.18	1.90	0.84	0.86	0.81	0.82	0.87	0.52	0.98
Y	4751	3404	3638	5897	5712	2733	3018	3068	3043	3871	1347	3885
Nb	87.4	93.0	28.8	49.3	60.1	41.6	30.6	42.1	33.9	35.9	17.2	24.3
Ba	2.08	0.77	1.29	2.28	9.28	1.98	0.77	1.41	1.37	1.49	1.04	2.04
Hf	7197	7491	7264	7630	7180	6426	6904	7751	7151	6478	6635	7553
Th	661	429	402	868	971	1168	322	310	357	996	94.3	772
U	530	434	392	621	721	608	314	315	338	552	113	626
Th/U	1.25	0.99	1.03	1.39	1.35	1.92	1.02	0.99	1.06	1.80	0.83	1.23
Eu/Eu*	0.29	0.26	0.27	0.30	0.26	0.30	0.28	0.29	0.28	0.29	0.34	0.25
Ce/Ce*	58.6	56.1	55.1	67.0	46.8	147	46.2	43.7	56.8	85.1	29.1	81.6
ΣREE	3337	2362	2405	3964	4010	1909	2166	2078	2143	2714	929	2751
ΣLREE	100	79.2	84.2	176	130	156	79.8	66.3	69.6	134	27.0	145
ΣHREE	3208	2263	2296	3741	3844	1739	2062	1991	2051	2552	893	2576
Lu _N /La _N	18202	14500	12926	12759	7483	12808	10523	11150	15299	12281	10009	11037
Lu _N /Gd _N	15.9	19.1	15.1	14.6	14.3	15.9	15.8	16.7	16.0	14.9	17.7	13.8
Sm _N /La _N	312	220	256	302	142	188	233	208	303	247	170	263
T(Th), °C	806	776	794	833	833	848	799	809	792	831	803	801

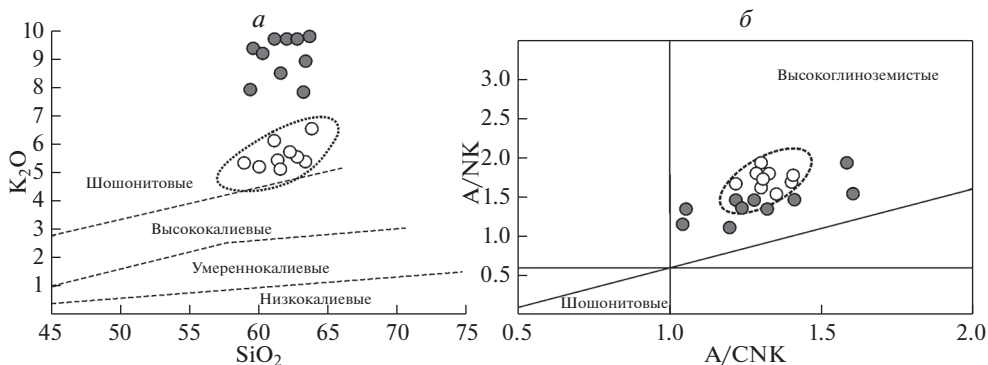


Рис. 2. Диаграмма SiO₂–K₂O (а); диаграмма в координатах A/NK–A/CNK (б) для пород Джелтулинского массива. Черными кружками показаны ультракалиевые породы Центрально-Алданского рудного района (Кукушкин и др., 2015).

Fig. 2. SiO₂–K₂O diagram (а); diagram in coordinates A/NK–A/CNK (б) for rocks of the Dzheltulinsky massif. Black circles show the ultra-potassium rocks of the Central Aldan ore district (Kukushkin et al., 2015).

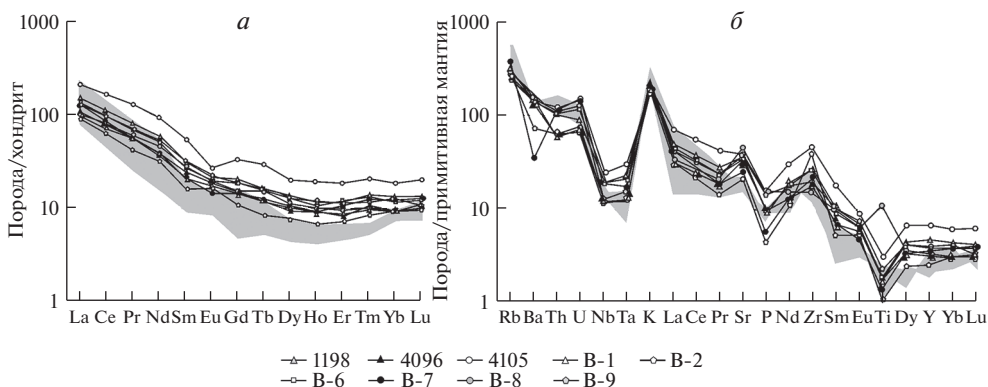


Рис. 3. Нормированные распределения редкоземельных (а) и редких элементов (б) в породах Джелтулинского массива. Серым полем показаны ультракалиевые породы Центрально-Алданского рудного района (Кукушкин и др., 2015). Нормировано по (Sun, McDonough, 1989).

Fig. 3. Normalized distributions of REE (а) and trace elements (б) in rocks of the Dzheltulinsky massif. The gray field shows the ultra-potassium rocks of the Central Aldan ore district (Kukushkin et al., 2015). Normalized according to (Sun, McDonough, 1989).

над натрием ($K_2O/Na_2O > 1.14$), при сумме щелочей от 8.84 до 11.7 мас. %. Зафиксировано низкое содержание магния (MgO 0.76–2.97 мас. %) и титана (TiO₂ 0.27–0.74 мас. %), кроме трахита (TiO₂ 2.84 мас. %). По соотношению суммы щелочей и кремнезема фигуративные точки составов пород на диаграмме TAS локализуются преимущественно в области сиенитов, частично попадая в область монцонитов. На диаграмме SiO₂–K₂O магматические породы массива образуют единое поле точек в области шохонитовой серии (рис. 2, а), что позволяет отнести их к ультракалиевым породам сиенитового ря-

да. На диаграмме в координатах $A/NK-A/CNK$ все изученные образцы попадают в область высокоглиноземистых пород (рис. 2, б).

Графики распределения редкоземельных и редких элементов в породах Желтулинского массива тождественны для всех рассматриваемых образцов. Наблюдается значительное преобладание LREE над HREE ($La/Yb = 14.1-16.9$, рис. 3, а) и слабо выраженная отрицательная Eu-аномалия ($Eu/Eu^* = 0.63-0.97$). В распределении редких элементов (рис. 3, б) наблюдаются пики по Rb, U, K, Sr, Zr и отрицательные аномалии по Ba, Th, Nb, Ta, Pr, P, Sm и Ti.

В целом рассматриваемые сиениты, в том числе и порфирированные, демонстрируют близость состава, как по главным (петрогенным), так и по редким элементам, несмотря на то, что согласно геологической схеме, предложенной предшественниками (Проккопьев и др., 2018; Doroshkevich et al., 2020), относятся к лейкократовым и меланократовым разновидностям этих пород (рис. 1). Данный факт ставит вопрос о правильности выделения и оконтуривания разновидностей сиенитов Желтулинского массива на геологической схеме.

РЕЗУЛЬТАТЫ U-Pb ДАТИРОВАНИЯ И ГЕОХИМИЯ ЦИРКОНА И БАДДЕЛЕИТА

Всего было проведено 117 локальных изотопных анализа: 91 определение в цирконе (8 обр., табл. 1) и 26 определений в бадделеите (1 обр., табл. 2), выполненных в однородных участках, свободных от включений и трещин. Для датирования был выделен циркон и бадделеит из сиенитов, порфирированных сиенитов и трахитов. Подборка исследуемых пород не включает всего разнообразия, описанного в работах предшественников, из-за труднодоступности обнажений. Тем не менее, данная выборка позволяет отразить возраст главных типов пород Желтулинского массива.

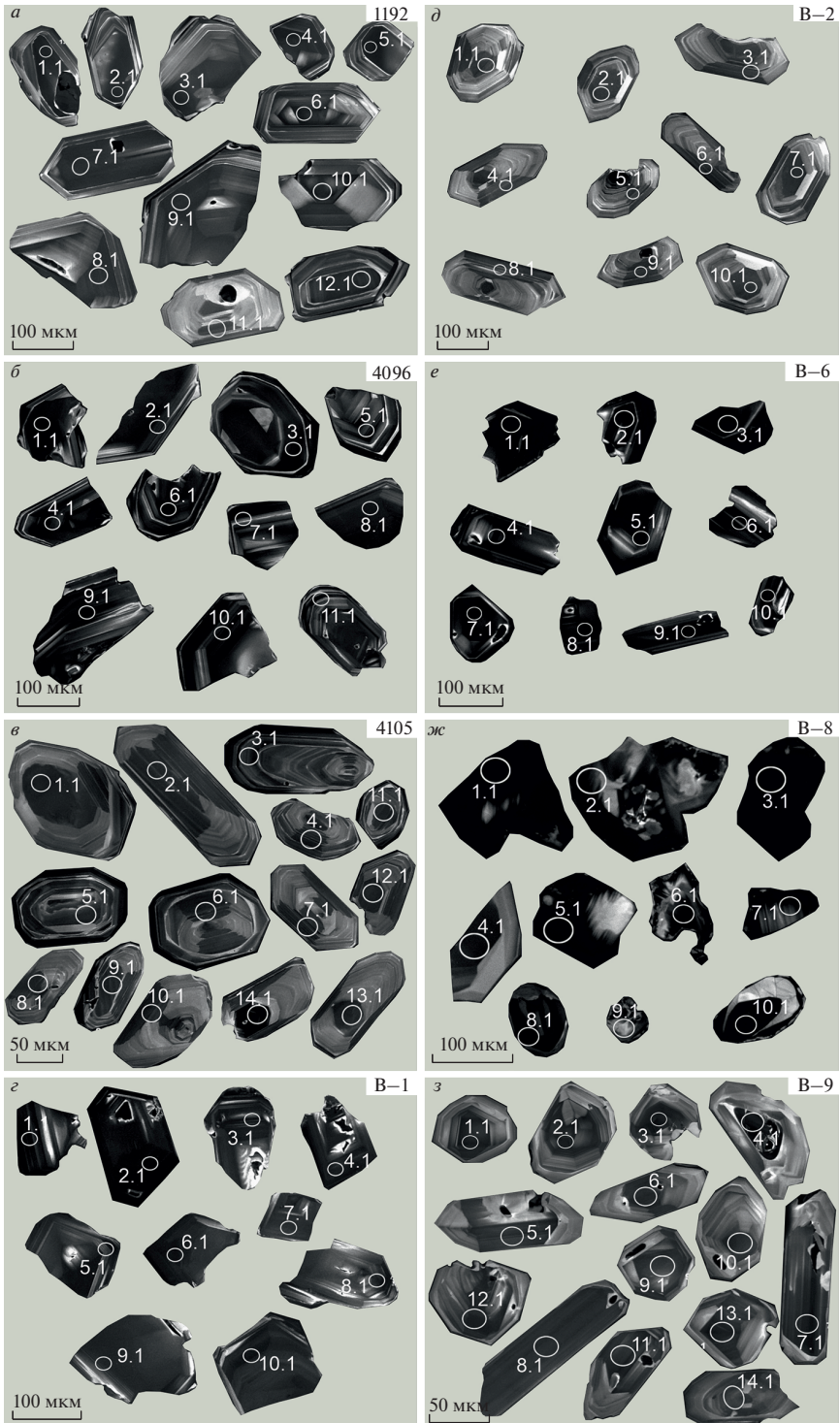
Сиениты. Возраст сиенитов установлен по циркону (57 определений для 5 обр.). Циркон из обр. 1192 меланократовых сиенитов в основном представлен короткопризматическими кристаллами (100–300 мкм по удлинению) и их обломками; реже зернами изометричной формы с корродированными границами. В CL-изображении в большинстве зерен наблюдается ростовая осцилляционная зональность и секториальность (рис. 4, а). Измерение возраста производилось по двенадцати зернам в их ядерных частях. Конкордантный возраст, рассчитанный по 12 точкам, составляет 118 ± 1 млн лет (СКВО = 0.48; рис. 5, а). Циркон характеризуется высоким Th/U отношением (в среднем 1.79), содержания U и Th в среднем составляют 302 и 560 ppm соответственно.

Циркон из обр. 4105 меланократовых сиенитов представлен призматическими и короткопризматическими кристаллами (70–250 мкм по удлинению с коэффициентом удлинения 1.5–4). В CL-изображении зерна циркона имеют темно-серый оттенок с ростовой осцилляционной зональностью и секториальностью (рис. 4, б). Конкордантный возраст по 14 точкам составляет 119 ± 1 млн лет (СКВО = 0.66; рис. 5, б). В точке 14.1 наблюдается повышенные содержания U – 641 ppm и Th – 1615 ppm, Th/U отношение составляет 2.60. В остальных зернах содержания U и Th низкие, в среднем 134 и 143 ppm соответственно, Th/U отношение в среднем равняется 1.10.

В обр. В–1 меланократовых сиенитов циркон представлен обломками короткопризматических кристаллов (100–200 мкм) с неровными границами. В CL преобладает темная окраска циркона, вплоть до черной; зональность циркона затухает, в некоторых зернах фрагментами наблюдается осцилляционная зональность и сектори-

Рис. 4. Изображение изученных зерен циркона в режиме CL. Кружками отмечено положение кратеров (диаметр около 20 мкм) при изотопно-геохимическом исследовании.

Fig. 4. Images of studied zircon grains in the CL mode. Circles mark position of craters (about 20 microns in diameter) during the isotope-geochemical study.



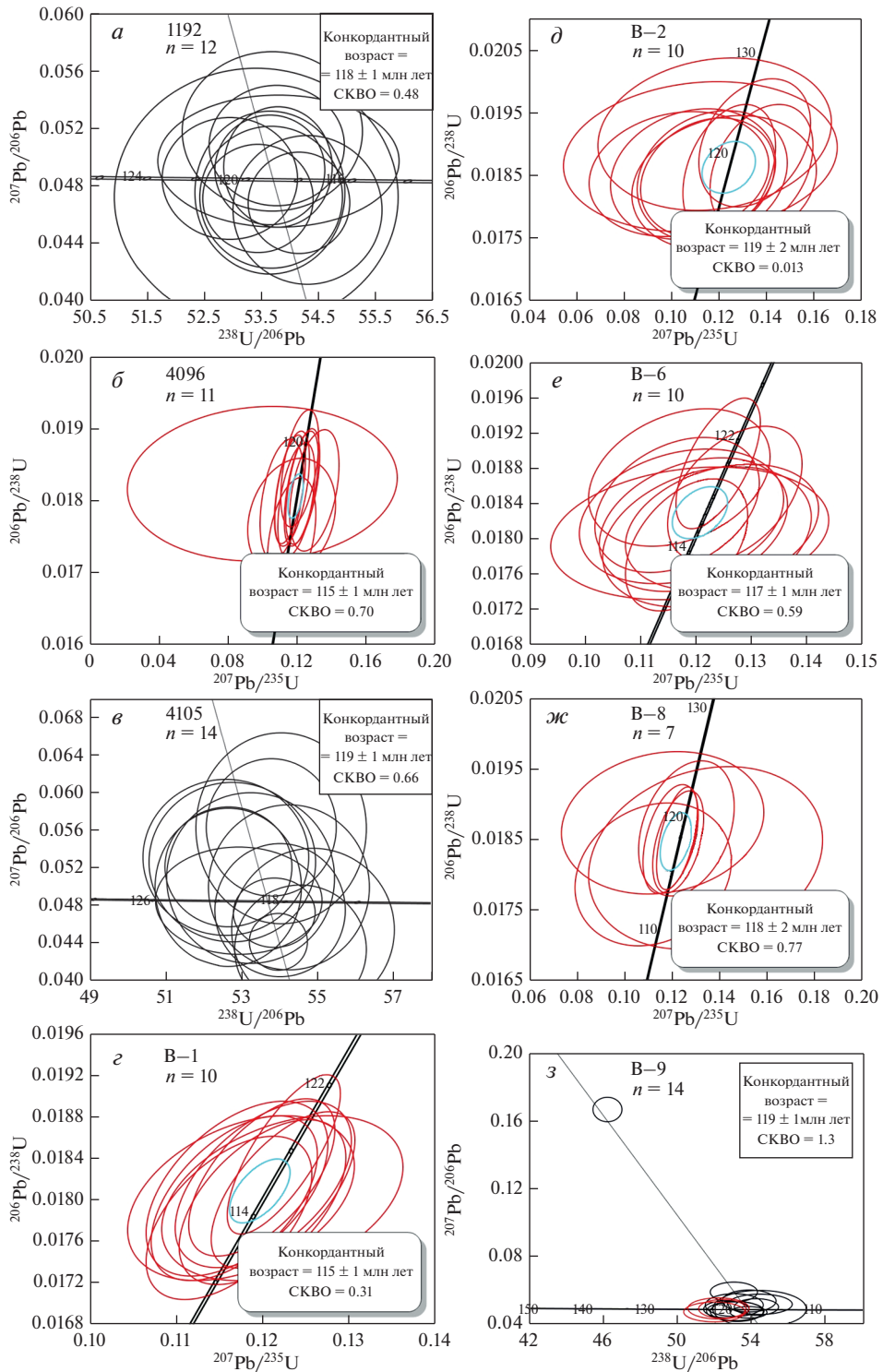


Рис. 5. Графики с конкордией для циркона из пород Джелтулинского массива.

Fig. 5. Concordia plot for zircon from rocks of the Dzheltulinsky massif.

альность (рис. 4, *з*). По результатам U-Pb датирования циркона по 10 точкам получен конкордантный возраст 115 ± 1 млн лет (СКВО = 0.31; рис. 5, *з*). Содержания U и Th высокие, в среднем 737 и 1174 ppm соответственно, Th/U отношение составляет в среднем 1.70. В некоторых зернах (точка 2.1) содержание U достигает 2313 ppm, Th – 3733 ppm, что свидетельствует о возможном изменении циркона в присутствии флюида.

В обр. 4096 лейкократовых сиенитов циркон имеет более темную окраску в CL и представлен идиоморфными короткопризматическими кристаллами (100–200 мкм по удлинению) и их обломками с нечеткой осцилляционной зональностью и секториальностью (рис. 4, *б*). По результатам U-Pb датирования по 11 точкам получен конкордантный возраст 115 ± 1 млн лет (СКВО = 0.70; рис. 5, *б*), идентичное значение возраста получено в обр. В–1. Содержание U составляет в среднем 592 ppm, Th – в среднем 820 ppm, Th/U отношение – в среднем 1.35.

Циркон из обр. В–2 лейкократовых сиенитов характеризуется морфологическими особенностями, сходными с обр. 1192 (рис. 4, *д*). Конкордантный возраст по всем десяти анализам составляет 119 ± 2 млн лет (СКВО = 0.013; рис. 5, *д*), как и в обр. 4105. Во всех проанализированных зернах зафиксированы низкие содержания U (в среднем 88 ppm) и Th (в среднем 99 ppm), величина Th/U отношения постоянна и составляет в среднем 1.17.

Таким образом, геохронологическое исследование циркона из меланократовых и лейкократовых сиенитов демонстрирует близость их морфологических особенностей, а возраст кристаллизации циркона составляет от 119 до 115 млн лет. Величина Th/U отношения в цирконе варьирует от 0.95 до 2.80, что соответствует значениям для циркона магматического генезиса (Hoskin, Schaltegger, 2003).

Порфириовидные сиениты. Возраст порфириовидных сиенитов установлен по циркону (24 определения для 2 обр.) и бадделеиту (26 определений для 1 обр.). Циркон из обр. В–6 меланократовых порфириовидных сиенитов представлен обломками корот-

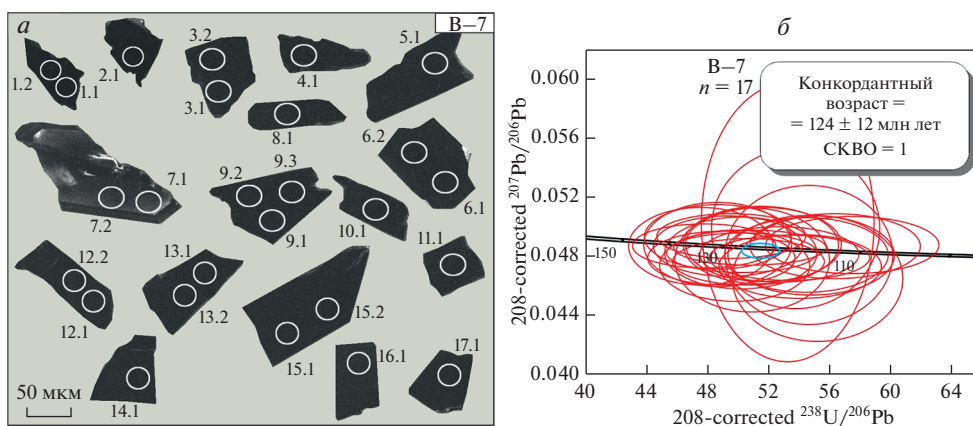


Рис. 6. U-Pb возраст бадделеита из порфириовидного сиенита Джелтулинского массива. *а* – CL-изображение бадделеита с положением точек измерений, *б* – график с конкордией.

Fig. 6. The U-Pb age of baddeleyite from the porphyritic syenite of the Dzheltulinsky massif. *а* – CL image of baddeleyite with the position of measurement points, *б* – concordia plot.

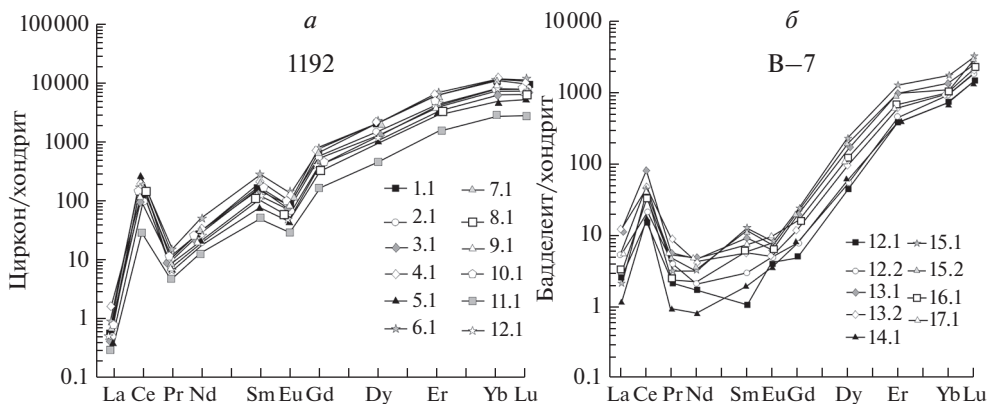


Рис. 7. Распределение REE в цирконе (а) и бадделеите (б) из Желтулинского массива; нормирование по CI (Sun, McDonough, 1989).

Fig. 7. REE distribution in zircon (a) and baddeleyite (b) from the Dzheltulinsky massif; CI normalization (Sun, McDonough, 1989).

копризматических кристаллов (80–170 мкм по удлинению) с корродированными границами. В CL-изображении зерна темные, вплоть до черных; в краевых частях зерен циркона встречается тонкоритмичная осцилляционная зональность (рис. 4, е). Циркон из обр. В–9 меланократовых порфиroidных сиенитов представлен призматическими кристаллами (150–350 мкм, коэффициент удлинения 1.3–4), реже изометричной формы (100–200 мкм в поперечнике) с неровными границами. На изображении в CL циркон характеризуется отчетливо выраженной ростовой осцилляционной зональностью; краевая область зерен имеет более светлый цвет, чем центральная (рис. 4, з). Рассчитанный конкордантный возраст циркона из порфиroidных сиенитов попадает в компактную область значений – 117 ± 1 млн лет (СКВО = 0.59; рис. 5, е) для обр. В–6 и 119 ± 1 млн лет (СКВО = 1.3; рис. 5, з) для обр. В–9. Величина Th/U отношения в обр. В–6 в среднем равняется 1.94, содержание U – в среднем 726 ppm, Th – в среднем 1408 ppm. В обр. В–9 эти параметры ниже: U – в среднем 218 ppm, Th – в среднем 315 ppm, Th/U отношение составляет 1.36.

Бадделеит, выделенный из обр. В–7 лейкократовых порфиroidных сиенитов, имеет форму обломков размером до 160 мкм, часто с изъеденными границами и практически черного цвета в CL-изображении (рис. 6, а). Бадделеит показывает несколько более древнее, по сравнению с цирконом, значение U-Pb возраста 124 ± 2 млн лет (СКВО = 1.00; рис. 6, б) и отличается высоким содержанием U (в среднем 6619 ppm) и низким – Th (в среднем 30 ppm) по сравнению с цирконом из меланократовых порфиroidных сиенитов.

Трахиты. Возраст трахитов установлен по циркону (10 определений для обр. В–8), который представлен изометричными зернами (50–200 мкм в поперечнике) с неровными границами. В CL большинство зерен циркона имеет пятнистую окраску в темных тонах при практически полном отсутствии зональности (рис. 4, ж). U-Pb возраст по 7 точкам определен как 118 ± 2 млн лет (СКВО = 0.77; рис. 5, ж). Содержания U (в среднем 463 ppm) и Th (в среднем 1614 ppm) сильно варьируют; величина Th/U отношения повышена и достигает максимального значения 6.24 при среднем 3.41.

Помимо этого, для единичных зерен циркона (точки 8.1 и 10.1) получены значения древнего U-Pb возраста 2473 ± 37 и 2684 ± 35 млн лет. Содержание U в данных точках достигает 70 ppm, Th – 261 ppm, Th/U отношение составляет в среднем 0.45, что отли-

Таблица 4. Содержания редких и редкоземельных элементов (ppm) в бадделеите из порфировидного сиенита Джелтулинского массива
Table 4. Contents of trace elements and REE (ppm) in baddeleyite from porphyritic syenite of the Dzhelutinsky massif

Компонент	Обр. В-7								
	12.2	12.1	13.1	13.2	14.1	15.1	15.2	16.1	17.1
La	0.59	1.19	2.91	2.88	0.28	0.53	0.70	0.46	1.23
Ce	9.79	12.9	50.5	29.9	12.0	28.0	21.9	25.2	29.8
Pr	0.19	0.36	0.55	0.81	0.09	0.29	0.46	0.23	0.51
Nd	0.76	0.95	2.16	1.94	0.37	1.52	1.47	1.01	2.23
Sm	0.15	0.42	1.37	0.84	0.28	1.90	1.80	0.93	1.14
Eu	0.24	0.29	0.37	0.27	0.20	0.47	0.38	0.45	0.55
Gd	0.96	1.57	4.15	2.30	1.55	4.54	3.98	3.17	3.22
Dy	10.6	12.4	45.5	23.1	14.4	57.3	48.9	27.4	29.3
Er	61.3	68.5	160	98.4	69	203	153	108	108
Yb	122	142	217	158	110	289	180	172	161
Lu	36.4	43.6	63.1	49.2	33.2	80.2	72.0	46.2	47.6
Li	0.15	0.25	1.41	1.76	0.31	0.09	0.12	0.39	0.32
Ca	4.21	5.23	26.5	7.79	9.78	15.1	14.2	8.65	8.18
Ti	2025	3098	1096	858	801	1457	1912	1040	3096
Sr	0.29	0.34	1.78	1.61	0.28	0.37	0.40	0.40	0.30
Y	209	230	573	317	252	931	769	384	417
Nb	2648	2708	4111	2615	3174	8476	7740	5836	4703
Ba	3.58	5.87	2.96	2.76	1.65	3.32	3.60	2.47	9.83
Hf	7901	6810	6750	7917	5868	7657	7367	5768	4790
Th	4.67	4.72	33.6	20.0	14.2	17.7	12.0	22.3	13.9
U	4564	4452	13275	9771	8144	7651	5205	7983	7027
Th/U	0.001	0.001	0.003	0.002	0.002	0.002	0.002	0.003	0.002
Eu/Eu*	1.91	1.91	0.47	0.60	0.95	0.49	0.43	0.80	0.87
Ce/Ce*	6.94	6.94	9.63	4.74	18.4	17.3	9.29	18.8	9.16
ΣREE	243	243	548	368	241	667	485	385	384
ΣLREE	11.3	11.3	56.1	35.5	12.7	30.3	24.5	26.9	33.8
ΣHREE	231	231	490	331	228	634	458	357	349
Lu _N /La _N	589	589	209	165	1154	1462	985	964	373
Lu _N /Gd _N	306	306	123	173	173	143	146	118	119
Sm _N /La _N	0.41	0.41	0.75	0.46	1.59	5.77	4.09	3.23	1.49

чает их от основной популяции циркона. Раннедокембрийский возраст отвечает времени формирования силлиманит-кордиеритовых гнейсов сеймской толщи, которая расположена в пределах Иджекской пластины (Реутов, 1981). Вероятно, что циркон с древним возрастом был захвачен породами Джелтулинского массива из фундамента.

Геохимия циркона и бадделеита. Был проанализирован редкоэлементный состав циркона из сиенита (обр. 1192, табл. 3) в тех же 12 точках, где проводилось определение возраста. Характер распределения REE дифференцированный – с увеличением содержаний от легких к тяжелым REE (рис. 7, а). Все точки, за исключением точки

11.1, имеют близкие по конфигурации спектры распределения REE, образующие единую полосу с четко выраженными положительной Ce-аномалией (Ce/Ce^* в среднем 68) и отрицательной Eu-аномалией (Eu/Eu^* в среднем 0.28). Суммарное содержание REE составляет в среднем для 11 точек 2713 ppm (HREE – 2575 ppm, LREE – 111 ppm). Циркон в точке 11.1, отличающийся более светлой окраской в CL, характеризуется пониженным содержанием REE (929 ppm) и меньшими величинами аномалий (Ce/Ce^* – 29, Eu/Eu^* – 0.34). Содержание Y составляет в среднем 3911 ppm (для 11 точек) и 1347 ppm (для точки 11.1). Содержание Li низкое (в среднем 0.20 ppm), что отвечает нижним содержаниям для циркона из пород континентальной коры и, вероятно, указывает на вклад мантийного компонента. За исключением одной точки (5.1) содержание Ca не превышает 1–2 ppm, свидетельствуя об отсутствии воздействия на циркон гидротермально-метасоматических процессов. Таким образом, редкоэлементный состав циркона из сиенита (обр. 1192) отвечает составу циркона магматического генезиса. Это косвенно подтверждается сохранностью U-Pb изотопной системы и попаданием всех точек в конкордантный кластер (рис. 5, а). Среднее содержание Ti составляет 21 ppm, что отвечает температуре образования циркона около 810 °C (табл. 4).

Редкоэлементный состав бадделеита из порфириовидных сиенитов (обр. В–7) демонстрирует сходимость спектров распределения REE (рис. 7, б) и аномально высокие для бадделеита (в сравнении с бадделеитом из щелочно-ультраосновных комплексов Ковдор и Палабора (Rodionov et al., 2012)) содержания REE (в среднем 401 ppm), Ti (1709 ppm), Y (454 ppm) и ряда других элементов (табл. 4).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ

Полученные данные позволяют установить общие черты развития магматической системы. Для пород массива зафиксировано фракционированное распределение REE со значительным преобладанием LREE над HREE. Обоеднение пород HREE является характерным признаком для мезозойских интрузий Алданского щита. Слабо выраженная отрицательная Eu-аномалия в породах свидетельствует об устойчивом фракционировании плагиоклаза.

Судя по спектрам распределения редких и редкоземельных элементов в породах массива, наблюдается их значительная схожесть с ультракалиевыми породами Центрально-Алданского рудного района (рис. 2, 3). Тем не менее, в породах Желтулинского массива, в отличие от интрузий Центрально-Алданского рудного района, отсутствуют характерные положительные аномалии Ba. Известно, что обогащение барием возможно как в результате магматической дифференциации, так и за счет ассимиляции вмещающих пород (Кравченко и др., 2014).

Новые данные изотопного датирования циркона U-Pb методом показали, что формирование массива произошло в относительно короткий промежуток времени 119–115 млн лет. U-Pb возраст бадделеита (около 124 млн лет) несколько более древний. Возможно, что кристаллизация бадделеита в условиях недосыщенности системы кремнеземом предшествовала кристаллизации циркона. Также нельзя исключить, что высокое содержание U в бадделеите могло привести к завышению значения U-Pb возраста, определенному по этому минералу (Williams, Hergt, 2000).

Новые результаты изотопного датирования не противоречат возрасту пород, установленному другими методами (Ar-Ar, Rb-Sr) (Кравченко и др., 2014; Прокопьев и др., 2018). Все три метода независимо друг от друга определяют возраст формирования пород Желтулинского массива как раннемеловой. Результаты U-Pb и Ar-Ar изотопного датирования пород тождественны между собой и зачастую их вариации не выходят за пределы точности соответствующих методов. Однако отчетливой геохронологической последовательности образования пород установить не удалось (Кравченко и др., 2014; Прокопьев и др., 2018). Возможно, это обусловлено сложной историей формирования

массива и температурным воздействием на степень сохранности различных изотопных систем. Возраст, полученный ранее Rb-Sr методом (Кравченко и др., 2014), отличается от результатов авторов в меньшую сторону. Значительный разброс временного интервала и разрыв во времени в сравнении с другими независимыми изотопно-геохимическими методами датирования указывают на неустойчивость Rb-Sr системы. Таким образом, проведенные авторами геохронологические исследования подтвердили высказанную ранее (Прокопьев и др., 2018) точку зрения, что длительность формирования Джелтулинского массива оценивается как несколько миллионов лет и укладывается в рамки раннемеловой эпохи.

Авторы признательны С.Г. Симакину и Е.В. Потапову за аналитические работы на ионном микрозонде. Исследование редкоэлементного состава минералов выполнено в рамках темы НИР ИГГД РАН (FMNU-2019-0002).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Билибин Ю.А. Избранные труды. М.: Изд-во АН СССР, 1958. Т. 1. 432 с.
- Ветлужских В.Г., Казанский В.И., Кочетков А.Я., Яновский В.М. Золоторудные месторождения Центрального Алдана // Геология рудных месторождений. 2002. Т. 44. № 6. С. 467–499.
- Казанский В.И. Уникальный Центрально-Алданский золото-урановый рудный район (Россия) // Геология рудных месторождений. 2004. Т. 46. № 3. С. 195–211.
- Кравченко А.А., Иванов А.И., Прокопьев И.Р., Зайцев А.И., Бикбаева Е.Е. Особенности состава и возраст формирования мезозойских интрузий Тыркандинского рудного района Алдано-Станового щита // Отечественная геология. 2014. № 5. С. 43–52.
- Кукушкин К.А., Молчанов А.В., Радьков А.В., Шатов В.В., Терехов А.В., Шатова Н.В., Хорхорина Е.И., Ремизов Д.Н. О расчленении мезозойских интрузивных пород Центрально-Алданского района (Южная Якутия) // Регион. геология и металлогения. 2015. № 64. С. 48–58.
- Максимов Е.П., Уютов В.И., Никитин В.М. Центрально-Алданская золото-урановорудная магматогенная система (Алдано-Становой щит, Россия) // Тихоокеанская геология. 2010. Т. 29. № 2. С. 3–26.
- Молчанов А.В., Терехов А.В., Шатов В.В., Петров О.В., Кукушкин К.А., Козлов Д.С., Шатова Н.В. Золоторудные районы и узлы Алдано-Становой металлогенической провинции // Регион. геология и металлогения. 2017. № 71. С. 93–111.
- Парфенов Л.М. Кузьмин М.И. Тектоника, геодинамика и металлогения территории Республики Саха (Якутия). М.: МАИК Наука/Интерпериодика, 2001. 571 с.
- Прокопьев И.Р., Кравченко А.А., Иванов А.И., Борисенко А.С., Пономарчук А.В., Зайцев А.И., Кардаш Е.А., Рожков А.А. Геохронология и рудоносность Джелтулинского щелочного массива (Алданский щит, Южная Якутия) // Тихоокеанская геология. 2018. Т. 37. № 1. С. 37–50.
- Реутов Л.М. Докембрий Центрального Алдана. Новосибирск: Наука, 1981. 184 с.
- Сальникова Е.Б., Котов А.Б., Казанский В.И., Глебовицкий В.А., Перцев Н.Н., Яковлева С.З., Федосеенко А.М., Плоткина Ю.В. Раннепротерозойский возраст Тыркандинской зоны разрывных нарушений Алданского щита: результаты U-Pb-датирования фрагментов единичных зерен циркона // Докл. РАН. 2006. Т. 408. № 4. С. 503–507.
- Федотова А.А., Бибилова Е.В., Симакин С.Г. Геохимия циркона (данные ионного микрозонда) как индикатор генезиса минерала при геохронологических исследованиях // Геохимия. 2008. № 9. С. 980–997.

U-Pb Age of the Dzheltulinsky Alkaline Massif (South Yakutia) According to the Results of the Dating of Zircon and Baddeleyite

V. E. Guzev^{a, b, *}, A. V. Terekhov^{a, **}, A. V. Molchanov^a, S. G. Skublov^{c, b, ***},
D. S. Ashihmin^a, and D. S. Kozlov^a

^aKarpinsky Russian Geological Research Institute, Saint Petersburg, Russia

^bSaint Petersburg Mining University, Saint Petersburg, Russia

^cInstitute of Precambrian Geology and Geochronology RAS, Saint Petersburg, Russia

*e-mail: vladislav_guzev@vsegei.ru

**e-mail: terekhov1985@gmail.com

***e-mail: skublov@yandex.ru

The paper presents results of the complex geochemical and isotope-geochemical (SHRIMP-II, SIMS) study of rocks of the Dzheltulinsky massif located in the poorly studied Tyrkandinsky ore district. The massif is the largest intrusion in this district by the area of its outcropping. This is an annular pluton composed of ultrapotassic rocks of the syenite series and their extrusive analogues. According to results of the U–Pb isotope dating of zircon and baddeleyite, the massif was formed in the interval of 124–115 Ma.

Keywords: Dzheltulinsky massif, syenites, U–Pb dating, zircon, baddeleyite, REE

REFERENCES

- Bilibin Yu.A.* Selected Works. Moscow: USSR Acad. Sci., **1958**. Vol. 1. 432 p. (in Russian).
- Doroshkevich A.G., Prokopyev I.R., Ponomarchuk A., Savatenkov V.M., Kravchenko A.A., Ivanov A.I., Wohlgemuth Ueberwasse C.* Petrology and geochemistry of the late Mesozoic Dzheltula alkaline igneous complex, Aldan-Stanovoy Shield, Russia: constraints on derivation from the ancient enriched mantle source. *Int. J. Earth Sci.* **2020**. Vol. 109. P. 2407–2423.
- Fedotova A.A., Bibikova E.V., Simakin S.G.* Ion-microprobe zircon geochemistry as an indicator of mineral genesis during geochronological studies. *Geochem. Int.* **2008**. Vol. 46. N 9. P. 912–927.
- Hinton R.W., Upton B.G.J.* The chemistry of zircon: Variations within and between large crystals from syenite and alkali basalt xenoliths. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **1991**. Vol. 55. N 11. P. 3287–3302.
- Hoskin P.W.O., Schaltegger U.* The composition of zircon and igneous and metamorphic petrogenesis. *Rev. Miner. Geochem.* **2003**. Vol. 53. N 1. P. 27–62.
- Kazansky V.I.* Unique Central Aldan gold-uranium ore region (Russia). *Geol. Ore Deposits.* **2004**. Vol. 46. N 3. P. 195–211 (in Russian).
- Kravchenko A.A., Ivanov A.I., Prokopyev I.R., Zaitsev A.I., Bikbaeva E.E.* Features of the composition and age of formation of the Mesozoic intrusions of the Tyrkandinsky ore region of the Aldan-Stanovoy shield. *Native Geology.* **2014**. N 5. P. 43–52 (in Russian).
- Kukushkin K.A., Molchanov A.V., Radkov A.V., Shatov V.V., Terekhov A.V., Shatova N.V., Khorokhorina E.I., Remizov D.N.* On the segregation of the Mesozoic intrusive rocks of the Central Aldan region (South Yakutia). *Regional Geol. Metallogeny.* **2015**. N 64. P. 48–58 (in Russian).
- Maksimov E.P., Uyutov V.I., Nikitin V.M.* The Central Aldan gold-uranium ore magmatogenic system (Aldan-Stanovoy shield, Russia). *Russian J. Pacific Geol.* **2010**. Vol. 4. N 2. P. 95–115.
- Molchanov A.V., Terekhov A.V., Shatov V.V., Petrov O.V., Kukushkin K.A., Kozlov D.S., Shatova N.V.* Gold ore regions and nodes of the Aldan-Stanovoy metallogenic province. *Regional Geol. Metallogeny.* **2017**. N 71. P. 93–111 (in Russian).
- Parfenov L.M., Kuzmin M.I.* Tectonics, geodynamics and metallogeny of the territory of the Republic of Sakha (Yakutia). Moscow: MAIK Nauka/Interperiodica, **2001**. 571 p. (in Russian).
- Prokopyev I.R., Kravchenko A.A., Ivanov A.I., Borisenko A.S., Ponomarchuk A.V., Zaitsev A.I., Kardash E.A., Rozhkov A.A.* Geochronology and ore mineralization of the Dzheltula alkaline massif (Aldan Shield, South Yakutia). *Russian J. Pacific Geol.* **2018**. Vol. 12. N 1. P. 34–43.
- Reutov L.M.* Precambrian of the Central Aldan. Novosibirsk: Nauka, 1981. 184 p. (in Russian).
- Rodionov N.V., Belyatsky B.V., Antonov A.V., Kapitonov I.N., Sergeev S.A.* Comparative *in-situ* U–Th–Pb geochronology and trace element composition of baddeleyite and low-U zircon from carbonatites of the Palaeozoic Kovdor alkaline–ultramafic complex, Kola Peninsula, Russia. *Gondwana Res.* **2012**. Vol. 21. P. 728–744.
- Salnikova E.B., Kotov A.B., Kazansky V.I., Glebovitsky V.A., Pertsev N.N., Yakovleva S.Z., Fedosenko A.M., Plotkina Yu.V.* Early Proterozoic age of the Tyrkandin fault zone, the Aldan Shield: U–Pb dating of fragments of single zircon grains. *Dokl. Earth Sci.* **2006**. Vol. 408. N 4. P. 538–542.
- Sun S.-S., McDonough W.F.* Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes. *Geol. Soc. Lond. Spec. Publ.* **1989**. Vol. 42. P. 313–345.
- Vetluzhskikh V.G., Kazansky V.I., Kochetkov A.Ya., Yanovsky V.M.* Gold deposits of the Central Aldan. *Geol. Ore Deposits.* **2002**. Vol. 44. N 6. P. 467–499 (in Russian).
- Watson E.B., Wark D.A., Thomas J.B.* Crystallization thermometers for zircon and rutile. *Contrib. Mineral. Petrol.* **2006**. Vol. 151. P. 413–433.
- Williams I.S.* U–Th–Pb geochronology by ion Microprobe. *Rev. Econ. Geol.* **1998**. Vol. 7. P. 1–35.
- Williams I.S., Hergt J.M.* U–Pb dating of Tasmanian dolerites: a cautionary tale of SHRIMP analysis of high-U zircons. In: *Beyond 2000: New frontiers in isotope geoscience*. Lorne: Abstract and Proceedings, University of Melbourne, Australia, **2000**. P. 185–188.

**ИСТОРИЯ
НАУКИ**

100 ЛЕТ ФЕДОРОВСКОМУ ИНСТИТУТУ

© 2021 г. Почетный член Ю. Л. Войтеховский*

*Российское минералогическое общество, 21-я линия, 2, Санкт-Петербург, 199106 Россия***e-mail: voyt@geoksc.apatity.ru*

Поступила в редакцию 22.04.2021 г.

После доработки 24.04.2021 г.

Принята к публикации 22.06.2021 г.

Статья посвящена знаменательной дате в истории российской науки – 100-летию Института кристаллографии, минералогии, петрографии и рудных месторождений, учрежденного в стенах Горного института в честь акад. Е. С. Федорова по инициативе его учеников и коллег, в первую очередь проф. А. К. Болдырева. Коротко рассмотрены основные достижения института за короткое время его существования, судьбы основных научных идей и организационных инициатив.

Ключевые слова: Институт кристаллографии, минералогии, петрографии и рудных месторождений, Е. С. Федоров, А. К. Болдырев, Федоровская научная сессия, Российское минералогическое общество

DOI: 10.31857/S0869605521040080

Газета “Поиск” со ссылкой на “Известия” от 29 марта 1921 г. напомнила важную новость 100-летней давности. “Петроград. При Горном институте устраивается первый в мире Кристаллографический институт, которому присвоено имя покойного профессора Федорова, положившего начало изучению вещества кристалла” (Сокурченко, 2021). Не будем уточнять газетную формулировку о научных заслугах Е. С. Федорова, ибо главное в нашей заметке – вспомнить основные вехи и интересные факты из истории удивительной организации – Федоровского института кристаллографии, минералогии, петрографии и рудных месторождений.

После смерти Е.С. Федорова в 1919 г. его ученики и коллеги А. К. Болдырев, О.М. Аншелес, В.В. Никитин, В.Н. Лодочников, А.Н. Заварицкий и др. приняли меры к увековечению его памяти. Уже в 1920 г. в стенах Горного института был учрежден Федоровский институт кристаллографии, минералогии, петрографии и рудных месторождений во главе с А.К. Болдыревым. В 1921 г. официально утверждена кафедра кристаллографии (А.К. возглавлял ее до 1938 г., в 1923–1929 гг. – параллельно с кафедрой минералогии), основу которой заложил Е. С. Федоров еще в 1905 г. В 1924 г. организована кафедра кристаллографии Ленинградского госуниверситета во главе с О.М. Аншелесом.

О целях Федоровского института читаем следующее. “В настоящее время Институт объединяет последователей этого ученого и имеет ближайшей целью своей деятельности дальнейшую разработку его идей и методов в указанных выше (в названии института – Ю. В.) дисциплинах. (...) До недавнего времени Федоровский институт не был официально признанным учреждением, несмотря на непрерывные хлопоты об этом. Лишь недавно (12 июля 1925 г.) Государственный ученый совет постановил: “Считать принципиально необходимым учредить Федоровский научно-исследовательский институт”. И вслед за этим Главнаукой была отпущена первая небольшая

временная субсидия в распоряжение института” (Болдырев, 1926, с. 127). Нерегулярное и незначительное финансирование исследований продолжалось и далее. Тем более впечатляет масштаб и интенсивность выполненных работ.

“При этом институте имеются гониометрическая, химико-минералогическая и рентгенометрическая лаборатории. (*Некоторые вывески сохраняются на кафедре минералогии, кристаллографии и петрографии, рис. 1 – Ю.В.*) Со времени своего основания по 1 января 1926 г. Федоровский институт имел 31 открытое заседание, на которых были сделаны свыше 60 научных докладов как членами института, так и не принадлежавшими к его составу учеными Ленинграда, Москвы и Свердловска. Институтом представлено свыше 15 научных работ, большая часть которых уже напечатана в русских и иностранных журналах. (...) Вследствие отсутствия средств, необходимых для экспериментальных работ, главная деятельность института выразилась в разработке вопросов геометрической кристаллографии и теоретической минералогии. Так, в ряде заседаний была пересмотрена кристаллографическая номенклатура и выработанная новая терминология, более простая и стройная, была опубликована в “*Zeitschrift für Kristallographie*”. (*В прошлом году автор участвовал в разборке архива, переданного музею Горного университета вдовой Вад.В. Доливо-Добровольского – ученика и соавтора А.К. Болдырева. В нем есть рукописи обоих ученых по классификации, номенклатуре и символике простых форм, точечных и пространственных групп симметрии. – Ю.В.*) Затем, в развитие идеи Е.С. Федорова, положенной им в основу его капитального труда “*Das Kristallreich*” (“Царство кристаллов”), был разработан новый метод определения вещества по формам его кристаллов. В настоящее время ведется работа, рассчитанная на несколько лет, по составлению систематических таблиц, слагающих такой кристаллографический определитель. В гониометрической лаборатории института непрерывно ведется работа по измерению кристаллов. (...)”

Теория параллелоэдров, созданная Федоровым, подверглась детальной разработке и дальнейшему развитию в работах и докладах члена института, проф. математики Б.Н. Делоне. (...) В области минералогии один цикл докладов (акад. Н.С. Курнакова и др. членов института) был посвящен вопросам физико-химического изучения различных минералов. (...) Другой цикл докладов касался классификации процессов минералообразования, выяснения понятия о минералогическом виде и других вопросов теоретической минералогии. В области петрографии следует отметить демонстрацию проф. А.Н. Заварицким первой модели рефрактометра, служашего для точного измерения величины показателя преломления микроскопически мелких зерен минералов в петрографических шлифах. Затем преподавателем Уральского университета Б.М. Романовым было сделано сообщение о классификации структур горных пород” (там же, с. 127–128).

Все это позволяло А.К. Болдыреву формулировать далеко идущие планы. “Этот беглый очерк деятельности Федоровского института за период его нелегализованного существования, без всяких материальных средств, показывает ясно всю научную жизнеспособность этого учреждения, воодушевленного великим примером огромной научной работы своего учителя. В ближайшем будущем эта деятельность института, надо надеяться, получит, с отпуском в его распоряжение средств на научные работы, возможность к дальнейшему развитию, в особенности в области экспериментальной, где невозможна работа без выписки и установки разнообразнейших новейших аппаратов для изучения кристаллов, минералов, горных пород и руд по методам, которыми так обогатилась за последние годы мировая наука” (там же, с. 128).

Историю дополняет И.И. Шафрановский, член института с 1931 г. “Вдова, сын и дочь Е.С. Федорова пожертвовали Федоровскому институту научную библиотеку покойного ученого (два книжных шкафа), его письменный стол и резное деревянное кресло. Основную ценность представлял архив Е.С. Федорова с его рукописями и



Рис. 1. Мраморная доска на входе в Федоровский институт и металлическая вывеска на входе в Гониометрическую лабораторию.

Fig. 1. A marble plaque at the entrance to the Fedorovsky Institute, and a metal plaque at the entrance to the Goniometric Laboratory.

письмами ученых корреспондентов, в том числе таких корифеев науки, как П. Грот, А. Шенфлис, У.Л. Брэгг и др. <...> Огромным достижением Федоровского института явилась организация по инициативе А.К. Болдырева единственной в нашем Союзе экспериментальной модельной мастерской, изготовлявшей кристаллографические модели простых форм и комбинаций, а затем с успехом приступившей к созданию первых моделей кристаллических структур.

Душой этого дела явился замечательный мастер и талантливый конструктор-изобретатель В.П. Будаев. Им был создан специальный прибор для выпиливания полиэдрических моделей, в основе которого лежала федоровская идея о двукружном (теодолитном) гониометре. Этот прибор значительно облегчил и ускорил процесс изготовления деревянных многогранников. Ко второй половине 30-х гг. (1935–1940 гг.) относится сотрудничество с модельной мастерской будущего прославленного академика, а тогда скромного начинающего ученого Н.В. Белова. Совместно с В.П. Будаевым им было осуществлено создание “кристаллохимического музея” при Ленинград-

ском горном музее. Эта богатейшая коллекция кристаллоструктурных моделей (как из разноцветных шариков, так и их октаэдрических и тетраэдрических полиэдров), выставленная в первом зале музея, произвела исключительное впечатление на зарубежных и отечественных посетителей – участников Всемирного конгресса 1937 г. До сих пор в Горном музее красуется созданная в то время колоссальная таблица Менделеева с атомными и ионными сферами элементов, а также множество структурных моделей и среди них гигантская структура кварца (из 400 шариков), стоящая рядом с огромным кристаллом натурального кварца” (Шафрановский, с. 87–90).

Но наступил 1938 г. А.К. Болдырев арестован органами НКВД (возможно, из-за общения с иностранцами в Германии и Испании в рамках XIV Международного геологического конгресса 1920 г. или из-за членства в партии эсеров с марта по ноябрь 1917 г.) и направлен на Колыму, где с осени 1940 г. работает в ГРУ Дальстроя. В 1943 г. освобожден из заключения без права выезда “до особого распоряжения”, но трагически погиб 25 марта 1946 г. близ пос. Ола Магаданской обл. (В мае 2017 г. автор побывал в Магадане, выступил в СВКНИИ РАН с докладом “Три этюда на темы кристалломорфологии: памяти профессора А.К. Болдырева” и видел, что его могила на городском кладбище посещается и сохраняется в должном состоянии членами Северо-Восточного отделения РМО.) Арест руководителя прекратил деятельность института. “Тогдашние власти спешно закрыли и расформировали институт. Печать института с изображением федоровского кубооктаэдра – “гептапараллелоэдра” – изъяли и уничтожили как нечто сугубо опасное и злокозненное” (там же, с. 90). Сегодня ее можно видеть на отписках статей из бывшей библиотеки Федоровского института (рис. 2). В Комиссии по истории РМО хранится документ о реабилитации А.К. Болдырева решением суда от 30 марта 1957 г. с двусмысленной формулировкой “за недоказанностью виновности” вместо ясной “за отсутствием состава преступления” (рис. 3). Может быть, именно поэтому за 70 лет, прошедших между двумя цитированными нами работами, подробная история Федоровского института так и не была написана? В юбилейном издании (Шафрановский и др., 1973) он даже не упоминается. Научные достижения А.К. Болдырева и других его членов расписаны по кафедрам, что, конечно, спасло авторов в двусмысленной ситуации. В книге (Шафрановский, Алявдин, 1978) о человеческой трагедии сказано лишь, что “последние семь лет своей жизни А.К. Болдырев жил и трудился на Северо-Востоке СССР” (с. 47)...

Что сохранилось от бурлившего, давшего результаты мирового уровня, но столь преступно и безнаказанно уничтоженного Федоровского института? Мемориальный кабинет Е.С. Федорова ликвидирован, мебель отдана на реставрацию (со слов администрации). Есть надежда, что кабинет будет воссоздан в составе музея Горного университета. Личный архив Е.С. Федорова передан в Архив РАН. Библиотека Федоровского института вошла в состав библиотеки РМО. “Колоссальная таблица Менделеева” из музея убрана. Кристалл волынского мориона и его гигантская шариковая модель сохранились, но разнесены по разным углам зала, суть экспозиции утеряна. Мечта А.К. Болдырева о закупке “разнообразнейших новейших аппаратов для изучения кристаллов, минералов, горных пород и руд по методам, которыми так обогатилась за последние годы мировая наука” стала непреходящей мечтой сотрудников кафедры минералогии, кристаллографии и петрографии. Исправно служат модели простых форм и комбинаций, а также решеток Браве и кристаллических структур. В прошлом году деревянные полиэдры были тщательно сфотографированы посланцами Фрайбергской горной академии с целью создания аналогичной учебной коллекции. Благодаря идее А.К. Болдырева, ее реализации Н.В. Беловым и В.П. Будаевым здесь мы все еще впереди.

Многие идеи, зародившиеся и окрепшие в Федоровском институте, выросли в научные направления и школы. Это математическая кристаллография Б.Н. Делоне,

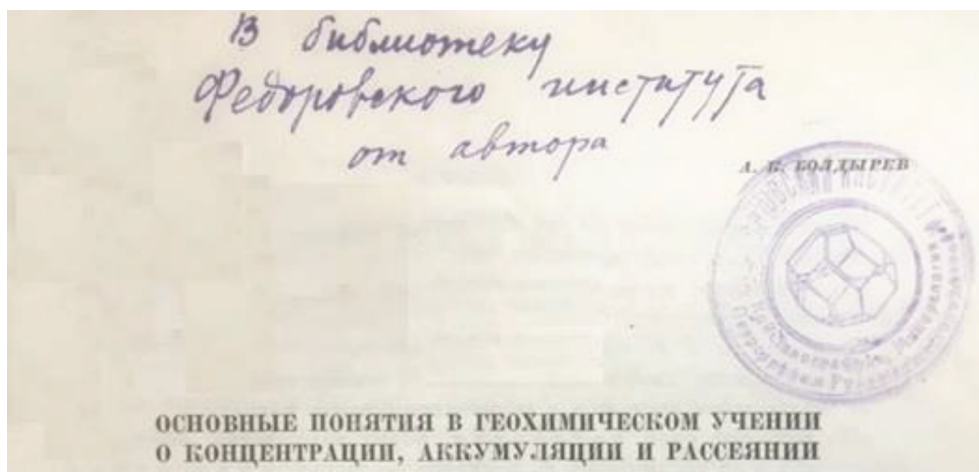


Рис. 2. Дарственная надпись А.К. Болдырева “В библиотеку Федоровского института от автора” и печать института.

Fig. 2. Gift inscription by A.K. Boldyrev “To the library of the Fedorovsky Institute from the author” and the seal of the Institute.

кристаллохимия Н.В. Белова, физическая химия Н.С. Курнакова, минералогическая кристаллография И.И. Шафрановского, онтогенеза минералов Д.П. Григорьева и многое другое. Просочившись в лекционные курсы и учебные пособия, они же определили стиль преподавания указанных дисциплин по крайней мере в двух высших школах Санкт-Петербурга – горном и государственном университетах. Наконец, заседания, приуроченные к 21 мая – дню рождения Е.С. Федорова, с 1944 г. превратились в Федоровские научные сессии, некогда проводившиеся отдельно, а ныне объединенные с ежегодными собраниями РМО.

Федоровский институт – что это за феномен? Полагаю, несмотря на редкие финансовые дотации и наличие печати его следует считать не столько государственным учреждением, сколько творческим объединением учеников и соратников Е.С. Федорова, вдохновленных его научным подвижничеством и активной общественной позицией. “В первые годы после войны пишущий эти строки вместе с В.И. Михеевым предпринимали попытки заново воскресить Федоровский институт. Нам удалось даже добиться приема у министра (...), который принял нас в ночное время (...). Однако все было напрасно. Восстановить Федоровский институт так и не удалось. Впоследствии условно считалось, что объединение кафедр кристаллографии, минералогии, петрографии (*сегодняшняя ситуация – Ю.В.*) и месторождений полезных ископаемых соответствует возобновленному Федоровскому институту. Автор настоящего очерка даже носил пышный титул директора этого призрачного института” (Шафрановский, 1996, с. 90). Здесь заметим, что А.К. Болдырев утверждал “научную жизнеспособность” своего детища. Пусть же Федоровский институт останется в истории российской науки не как бюрократическая структура, а как пример прямо противоположно-го свойства.

Л.: Тип. “Красной газеты”, 1926. С. 127–128.

Сокурено С. Новый институт // Поиск. Еженедельная газета научного сообщества. № 13(1659) от 26 марта 2021. С. 16.

Шафрановский И.И. Кристаллография в СССР. 1917–1991. СПб.: Наука, 1996. 191 с.

Шафрановский И.И., Алявдин В.Ф. Анатолий Капитонович Болдырев. Л.: Наука, 1978. 256 с.

Шафрановский И.И., Григорьев Д.П., Руденко С.А., Соловьев С.П. Кристаллография, минералогия, петрография // Ленинградский горный институт. 1773–1973. Л.: ЛГИ, 1973. С. 117–146.

100th ANNIVERSARY OF THE FEDOROV INSTITUTE

Yu. L. Voytekhovskiy

Russian Mineralogical Society, Saint-Petersburg, Russia

**e-mail: voyt@geoksc.apatity.ru*

The article is devoted to a significant date in the history of Russian science – the 100th anniversary of the Institute of Crystallography, Mineralogy, Petrography and Ore Deposits, established within the Mining Institute in honor of Academician E.S. Fedorov by the initiative of his students and colleagues, first of all – of Professor A.K. Boldyrev. The main achievements of the Institute during the short period of its existence, as well as the fates of the main scientific ideas and organizational initiatives are briefly reviewed.

Keywords: Institute of crystallography, mineralogy, petrography and ore deposits, E.S. Fedorov, A.K. Boldyrev, Fedorov Scientific Session, Russian Mineralogical Society

REFERENCES

Boldyrev A.K. Fedorov Institute of Crystallography, Mineralogy, Petrography and Ore Deposits at the Leningrad Mining Institute. *Anniversary collection. 1773–1923*. Leningrad: Krasnaya gazeta, 1926. P. 127–128 (*in Russian*).

Sokurenko S. A new Institute. *Poisk. The weekly newspaper of the scientific community*. N 13(1659) of March 26, 2021. P. 16. (*in Russian*).

Shafranovsky I.I. Crystallography in the USSR 1917–1991. Saint-Petersburg: Nauka, 1996. 191 p. (*in Russian*).

Shafranovsky I.I., Alyavdin V.F. Anatoliy Kapitonovich Boldyrev. Leningrad: Nauka, 1978. 256 p. (*in Russian*).

Shafranovsky I.I., Grigoryev D.P., Rudenko S.A., Solovyev S.P. Crystallography, mineralogy, petrography. In: *Leningrad Mining Institute. 1773–1973*. Leningrad: Mining Institute, 1973. p. 117–146 (*in Russian*).

ХРОНИКА

**ЗАСЕДАНИЯ СОВЕТА И СОБРАНИЕ НАЦИОНАЛЬНЫХ ПРЕДСТАВИТЕЛЕЙ
МЕЖДУНАРОДНОЙ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОЙ АССОЦИАЦИИ
11–14 ЯНВАРЯ 2021 ГОДА****© 2021 г. д. чл. С. З. Смирнов****Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск, Россия***E-mail: ssmr@igm.nsc.ru*

Поступила в редакцию 29.05.2021 г.
После доработки 29.05.2021 г.
Принята к публикации 22.06.2021 г.

В статье приводится краткая информация о заседаниях совета и собрания национальных представителей Международной минералогической ассоциации (ММА), состоявшихся в период с 11 по 14 января 2021 г. Впервые члены Совета и представители национальных ассоциаций-членов ММА встречались в формате видеоконференции. На заседаниях были рассмотрены вопросы, связанные со сменой президента ММА, организацией Генеральной Ассамблеи ММА в Лионе (Франция) в 2022 г. и годом Минералогии, объявленным в 2022 г. в рамках Международного года Фундаментальных наук для устойчивого развития под эгидой ЮНЕСКО. Были проведены выборы новых членов совета ММА.

DOI: 10.31857/S0869605521040067

В соответствии с Конституцией Международной минералогической ассоциации (ММА) с периодичностью каждые два года происходят заседания Совета ММА (Council meetings) и собрания представителей национальных минералогических обществ (Business meeting of Delegates). Эти совещания проходят совместно в определенной последовательности. Начинается сессия с заседания Совета, и далее заседания Совета чередуются с заседаниями собрания национальных представителей.

Заседания Совета и Собрание представителей национальных минералогических обществ (далее Собрание представителей) прошли с 11 по 14 января 2021 г. В связи с пандемией коронавируса COVID-19, впервые за историю ММА, все заседания проведены в удаленном режиме с использованием платформы Zoom. Программа заседаний включала, помимо решения вопросов, связанных с регламентом, отчеты Исполнительного комитета ММА: Президента, Секретаря, Представителя, ответственного за связь с общественностью и СМИ, и Казначая. Были также заслушаны отчеты Комиссии по присуждению Медали ММА, отчет об Архиве ММА. На первом заседании Совета были представлены новые кандидаты в члены Совета.

Важнейшей темой отчета Президента ММА профессора Лильского университета (Лиль, Франция) **Патрика Кордые** (Patrick Cordier) стало объявление 2022 г. годом Минералогии в рамках Международного года Фундаментальных наук для устойчивого развития, поддержанного ЮНЕСКО. Год Минералогии (Mineralogy 2022) является всемирным мероприятием, направленным на то, чтобы подчеркнуть большое значение минералогии в повседневной жизни. Год минералогии будет включать координированные усилия и мероприятия на региональном, национальном и международном

уровнях. Эти мероприятия должны будут подчеркнуть важное значение минералогии как фундаментальной науки.

2022 г. знаменателен также и тем, что в этом году исполняется 200 лет со дня выхода в свет Трактата по кристаллографии **Рене Жюста Гаюи** и 200 лет со дня смерти этого великого минералога. Рене Жюст Гаюи по праву считается одним из отцов современной минералогии. В 1806 г. Гаюи был избран почетным иностранным членом Петербургской Академии наук – предшественницы современной Российской Академии наук, а в 1820 г. – почетным членом Санкт-Петербургского минералогического общества.

Mineralogy 2022 ознаменуется 23 Генеральной Ассамблеей ММА, которая пройдет в Лионе (Франция) в июле 2022 г.

Отчет П. Кордые был единогласно поддержан Советом и Собранием представителей. После этого П. Кордые передал пост Президента профессору Пекинского университета (Пекин, Китай) **Анхуаю Лу** (Anhuai Lu), который будет занимать его до конца 2022 г. Сам П. Кордые остался в Совете в качестве экс-президента ММА.

На пост первого вице-президента ММА был предложен профессор Рурского университета (Бохум, Германия) **Ханс-Питер Шертл** (Hans-Peter Schertl). Совет единогласно поддержал эту кандидатуру. Прежде Х.-П. Шертл выполнял обязанности Секретаря ММА. В связи с этим на пост Секретаря была предложена кандидатура **Сильвии Демуш** (Sylvie Demouche), CNRS Research Director в CNRS Geoscience Montpellier при Университете Монпелье (Франция). С. Демуш является специалистом в области физики минералов и петрологии изверженных пород. В сферу ее научных интересов входят вопросы вхождения водорода в номинально безводные минералы и диффузия водорода в ходе процессов деформации мантийных минералов. Она активно работает в Обществе минералогии и кристаллографии Франции (Société Française de Minéralogie et de Cristallographie), является ассоциированным редактором журнала American Mineralogist. В 2016 г. С. Демуш была удостоена Медали Европейского минералогического союза (EMU Research Excellence Medal). Кандидатура С. Демуш была поддержана Советом и Собранием представителей.

Отчет Секретаря ММА Х.-П. Шертла содержал информацию о текущих делах. Был показан, в частности, прогресс в создании Архива ММА. Представитель ММА по связям с общественностью и СМИ **А.Р. Шахмурадян** (Университет Манитобы, Канада) доложил о текущем состоянии связей между ММА и журналом Elements, где публикуется информация о деятельности ММА и национальных минералогических обществ. Он рассказал также о переговорах с издательством Книги рекордов Гиннеса об инициативе публикации в ней сведений о рекордных показателях в области минералогии.

В Совет ММА были номинированы два новых члена: **Росс Энжел** (Ross Angel, Istituto di Geoscienze e Georisorse, CNR, Падуя, Италия) и профессор **Хироаки Офуджи** (Hi-roaki Ohfujii, Университет Тохоку, Сендаи, Япония). Росс Энжел – кристаллограф. Он разработал новые методы исследования монокристаллов методами рентгеновской дифракции в экстремальных условиях. Хироаки Офуджи – известный специалист в области экспериментов при высоких давлениях, электронной микроскопии и роста кристаллов. Эти кандидатуры предложены взамен покидающих Совет в связи с окончанием срока полномочий **Джейн Джилоти** (J. Gilotti) и **Марка Велша** (M. Welsh). Обе кандидатуры были поддержаны Советом и Собранием представителей.

На заседания Совета ММА заслушано сообщение о работе Комиссии по присуждению Медали ММА. Это связано с тем, что в 2020 г. на пост Председателя Комиссии была назначена **Даниела Рубатто** (Daniela Rubatto) (Университет Берна, Швейцария), кандидатура которой обсуждалась членами Совета ранее в рабочем порядке и была единогласно поддержана. В настоящее время экс-председатель Комиссии Д. Джилот-

ти передает дела Д. Рубатто. В ближайшее время Совету будет представлен новый список членов Комиссии на 2021–2024 гг.

Важнейшим событием 2022 г. для Международной минералогической ассоциации является Генеральная ассамблея ММА (IMA General Meeting), которая пройдет 18–22 июля 2022 года в Лионе, Франция. Информацию о прогрессе в подготовке этого мероприятия представил Председатель национального организационного комитета **Разван Каракас** (Razvan Caracas, CNRS, Ecole Normale Supérieure de Lyon). Он сообщил, что открыт сайт Генеральной ассамблеи, расположенный по адресу <https://www.ima2022.fr/>, на котором обозначены составы Национального и Международного организационных комитетов, ключевые даты и другие важные сведения. Он подчеркнул, что Организационный комитет предполагает провести мероприятие так, чтобы минералогия “...заиграла цветами исследования космического пространства”. Р. Каракас отметил, что в настоящее время все больше информации поступает о минеральном составе планет земной группы и метеоритов и именно в этом видится передовой край минералогических исследований в ближайшем будущем. Р. Каракас обратился к представителям Международного организационного комитета с просьбой начать активную работу по поиску и предложению тематик пленарных докладов и предложению кандидатур докладчиков, предложению тематических сессий и полевых экскурсий. Процедура сбора предложений начнется 1 октября 2021 г., а 19 октября будет открыта возможность подачи тезисов.

Conference of the Council and the Meeting of National Representatives of the International Mineralogical Association, January 11–14, 2021

S. Z. Smirnov*

Institute of Geology and Mineralogy, SB of the RAS, Novosibirsk, Russia

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

The paper represents a short summary on the Council and Business Meetings that IMA organized between January 11 and 14, 2021. For the first time IMA Council members and national representatives from the Member Countries met at a video conference. The Meetings were devoted to the questions related to the new IMA President term, organization of 2022 IMA General Meeting in Lyon (France), and the Year of Mineralogy (Mineralogy 2022) under patronage of International Year of Basic Sciences for Sustainable Development, approved by UNESCO. New IMA Council was elected.