

УРАЛЬСКАЯ МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ ШКОЛА

Екатеринбург

2018

Российская академия наук
Уральское отделение
Институт геологии и геохимии им. акад. А.Н. Заварицкого
Уральский государственный горный университет
Российское минералогическое общество
Российский фонд фундаментальных исследований



УРАЛЬСКАЯ МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ ШКОЛА - 2018

Сборник статей студентов,
аспирантов, научных сотрудников
академических институтов
и преподавателей ВУЗов геологического профиля

Екатеринбург
2018

УДК 549.1
XXIV Всероссийская научная конференция «Уральская минералогическая школа-2018». Конференция приурочена к 200-летию со дня рождения академика Императорской Академии наук Н.И. Кокшарова. Сборник статей студентов, аспирантов, научных сотрудников академических институтов и преподавателей ВУЗов геологического профиля. Екатеринбург: ООО Универсальная Типография «Альфа Принт», 2018. 280с.

Сборник посвящен некоторым общим вопросам минералогии, кристаллографии, петрологии и рудообразования ряда геологических объектов России, ближнего и дальнего зарубежья.

Мероприятие проведено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (Проект № 18-35-10033 мол_г) и целевом субсидировании Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Фото на обложке:
Murchison R.I., Verneuil É., Keyserling A. Russia in Europe and the Ural mountains: Chiefly coloured from Geological Researchers. Fold. map // The geology of Russia in Europe and the Ural mountains. London, J. Murray, [etc.], 1845. 12 panels, 65x81,5 cm.

© Уральская минералогическая школа - 2018
© Авторы статей

Содержание

Стр.

Уральские исследования академика Н.И. Кокшарова (*Шагалов Е.С.*)…….. **6**

Абдулина В.Р., Задоя А.И., Сийдра О.И. Исследование методами рентгеновской дифракции минералов гидратированных сульфатов железа…… **11**

Анкушев М.Н., Панкрушина Е.А., Михеева А.В. Рамановская спектроскопия зональных оливинов в древних металлургических шлаках Южного Урала…….. **13**

Берзин С.В., Кудрин К.Ю. Редкий кальциевый цеолит в плагиограните из бассейна р. Большая Полья (Приполярный Урал)…… **19**

Вахрушева Н.В., Ширяев П.Б., Богданова А.Р. Петрология и хромитоносность ультраосновного массива Рай-Из (Полярный Урал)……. **22**

Вишневская И.А. Использование изотопных методов для определения возраста осадочных пород……... **26**

Владимирова В.А., Сийдра О.И. Синтез и свойства структурных аналогов природных минералов аверьевит $[Cu^{2+}{}_5O_2](VO_4)_2 \bullet n(Cu, Cs, Rb, K)Clx$ и ярошевскит $Cu_9O_2(VO_4)_4Cl_2$…….. **27**

Войтеховский Ю.Л. К 200-летию со дня рождения Н.И. Кокшарова…… **30**

Горбунов А.А., Чайковский И.И. Об одном из проявлений гипергенной медной минерализации на Сарановском месторождении …… **34**

Гракова О.В. Цирконы из углеродсодержащих верхнепротерозойских пород Полярного Урала……... **39**

Деева (Кондрашова) Е.С., Шалдыбин М.В. Природа и особенности минералогии аномально люминесцирующих прослоев баженовской свиты Западно-Сибирского бассейна..... **43**

Денисова Ю.В. Типоморфические особенности апатита Бадьяюского гранитного массива (Приполярный Урал)…… **47**

Зайцева М.В., Вотяков С.Л. Исследование цирконов методом ЛА-ИСП-МС (U-Pb, Lu-Hf, микроэлементный анализ)…… **49**

Зинькова Е.А., Замятин Д.А. К вопросу о химическом датировании монацита из лейкогранитов г. Соколиный камень в Верхисетском массиве, Средний Урал..……. **52**

Иванов О.К. Невозможность использования результатов экспериментальных бинарных диаграмм плавления-кристаллизации в геологической петрологии…….. **58**

Илгашева Е.О. Классификация техногенных частиц в поверхностном грязевом осадке (на примере г. Екатеринбурга)…… **65**

Казаченко В.Т., Перевозникова Е.В. Au-Ag-Pd-Pt минерализация в осадочных породах, ассоциированных с триасовыми углеродистыми силицитами Сихотэ-Алиня..... **68**

Карасева Е.С. Геммологические особенности демантоида Полдневского месторождения (Средний Урал)……..…….. **72**

Кирезиди С.В. Металлогенические эпохи формирования золоторудного оруденения Чаткало-Кураминского региона (Восточный Узбекистан)……... **75**

Киселева Д.В. Изотопный анализ свинца в археологических объектах……. **78**

Киселева Д.В., Рянская А.Д., Гуляева Т.Я., Карпова С.В., Пантелеева С.Е. Рентгенофазовый анализ керамики из поселения бронзового века Каменный Амбар…..…….. **80**

Кисин А.Ю. К проблеме определения географии самоцветов…… **85**

Коровко А.В., Прибавкин С.В., Степанова Т.И., Садыков С.А., Мизенс Г.А., Дуб С.А. Гипсы в коре выветривания углеродистых алевропелитов нижнего карбона, район д. Кострома (р. Реж) на востоке Среднего Урала…….. **88**

Коротченкова О.В. Особенности химизма карбонатных минералов Верхнекамского месторождения калийных солей (Пермский край)…….. **93**

Лысенко В.И., Котляров В.А. Результаты изучения карбонатов и сульфидов трубчатых построек из отложений верхнего триаса (южный берег Крыма)…….. **98**

Майорова Т.П., Сокерина Н.В. Кварцевожильная минерализация одного из золотороссыпных районов Ляпинского антиклинория (восточный склон Приполярного Урала)……. **103**

Масленников В.В., Целуйко А.С., Аюпова Н.Р., Сафина Н.П., Мелекесцева И.Ю., Третьяков Г.А., Ярославцева Н.С. Минералогия, микротопохимия и типохимизм сульфидных конкреций колчеданных месторождений……..……. **108**

Михайлов В.В., Степанов С.Ю., Ханин Д.А. Минералого-петрографическая характеристика оруденения Серебрянского Камня…… **113**

Недосекова И.Л., Прибавкин С.В., Шарыгин В.В. Особенности состава и эволюция минералов группы пирохлора Ильмено-Вишневогорского миаскит-карбонатитового комплекса (Южный Урал)…….. **118**

Обоскалов Р.А., Попов М.П. Тантало-ниобаты из берилл – флогопит – полевошпатовой линзы на Медведевском редкометальном месторождении (Средний Урал)….. **123**

Огородников В.Н., Поленов Ю.А., Савичев А.Н. Полихронность и полигенность как диалектические критерии разработки современной генетической классификации кварцево-жильных образований…….…… **128**

Паламарчук Р.С., Степанов С.Ю. Особенности распределения ЭПГ в хромититовых жилах Иовского дунитового тела, Северный Урал……..…. **134**

Панкрушина Е.А., Киселева Д.В., Епимахов А.В. Рамановская спектроскопия при изучении ископаемой зубной и костной ткани человека……. **139**

Перевозникова Е.В., Казаченко В.Т. Торий, уран и редкоземельные элементы в метаморфизованных металлоносных осадках триасовой кремневой формации Сихотэ-Алиня…….…… **143**

Перфилова О.Ю., Лобастов Б.М., Спиридонова Э.В., Карнаухов Е.М., Клейменов В.В Опыт преподавания минералогии детям старшего дошкольного и младшего школьного возраста…….. **147**

Подберезская Н.В. Минералы матлокит и сведенборит как структурные типы крупных семейств неорганических соединений — полихалькогенидов лантанидов и кобальтатов РЗЭ и бария…….. **150**

Потапов С.С., Киселёва Д.В., Червяцова О.Я., Паршина Н.В., Зайцева М.В., Карпова С.В., Чередниченко Н.В. Месторождение термальных вод Кындыг в Республике Абхазия: изотопно-геохимические особенности вод и состав отлагающихся из них минеральных солей……... **154**

Прибавкин С.В. Амфибол и биотит меланократовых пород, ассоциированных с гранитоидными массивами Урала: генетические взаимоотношения, особенности химического состава…….…… **162**

Прибавкин С.В., Недосекова И.Л., Шарыгин В.В., Панкрушина Е.А. Особенности роста и структурное состояние пирохлора Ильмено-Вишневогорского миаскит-карбонатитового комплекса……..…. **172**

Прибавкин С.В., Панкрушина Е.А., Михеева А.В., Готтман И.А. Уникальные гидротермально-метасоматические образования Косьвинского камня – продукты востановления ангидрита метаном…….…… **177**

Рудашевский Н.С., Аликин О.В., Антонов А.В., Рудашевский В.Н., Заболоцкий А.И. Анализ потерь самородного золота процесса переработки руд Новоширокинского месторождения (Забайкалье)……... **183**

Русак А.А., Щекина Т.И., Граменицкий Е.Н., Алферьева Я.О., Котельников А.Р., Зиновьева Н.Г., Бычков А.Ю., Ахмеджанова Г.М. Поведение редкоземельных элементов и лития во фторсодержащей гранитной системе Si-Al-Na-K-Li-F-O-H…… **188**

Серавина Т.В, Кузнецова С.В. Рудно-формационные типы месторождений и минералогические особенности руд Рудноалтайской минерагенической зоны…….… **192**

Сорока Е.И., Притчин М.Е., Смолева И.В. Особенности жильных карбонатов Сафьяновского медноколчеданного месторождения (Средний Урал)…… **197**

Степанов С.Ю., Варламов Д.А., Козлов А.В. Генетические взаимоотношения минералов платиновой группы с породообразующими силикатами в хромититах зональных клинопироксенит-дунитовых массивов Урала..... **203**

Степанова К.Д. О строении и формах нахождения минералов кальцитовых карбонатитов Ковдорского массива..... **208**

Уляшева Н.С. Углеродсодержащие породы верхнепротерозойских отложений Полярного Урала..... **211**

Федоров С.А., Шваб Е.А., Амдур А.М., Асадов О.И. Вещественный состав Cu-Ni сульфидной руды после ее плавления..... **214**

Федоров С.А., Шваб Е.А., Амдур А.М., Асадов О.И. Оксид Но в шлаках плавления Cu-Ni массивной сульфидной руды..... **219**

Федоров С.А., Якимов Т.С., Закомалдина А.В., Чиглинцева Н.А. Новые данные по рудной минерализации в аргиллитах Au-Ag Кирченовского месторождения..... **223**

Федоров С.А., Якимов Т.С., Чиглинцева Н.А., Закомалдина А.В. Вещественный состав рудовмещающих пород Au-Ag Кирченовского месторождения..... **228**

Ханин Д.А. Медьсодержащий хромит Берёзовского месторождения..... **233**

Ханин Д.А., Аникин Л.П., Чубаров В.М. Включения рудных минералов в гранатах Корякского нагорья..... **236**

Чайка И.Ф., Даниловская В.А., Изох А.Э., Соболев А.В., Батанова В.Г. Петрологическое применение высокоточного микрозондового анализа оливина: на примере лампроитов Рябинового массива (Алданский щит) и проявления Кокпиа (Северный Вьетнам)..... **238**

Червяковский В.С., Волчек Е.Н., Слободчиков Е.А., Огородников В.Н. Минералого-петрографические особенности и геохимия среднедевонских субвулканических образований Сухоложского района, Средний Урал..... **243**

Шагалов Е.С., Зайцева М.В., Илгашева Е.О., Киселева Д.В., Молчанов И.В., Пивоварова Е.С., Тихонова В.В. Минеральный, химический и изотопный состав (Cu, Pb) в образце бронзы и продуктах её изменений из поселения Каменный Амбар (бронзовый век, Южный Урал)..... **247**

Шагалов Е.С., Степанов С.Ю., Веретенникова Т.Ю. К минералогии Берёзовского золоторудного месторождения (Средний Урал): сульфиды и минералы тория и урана..... **252**

Шардакова Г.Ю., Хубанов В.Б., Шагалов Е.С. Новые данные о возрасте Уржумского гранитного массива (Южный Урал)..... **260**

Юричев А.Н. Рудные хромшпинелиды из хромититов Кемпирсайского ультрамафитового массива (Южный Урал)..... **264**

Якимов Т.С. Вендский гранитоидный магматизм Джидинской зоны (Юго-западное Забайкалье)..... **268**

Eliwa H.A., Ali K.G., Masoud M.S., Murata M., Abdel Gawad A.E. Geochemical features of granitoids at Nikeiba area, Eastern desert, Egypt..... **273**

Авторский указатель..... **278**

УРАЛЬСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ АКАДЕМИКА Н.И. КОКШАРОВА



Н.И. Кокшаров, 1865 год.

На 23 ноября 2018 приходится юбилей Николая Ивановича Кокшарова (1818-1892) – выдающегося русского учёного в области минералогии, отца русской кристаллографии и одного из первооткрывателей пермского периода в истории Земли. Он был профессором Горного института, директором Минералогического общества, академиком Императорской Академии наук. Его заслуги были столь значительны, что современниками, в связи с пятидесятилетним юбилеем научной деятельности, он был признан “великим основателем минералогии России”. В течение всей своей деятельности он теснейшим образом был связан с Минералогическим обществом, которое в тот период достигло стадии расцвета. Признание научных достижений Кокшарова за границей выразилось избранием его членом десяти иностранных академий.

Родился Н.И. Кокшаров в окрестностях Усть-Каменогорска на Рудном Алтае, что близ Семипалатинска (Казахстан), откуда его маленьким перевезли на Березовские прииски, где и прошло детство будущего минералога. Разумеется, семейная традиция и частое посещение с детских лет богатого месторождения сильно повлияли на мальчика, вызвав в нем сильнейший интерес к породам и минералам, тем самым предопределив дальнейший жизненный путь.

В своей автобиографии Н.И. Кокшаров отмечает особенности своих взаимоотношений с родителями. Его отец, Иван Константинович Кокшаров, в течение 20 лет управлял Берёзовским рудником и за заслуги перед отечеством был причислен к дворянскому сословию, своим примером с детства прививал сыну жесткое и требовательное отношение к окружающим, в то время как мать Глафира Степановна Кокшарова (урожденная княжна Эристова) и бабушка Мария Гавриловна воспитывали в нем внимательное и уважительное отношение к людям. Подобный стиль воспитания оказал определяющее воздействие на личность Николая Ивановича.

Не стоит забывать, в какое интересное время прошло детство маленького Коли Кокшарова: когда мальчику еще не исполнилось одиннадцати лет, по Уралу странствовал А. Гумбольдт, на Полуденке нашли первый алмаз, горные инженеры живо обсуждали обнаруженное путешественниками сходство уральских и южноамериканских недр. Все это прочно отпечаталось в ребячьем сознании, отчего он, уже взрослым, частенько называл Средний Урал “Русской Бразилией”.

В 1840 г, как раз в то время, когда он оканчивал курс в институте корпуса горных инженеров, в Россию прибыли известные зарубежные ученые Мурчисон и де Вернейль с целью совершить геологическое путешествие по России. По воле судьбы сопровождать их выпало молодому Кокшарову, едва успевшему сдать свои выпускные экзамены. Он добросовестно исполнил возложенное на него поручение и представил начальству рапорт, в котором не только сообщал о произведенных экспедицией работах, но и высказывал некоторые самостоятельные мысли относительно пестроцветных пород восточной полосы России. В следующем году Кокшарову вновь пришлось сопровождать тех же ученых в их вторичном геологическом путешествии по России и Уралу. Путешествия в обществе таких лиц принесли Кокшарову огромную пользу, так как помимо живого интереса, который в нем возбуждала сама цель исследований, он внимательно следил за способами наблюдений первоклассных геологов. Под геологической картой исследованных районов России, изданной в 1845 г., помимо руководителя Р.Мурчисона, можно найти и имя Н.И. Кокшарова ("*...на месте наблюдений принимал участие лейтенант Кокшаров*").

Кроме Кокшарова, Мурчисона сопровождали француз Э. Вернейль (1805—1873) и российский геолог, уроженец Эстляндии Александр Андреевич Кейзерлинг (1815—1891), крупнейший в середине XIX века исследователь недр Русского Севера.

Отправляя Кокшарова со столь прославленными учеными мужами, Чевкин заботливо напутствовал молодого специалиста: "Будьте внимательны и не упускайте из вида всего того, что может быть полезно для усовершенствования в геологии и палеонтологии. Обращайте особенное внимание на окаменелости, которые теперь играют в геологии важную роль". Официальная инструкция предписывала Кокшарову: "1) ознакомиться с геогностическими изысканиями и изучить по возможности распространение формаций, в частности каменноугольной; 2) собирать для Горного института со всей тщательностью образцы горно-каменных пород и особенно окаменелости; 3) содействовать удобнейшему путешествию по России Мурчисона и Вернейля".

Посетив девять губерний, от Олонецкой до Нижегородской, Мурчисон с попутчиками проявили большой интерес к спорным отложениям. Тогда же шотландца посетила мысль о необходимости выделения новой системы, лежащей поверх известняка. Определение ее верхней и нижней границ, а также состава фауны стало задачей следующей экспедиции, предпринятой в 1841 г. Новый маршрут пролегал через Урал с запада на восток по всей территории будущего Горнозаводского района и окрестным поселениям:

- от Серебрянского завода по реке Серебрянке до Чусовой,
- далее по Чусовой до пос. Усть-Койва,
- затем по реке Койве до пос. Бисер,
- оттуда на Крестовоздвиженские прииски (по приглашению князя Отто Уилдинга э Бутера э Родали, третьего супруга графини В.П. Шуваловой-Полье, которая владела Бисерской дачей),
- а после на Качканар.

26 сентября (стар. стиль) 1841 г., по итогам проведенных исследований, Мурчисон уверенно сообщает об открытии нового периода в истории планеты в своем письме к фон Вальдгейму, добавляя, что "обширная степень развития системы в России заставляет нас почитать ее лучшим или истинным образцом осадков этой эпохи, рассеянных там и сям отдельно в Европе. Вот почему мы предлагаем ей имя Пермской системы". Название периода, как пояснил Мурчисон, произведено от мифического царства Биармии (Пермии) из скандинавских саг, отождествленного с Пермским краем.

Вернувшись в Россию, Н.И. Кокшаров в 1846 г. после 3 лет обучения за границей начал педагогическую деятельность, продолжавшуюся до 1881 г. Он читал, в разное время, лекции по минералогии, геологии и физической географии во многих учебных заведениях: Горном Институте (с 1847 г.), Институте инженеров путей сообщения, Земледельческом институте (теперь Лесной), Константиновском училище, Пажеском корпусе,

1-м кадетском корпусе и др. Кроме того, в 1848 г. Кокшаров заменял, в продолжение целого курса, профессора Гофмана в С.-Петербургском университете.

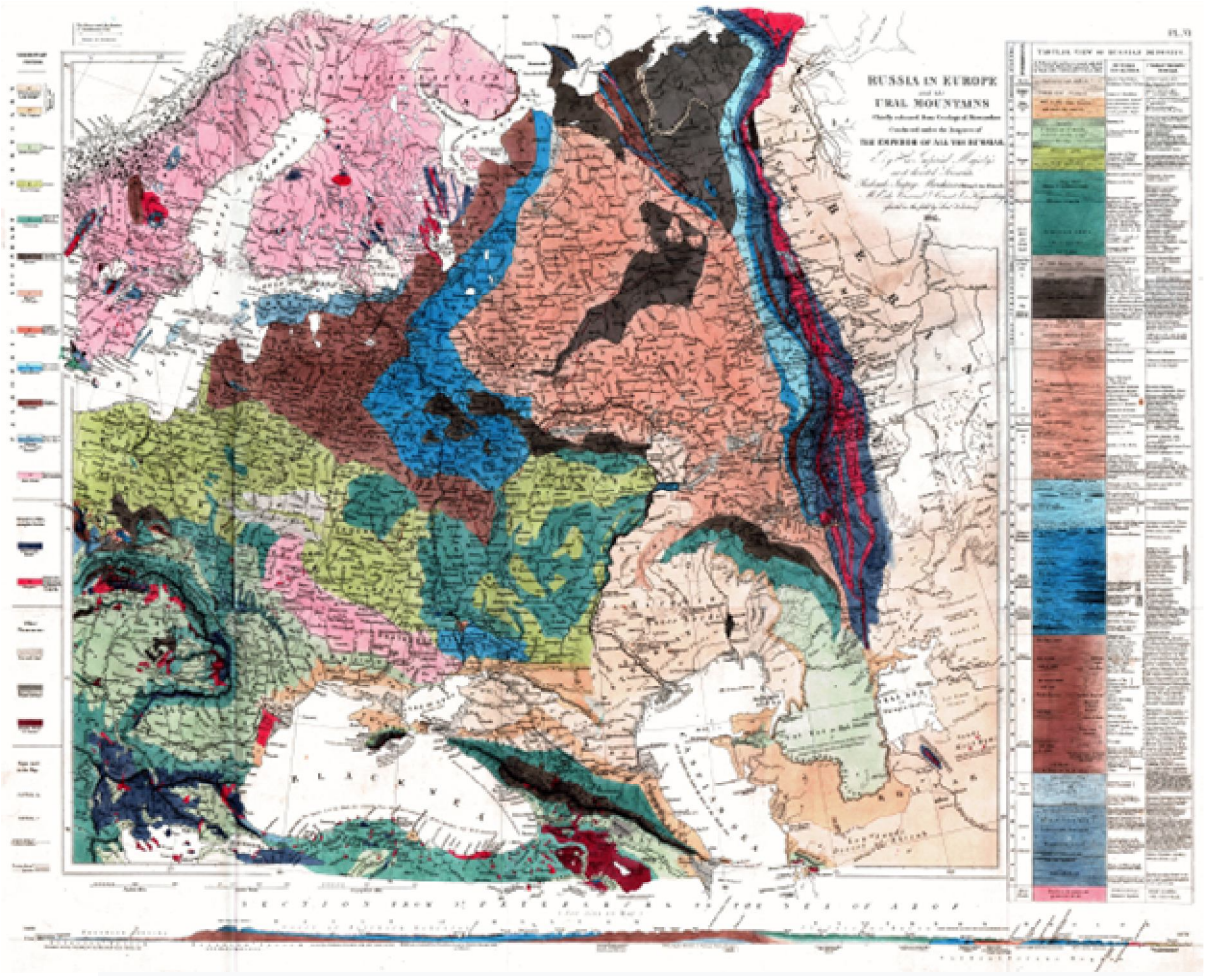


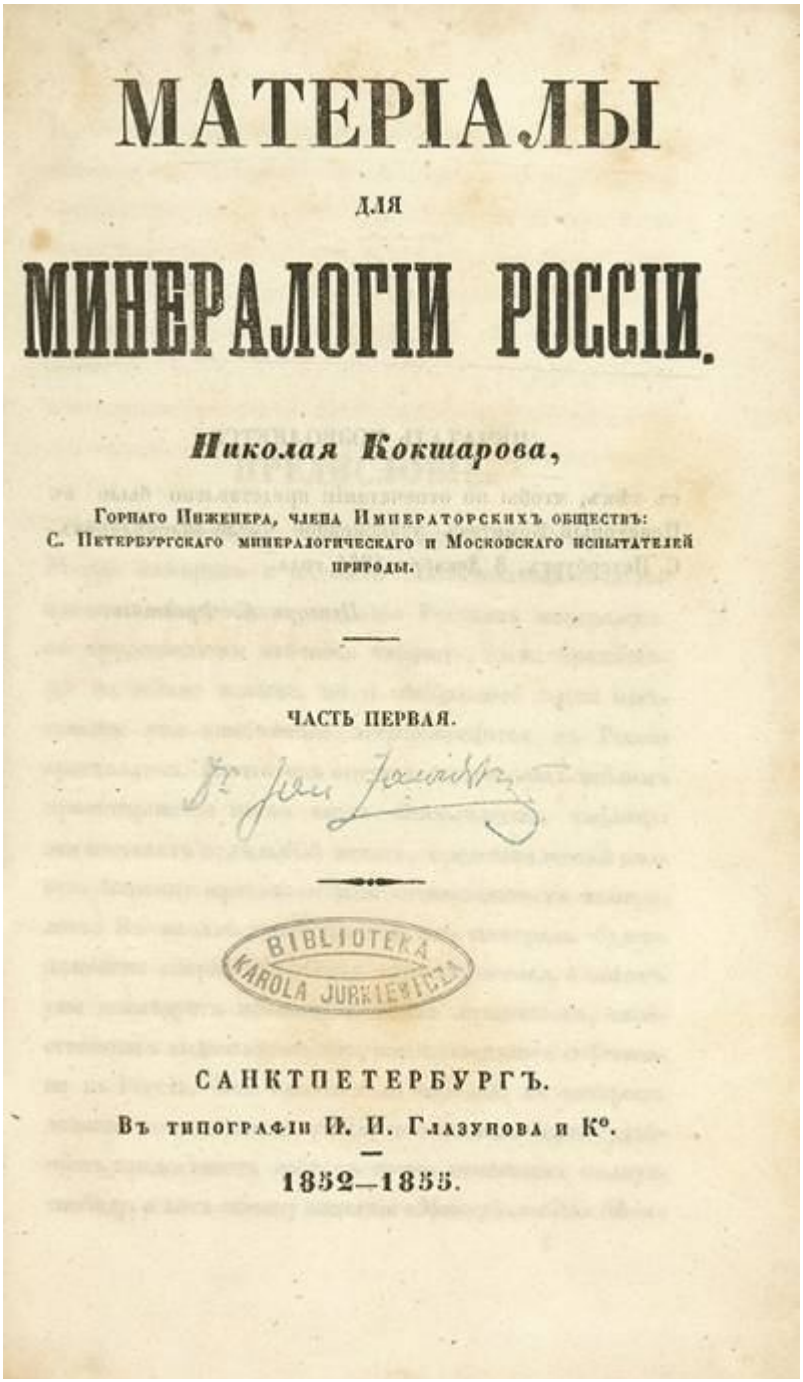
Рис. 1. Геологическая карта Р.Мурчисона по результатам экспедиций, в которых участвовал Н.И. Кокшаров [Murchison, Verneuil, Keyserling, 1845].

С 1849 по 1852 гг. он состоял смотрителем главной физической обсерватории. В 1857 г. назначен членом горного ученого комитета. В 1855 г. Кокшаров был избран адъюнктом Императорской Академии Наук, в 1858 г. (24 мая) – экстраординарным академиком и в 1866 г. (4 марта) – ординарным. В 1865 г. (12 марта) минералогическое общество избрало его своим директором, а 8 октября того же года – почетным членом. С 3 ноября 1872 г. до 25 августа 1881 г. Кокшаров занимал пост директора Горного Института. В 1865 и 1866 гг. он сопровождал герцога Николая Максимиллиановича Лейхтенбергского в путешествиях по Тульской губернии и по Уралу.

За эти годы Н.И. Кокшаровым был подготовлен многотомный фундаментальный труд “Материалы для минералогии России”: шесть томов на русском (1852—1878) и одиннадцать томов на немецком (1853—1892) языках (рис. 2).

Работа была увенчана Демидовской премией, аналогом Нобелевской премии того времени. В основе многотомника лежали собственные вычисления ученого, который выполнил квалифицированное и кропотливое измерение свыше 400 минералов, особенно уральских, получив для каждого набор постоянных величин. Эти величины получили название “чисел Кокшарова” и не устарели до сих пор, отчего академик заслужил титул отца русской кристаллографии. Отчасти так и было, ведь его “Лекции минералогии” стали первым оригинальным (не переводным) учебником по кристаллографии и минералогии в России. Кроме того, ему принадлежит честь открытия ряда вообще новых минеральных видов и разновидностей (клинохлор, кочубеит, валуевит, ильменорутил и др.), а также

неизвестных ранее в России минералов (брукит, кордиерит, желтый канкринит, волластонит, халькофиллит и др.).



МАТЕРІАЛЫ

ДЛЯ

МИНЕРАЛОГІИ РОССІИ.

Николая Кокшарова,

Горнаго Инженера, члена Императорскихъ обществъ:
С. Петербургскаго минералогическаго и Московскаго испытателей природы.

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ.

BIBLIOTEKA KAROLA JURKIEWICZA

САНКТПЕТЕРБУРГЪ.

Въ типографіи И. И. Глазунова и К°.

1852—1855.

Рис. 2. Титульный лист I тома «Материалов для минералогии России» Н.И. Кокшарова.

Ученик академика В.И. Вернадский, основатель учения о биосфере, писал в 1914 г. о своем наставнике: “Кокшаров работал всю жизнь с помощью старинных приборов, которые господствовали в науке в первой половине XIX в., но с помощью их он достигал поразительных результатов, которые ставят его измерения в число наиболее тонких и совершенных данных, какими мы располагаем в минералогии. Прошло 22 года после смерти Кокшарова и больше 60 лет после некоторых из полученных им данных, но его числа стоят так же прочно, как они стояли при его жизни, и не превзойдены новыми исследованиями. Кокшаров достигал этого результата не только исключительной опытностью в работе с малосовершенными аппаратами, но и выбором для измерения

хорошо образованных кристаллов, которые он выбирал нередко из многих сотен неделимых данного минерала. В течение своей долгой жизни он измерил и вычислил представителей главнейших групп минерального царства, и числа Кокшарова до сих пор лежат в основе наших знаний о природных кристаллах".

В 1944 г., спустя полвека после смерти русского ученого, в США переиздавался труд крупного американского минералога Дж.Д. Дана, который опирался почти исключительно на измерения Н.И. Кокшарова как на самые точные. В 1944 г. никаких исправлений внесено в эти числа не было, а труды Кокшарова в библиографии Дана оставлены на первом месте. Великий кристаллограф остался непревзойден.

Николай Иванович Кокшаров ушел из жизни 21 декабря 1892 г. (2 января 1893 г. по нов. ст.) в Петербурге, где и был похоронен. На его надгробии высечено: "Первый русский минералог". И как вечный памятник Н.И. Кокшарову - минерал, сложный ванадат кальция, магния и железа, $CaMg_2Fe^{3+}{}_4(VO_4)_6$ – кокшаровит, описанный И.В. Пековым с соавторами в 2013 году (рис. 3, [Pekov et al., 2014]).[1]

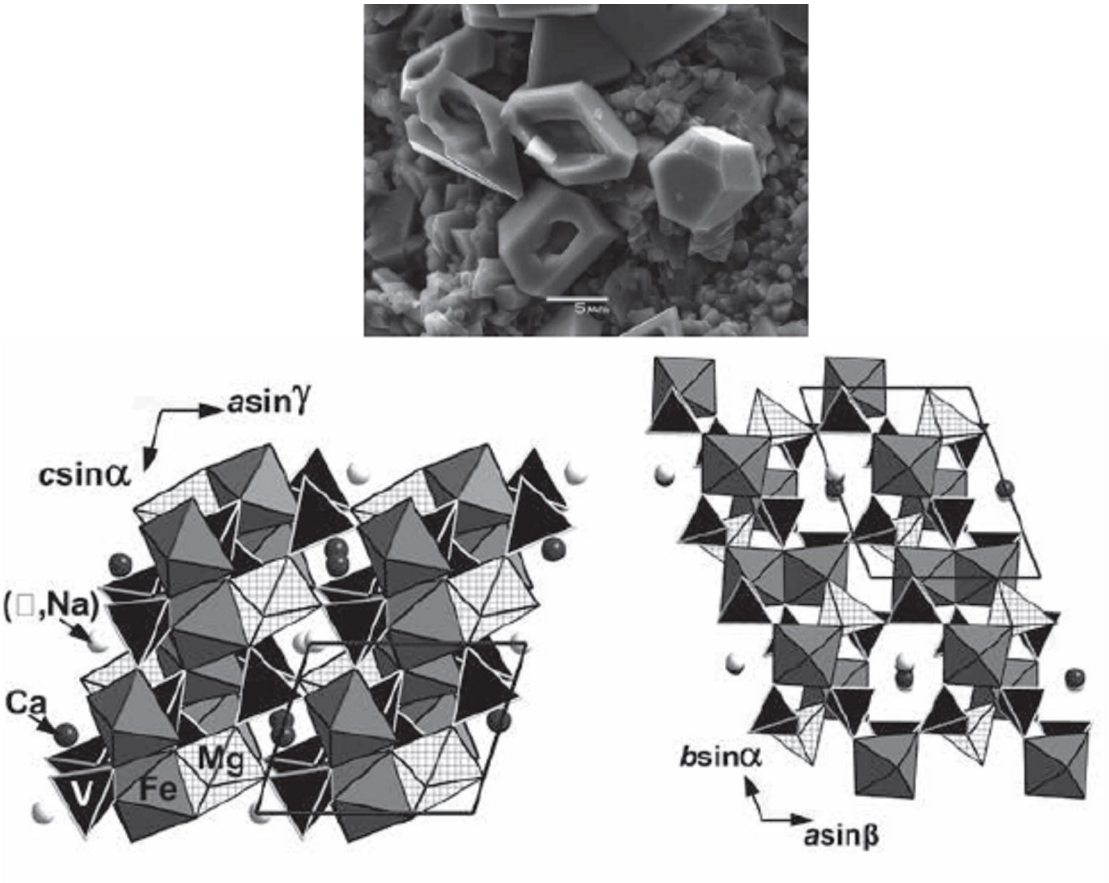


Рис. 3. Кристаллы и структура кокшаровита (по [Pekov et al., 2014]).

Литература

1. Murchison R.I., Verneuil É., Keyserling A. Russia in Europe and the Ural mountains: Chiefly coloured from Geological Researchers. Fold. map // The geology of Russia in Europe and the Ural mountains. London, J. Murray, [etc.], 1845. 12 panels, 65x81,5 cm

2. Pekov I.V., Zubkova N.V., Yapaskurt V.O., Kartashov P.M., Polekhovsky Y.S., Murashko M.N., Pushcharovsky D.Y. Koksharovite, CaMg2Fe^{3+}4(VO4)6, and grigorievite, Cu3Fe^{3+}2Al2(VO4)6, two new howardevansite-group minerals from volcanic exhalations // European Journal of Mineralogy, Vol. 26, Number 5, October 2014, P. 667-677.

---

[1] Шагалов Е.С. по материалам открытой печати.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДАМИ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ МИНЕРАЛОВ ГИДРАТИРОВАННЫХ СУЛЬФАТОВ ЖЕЛЕЗА

Абдулина В.Р. [1], Задоя А.И. [1], Сийдра О.И.[1, 2]

[1]*Санкт-Петербургский Государственный Университет, Кафедра кристаллографии, Санкт-Петербург*

[2]*Центр наноматериаловедения Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия*

Гидратированные минералы сульфаты железа, такие как кокимбит $Fe^{3+}_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$, копиапит $Fe^{2+}Fe^{3+}_4(SO_4)_6(OH)_2 \cdot 20H_2O$ и рёмерит $Fe^{2+}Fe^{3+}_2(SO_4)_4 \cdot 14H_2O$, являются вторичными минералами при выветривании и окислении железосульфидных месторождений в условиях аридного климата. В последнее десятилетие экспериментальная минералогия сульфатов переживает новый этап развития в связи с получением данных со спутников, а недавно и прямыми определениями значительного содержания таких минералов на поверхности Марса. В некоторых точках отбора на поверхности Марса содержание сульфатов достигает 30%. Причем многие из сульфатных минералов являются гидратированными, что свидетельствует о существовании воды на Марсе в прошлом [Vaniman et al., 2004].

Исследование изменений минералов с температурой актуально с точки зрения реконструкции условий их образования и моделирования геологических и геохимических процессов на Марсе, а также процессов в аридных зонах окисления на Земле.

Изучение устойчивости кристаллических структур минералов и их изменение в зависимости от температуры стало целью данной работы. Для этого выполнено терморентгенографическое исследование каждого минерала при температуре до 700°C в вакууме с использованием дифрактометра Rigaku «Ultima IV» с высокотемпературной приставкой Rigaku «SHT-1500».

Получены данные об устойчивости и трансформации изучаемых минералов.

Проанализированные рентгенограммы уточнены при помощи метода Ритвельда и определены параметры элементарных ячеек каждого минерала до температуры распада, что позволило также рассчитать тензоры термического расширения и сопоставить их с кристаллическими структурами. Интерпретация высокотемпературных съёмок и расчёт ПЭЯ производились в программе TOPAS 4 (Bruker), тензоры термического расширения построены при помощи программ TEV и ThetaToTensor. Валентность железа в промежуточных фазах установлена при помощи метода Мессбауэровской спектроскопии. В дополнение проведены исследования по гидратированию микасаита, полученного в результате нагревания каждого из трёх исходных минералов.

Полученные данные об устойчивости и трансформации изучаемых минералов указывают, что наименее устойчивым минералом является копиапит. Его структура разрушается при температуре t=+14°C. Угасание пиков рёмерита зафиксировано при температуре 60°C. Наиболее стабильной является структура минерала кокимбит, распад которого наблюдается при t=+175°C (рис. 1). При дальнейшем нагревании после аморфизации всех трёх минералов при t=+275°C на рентгенограммах появляются пики минерала микасаит $Fe_2(SO_4)_3$. Мотивы кристаллических структур изучаемых минералов и микасаита имеют общие фрагменты. Микасаит устойчив до t=+525°C. Конечным продуктом нагревания рёмерита до 700°является гематит. Кокимбит переходит в магнетит. Копиапит, содержащий в своей структуре разновалентные катионы железа, распадается на магнетит и гематит.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант 16-17-10085).

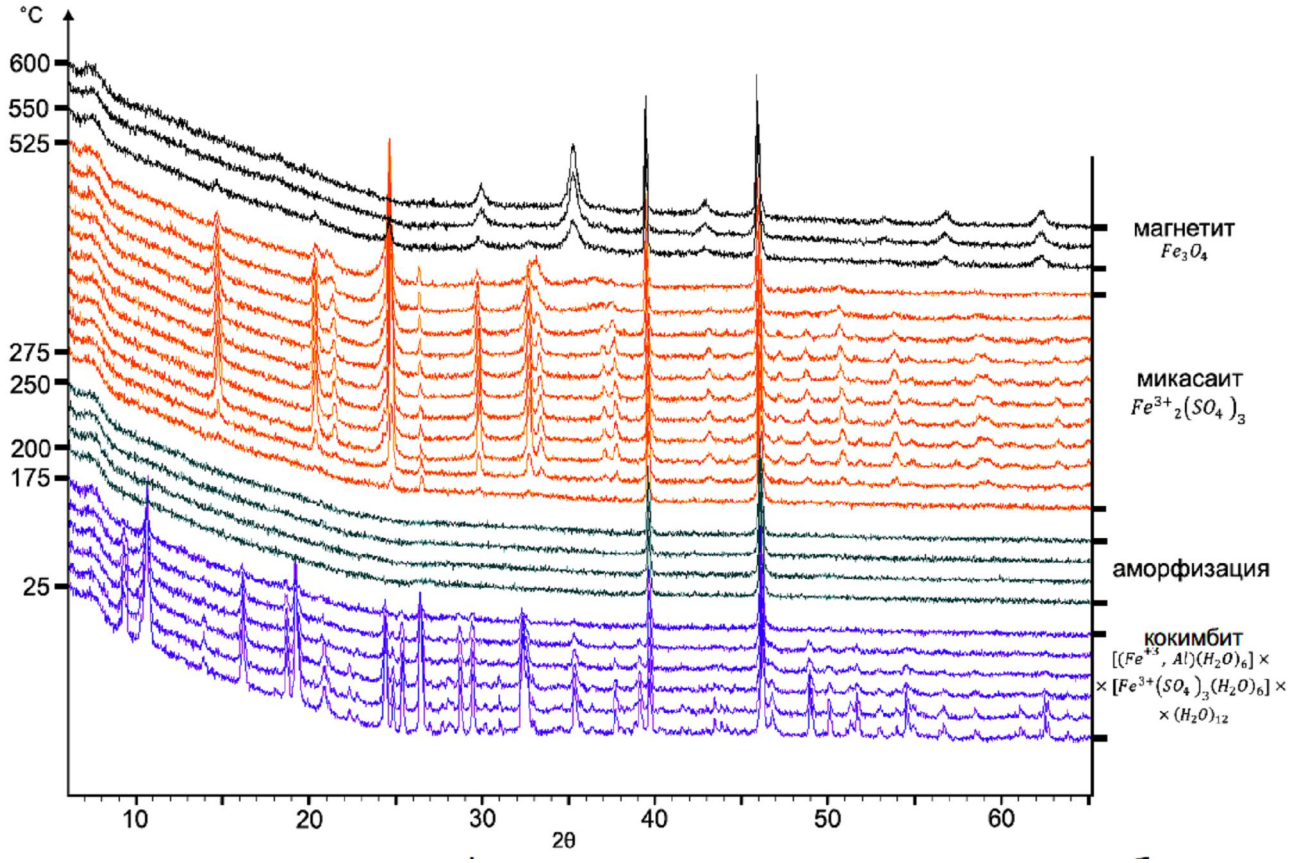


Рис. 1. Порошковые дифрактограммы при исследовании минерала кокимбита, изменяющиеся с ростом температуры.

Литература

1. Vaniman D.T., Bish D.L., Chipera S.J., Fialips C.I., Carey J.W., Feldman W.G. Magnesium sulphate salts and the history of water on Mars // Nature, 2004, Vol. 431, P. 663-665.

РАМАНОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ЗОНАЛЬНЫХ ОЛИВИНОВ В ДРЕВНИХ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ШЛАКАХ ЮЖНОГО УРАЛА

Анкушев М.Н.[1], Панкрушина Е.А.[2], Михеева А.В.[2]
[1]Институт минералогии УрО РАН, Миасс, ankushev_maksim@mail.ru
[2]Институт геологии и геохимии УрО РАН, Екатеринбург

Введение

На территории Южного Урала зафиксировано большое количество поселений бронзового века, на многих из которых найдены свидетельства металлургической промышленности: медные руды, металлургические шлаки, слитки металла, готовые медные и бронзовые изделия [Черных, 1970; Дегтярева, 2010]. Изучение подобных артефактов с помощью современных аналитических методов позволяет определить источники рудного сырья, используемые легирующие примеси, флюсовые добавки, технологические особенности металлургического процесса [Григорьев и др., 2005; Зайков и др., 2013]. Древние металлургические шлаки представляют большой интерес также в минералогическом аспекте, так как позволяют выявить особенности кристаллизации оливина в специфических условиях быстрого остывания расплава, насыщенного металлами и примесями. Предыдущие исследования были направлены на изучение зональности кристаллов оливина по распределению в них макрокомпонентов и элементов-примесей [Анкушев и др., 2018]. В настоящей работе был применен метод рамановской спектроскопии для выяснения особенностей колебания связей структурных группировок оливина в зависимости от состава различных зон кристалла минерала.

Основной целью работы стало изучение особенностей рамановских спектров зональных кристаллов оливина в древних металлургических шлаках.

В задачи работы входило: изучение химического состава различных зон в кристаллах оливина, последующий рамановский анализ кристаллов оливина в точках микрозондового анализа, рамановское картирование зонального кристалла оливина.

Методы исследования

Состав оливинов установлен на электронно-зондовом рентгеновском микроанализаторе (ЭЗРМА) Cameca SX 100 в ЦКП «Геоаналитик», г Екатеринбург, аналитик Михеева А.В. Ускоряющее напряжение 15 кВ. Ток зонда 20 нА. Кристалл-анализаторы: TAP, LPET, LLIF, TAP, LIF. При проведении количественного анализа использовались стандарты синтетических (или природных) минералов. Формулы оливина рассчитывались анионным методом на 4 атома О.

Рамановская спектроскопия и картирование проводились на спектрометре LabRam HR 800 Evolution, в ЦКП «Геоаналитик», г Екатеринбург, аналитик: Панкрушина Е.А. Источник первичного излучения – Ar лазер, с длиной волны возбуждения 514 нм. Мощность лазера за объективом ~3 мВт. Объектив –M Plan N 100X (NA=0.9). При точечном анализе использовалась дифракционная решетка 600 штрихов/мм, при картировании 1800 штрихов/мм.

Минеральный состав шлаков

Для исследований были выбраны фрагменты хромитсодержащих шлаков с хорошо изученных поселений бронзового века Устье и Каменный Амбар [Древнее Устье…, 2013; Multidisciplinary…, 2013]. Эти образцы были приурочены к культурному слою, соответствующему синташтинской культуре. Именно в таких фрагментах оливин образует идиоморфные, зачастую зональные кристаллы, что, возможно, связано с продолжительным временем охлаждения шлакового расплава.

Хромитсодержащие металлургические шлаки с поселений Устье и Каменный Амбар характеризуются полной схожестью по текстурно-структурным и минералого-геохимическим особенностям. Они представлены фрагментами с порфировидной структурой, основную массу составляют новообразованные кристаллы оливина, магнетит и стекло,

иногда встречаются включения металлической меди, реликтовые минералы представлены серпентином и хромшпинелидами. Соотношение оливина к стеклу примерно 4:1.

Оливин образует призматические идиоморфные зёрна, часто с хорошо выраженной зональностью (рис. 1) и скелетные кристаллы. В отражённом свете по периферии зёрен видна более светлая кайма, характеризующаяся повышенным содержанием Fe по сравнению с центральными частями. Минерал представлен фаялитом (табл. 1.), однако в центральных частях кристаллов увеличивается количество форстеритового минала, иногда переходя в форстерит. Также в крупных зернах зональность часто бывает ритмичной.

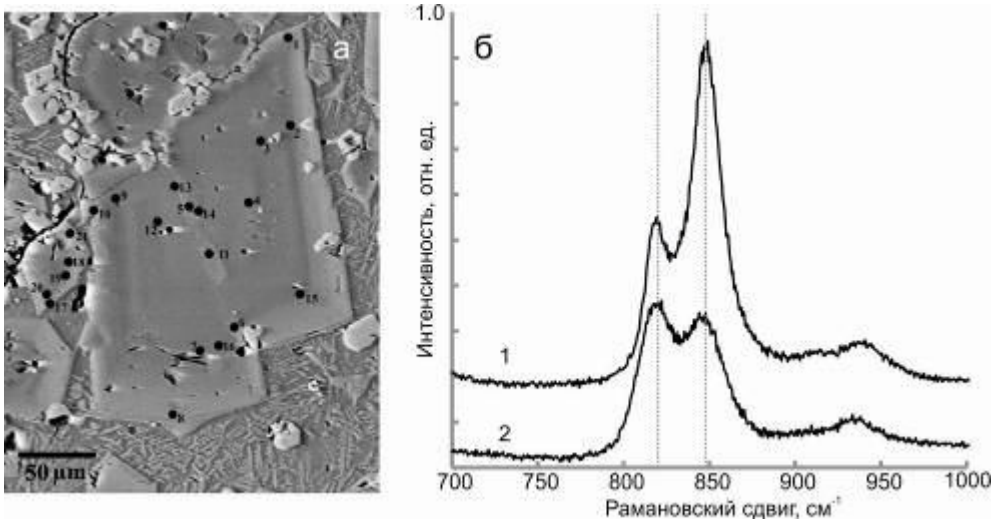


Рис. 1. Зональный кристалл оливина с точками электронно-зондового микроанализа. Поселение Каменный Амбар, обр. 3260г/718. Изображение в отраженных электронах (а); рамановские спектры в точках 1 и 2 (б). Точки соответствуют табл. 1. Пунктиром показаны смещения линий.

Рамановская спектроскопия и ЭЗРМА

Рамановский спектр оливина изучен довольно хорошо, представлен во многих публикациях [Chopelas, 1991; Database…]. В оливине реализуется 81 колебательная мода, 36 из которых являются раман-активными [Scheeres, 2005]. Линии в спектре рамановского рассеяния оливина в диапазоне 800 – 1100 $см^{-1}$ характеризуют валентные колебания в тетраэдре SiO_4, самым интенсивными из которых являются моды около 815 (Ag) и 840 (Bg) $см^{-1}$, которые, в свою очередь, являются смешанным симметричным и несимметричным колебанием SiO_4 (ν1+ν3). Диапазон 400 – 800 $см^{-1}$ в основном содержит деформационные колебания SiO_4. Линии ниже 400 $см^{-1}$ характеризует колебания решетки [Scheeres, 2005].

По кристаллу оливина (обр. 3260г/718, поселение Каменный Амбар) достаточно значимо меняется положение (ширина) самых интенсивных линий около 815 (Ag) и 840 (Bg) $см^{-1}$, связанных с модами ν1+ν3 (SiO_4). Выделено как минимум 2 зоны, где центр линии (ширина) варьирует в диапазоне 812 – 820 (14 – 20) $см^{-1}$ и 839 – 848 (19 – 27) $см^{-1}$ соответственно. Согласно данным ЭЗРМА установлены примеси Ca и Mn.

Установлены усредненные кристаллохимические формулы (с учетом погрешности) для каждой из зон: I – $[Mg_{0.11}Fe_{0.79}Ca_{0.09}Mn_{0.01}]SiO_4$; II – $[Mg_{0.49}Fe_{0.60}]SiO_4$. Значение среднего атомного номера по зонам составило 17.36 и 15.88, соответственно.

Таким образом, наблюдается связь между положением (шириной) линий около 815 и 840 $см^{-1}$ и содержанием Fe (Mg) (рис. 2). Такие сдвиги (уширения) связаны с вариациями состава формульных элементов Fe и Mg и замещением последних примесями Ca и Mn с отличающимися ионными радиусами.

Таблица 1

Состав оливинов металлургических шлаков поселения Каменный Амбар (обр. 3260г/718), мас. %

№ точки	SiO_2	FeO	MgO	CaO	MnO	NiO	CoO	CuO	ZnO	P_2O_5	TiO_2	Cr_2O_3	V_2O_3	Al_2O_3	Na_2O	K_2O	SO_2	Сумма	Кристаллохимическая формула
1	30.48	59.43	5.07	3.81	1.03	–	–	–	0.04	0.06	0.02	0.07	–	0.04	0.02	0.02	–	100.08	$(Fe_{0.80}Mg_{0.12}Ca_{0.07}Mn_{0.01})_{1.01}Si_{0.99}O_4$
2	34.81	39.90	23.87	0.74	0.72	0.01	–	0.02	0.04	0.06	–	0.09	0.01	0.04	0.01	–	–	100.33	$(Fe_{0.54}Mg_{0.58}Ca_{0.01}Mn_{0.01})_{1.15}SiO_4$
3	34.27	41.28	23.28	0.31	0.41	0.02	–	0.02	–	0.14	0.03	0.23	–	0.07	–	–	–	100.06	$(Fe_{0.56}Mg_{0.57}Ca_{0.01}Mn_{0.01})_{1.14}Si_{0.99}O_4$
4	33.39	47.36	18.64	0.14	0.21	0.15	0.01	0.03	–	0.09	–	0.19	–	0.03	–	–	0.05	100.30	$(Fe_{0.64}Mg_{0.46})_{1.1}Si_{0.99}O_4$
5	32.42	51.13	13.61	1.82	0.85	0.08	0.01	–	0.14	0.08	0.04	0.08	0.01	0.07	0.01	0.02	–	100.36	$(Fe_{0.69}Mg_{0.33}Ca_{0.03}Mn_{0.01})_{1.07}Si_{0.99}O_4$
6	33.42	45.36	18.52	1.11	0.77	0.10	0.13	–	–	0.01	–	0.04	–	0.09	0.01	–	–	99.56	$(Fe_{0.61}Mg_{0.45}Ca_{0.02}Mn_{0.01})_{1.1}SiO_4$
7	34.70	40.57	23.59	0.82	0.68	0.02	–	–	0.04	0.02	0.01	0.06	–	0.06	–	–	0.01	100.58	$(Fe_{0.55}Mg_{0.58}Ca_{0.01}Mn_{0.01})_{1.15}Si_{0.99}O_4$
8	30.29	59.26	5.54	3.40	1.00	0.01	–	–	–	0.02	–	–	0.01	0.02	–	0.01	0.01	99.58	$(Fe_{0.80}Mg_{0.14}Ca_{0.06}Mn_{0.01})_{1.01}Si_{0.99}O_4$
9	33.15	44.83	20.27	0.77	0.68	–	–	–	0.06	0.11	0.04	0.07	–	0.06	–	0.02	0.01	100.08	$(Fe_{0.61}Mg_{0.50}Ca_{0.01}Mn_{0.01})_{1.12}Si_{0.98}O_4$
10	30.95	58.02	4.98	4.29	0.95	–	–	0.04	0.10	0.10	0.04	–	–	0.33	0.06	0.11	–	99.96	$(Fe_{0.78}Mg_{0.12}Ca_{0.07}Mn_{0.01})_{0.99}Si_{1.00}O_4$
11	32.04	51.17	12.42	3.30	0.75	0.02	–	–	–	0.09	–	0.07	–	0.18	0.02	0.04	–	100.09	$(Fe_{0.69}Mg_{0.30}Ca_{0.06}Mn_{0.01})_{1.06}Si_{0.99}O_4$
12	34.05	41.40	23.62	0.33	0.41	0.04	0.01	0.09	–	0.11	0.04	0.28	–	0.12	0.01	0.02	–	100.52	$(Fe_{0.56}Mg_{0.58}Ca_{0.01}Mn_{0.01})_{1.15}Si_{0.98}O_4$
13	33.79	43.88	20.93	0.69	0.61	0.06	0.03	–	–	–	0.02	0.20	0.02	0.07	–	0.01	–	100.31	$(Fe_{0.59}Mg_{0.51}Ca_{0.01}Mn_{0.01})_{1.13}Si_{0.99}O_4$
14	32.11	51.07	13.02	2.10	0.79	0.01	0.03	–	0.03	0.01	–	0.03	–	0.18	0.04	0.04	–	99.47	$(Fe_{0.69}Mg_{0.32}Ca_{0.04}Mn_{0.01})_{1.06}Si_{0.99}O_4$
15	34.42	40.92	22.74	1.03	0.66	0.03	0.04	–	–	0.01	–	0.10	0.02	0.05	0.01	0.01	–	100.04	$(Fe_{0.55}Mg_{0.56}Ca_{0.02}Mn_{0.01})_{1.14}Si_{0.99}O_4$
16	34.35	40.25	23.61	0.74	0.62	0.04	0.09	–	–	0.05	0.04	0.04	–	0.08	–	0.02	0.04	99.98	$(Fe_{0.54}Mg_{0.58}Ca_{0.01}Mn_{0.01})_{1.14}Si_{0.99}O_4$
17	30.25	58.96	3.66	5.74	0.99	–	–	–	0.06	0.11	0.03	0.04	–	0.06	0.02	0.03	0.01	99.96	$(Fe_{0.80}Mg_{0.09}Ca_{0.10}Mn_{0.01})Si_{0.99}O_4$
18	32.60	48.57	15.98	1.30	0.78	0.02	–	0.02	–	0.02	0.05	0.02	–	0.04	0.03	–	–	99.43	$(Fe_{0.66}Mg_{0.39}Ca_{0.02}Mn_{0.01})_{1.08}Si_{0.99}O_4$
19	33.97	42.70	21.64	0.84	0.67	0.07	–	0.09	–	0.22	–	0.01	0.01	0.10	–	0.01	–	100.34	$(Fe_{0.58}Mg_{0.53}Ca_{0.01}Mn_{0.01})_{1.13}(Si_{0.99}P_{0.01})O_4$
20	30.08	59.29	3.89	5.10	1.04	–	–	0.05	0.04	0.17	–	–	–	–	0.03	0.01	0.02	99.72	$(Fe_{0.80}Mg_{0.10}Ca_{0.09}Mn_{0.01})Si_{0.99}O_4$
21	30.99	57.59	2.63	7.40	0.97	–	–	0.03	–	0.25	0.02	0.03	–	0.10	0.11	0.04	0.02	100.19	$(Fe_{0.78}Mg_{0.06}Ca_{0.13}Mn_{0.01})_{0.98}(Si_{1.00}P_{0.01})_{1.01}O_4$

Примечание: состав оливинов установлен на электронно-зондовом микроанализаторе Cameca SX 100 в ЦКП «Геоаналитик», г Екатеринбург, аналитик Михеева А.В.

Таблица 2. Результаты рамановской спектроскопии зональных кристаллов оливина в точках опробования микрозондом

№ точки	Fe, apfu	Mg, apfu	Положение Ag [ν1+ν3] см$^{-1}$	Ширина Ag [ν1+ν3] см$^{-1}$	Положение Bg [ν1(+ν3)] см$^{-1}$	Ширина Bg [ν1(+ν3)] см$^{-1}$	Z ср
1	0.80	0.12	817.4	18.9	846.0	25.7	17.76
2	0.54	0.58	819.5	14.7	848.1	19.7	15.33
3	0.56	0.57	820.1	14.4	848.3	19.8	15.41
4	0.64	0.46	819.3	14.0	847.2	20.6	16.11
5	0.69	0.33	816.5	14.9	844.7	23.0	16.75
6	0.61	0.45	818.4	14.7	846.9	21.4	15.92
7	0.55	0.58	819.0	14.8	847.3	20.5	15.43
8	0.80	0.14	815.9	20.1	844.9	27.3	17.61
9	0.61	0.50	820.0	14.8	848.1	19.3	15.88
10	0.78	0.12	815.9	20.1	843.3	25.1	17.62
11	0.69	0.30	818.5	15.0	846.4	20.1	16.74
12	0.56	0.58	820.1	14.5	848.4	19.0	15.50
13	0.59	0.51	818.8	15.6	846.9	20.0	15.78
14	0.69	0.32	817.5	15.3	845.4	21.5	16.62
15	0.55	0.56	819.5	14.9	847.8	18.8	15.43
16	0.54	0.58	819.6	15.0	847.8	19.4	15.33
17	0.80	0.09	812.7	16.4	839.3	25.9	17.80
18	0.66	0.39	819.3	14.6	847.6	18.7	16.27
19	0.58	0.53	818.7	14.2	846.6	18.7	15.67
20	0.80	0.10	813.3	16.2	840.1	24.6	17.79
21	0.78	0.06	815.9	15.6	842.5	20.8	17.78

Примечание: анализ проводился на спектрометре LabRam HR 800 Evolution (ЦКП «Геоаналитик», г Екатеринбург), аналитик Панкрушина Е.А.

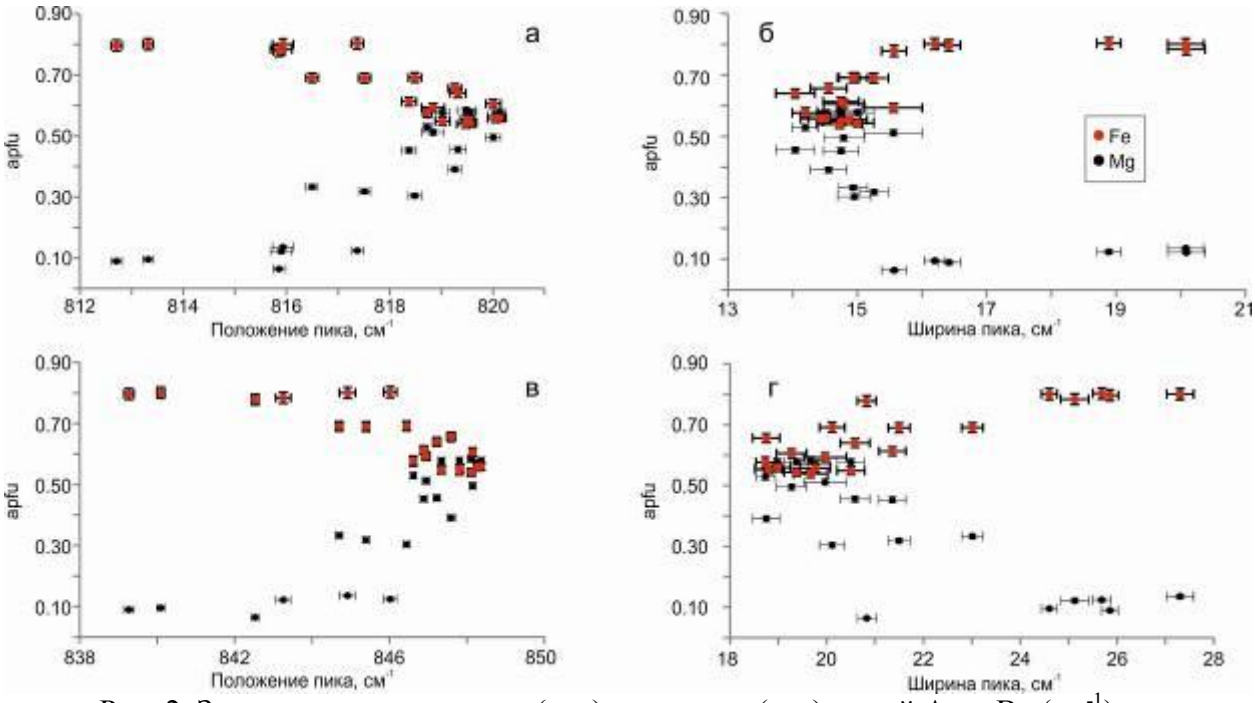


Рис. 2. Зависимость положения (а, в) и ширины (в, г) линий Ag и Bg (см$^{-1}$), соответственно, в рамановском спектре оливина пробы 3260г/718 от содержания в ней Fe (Mg) (apfu).

Картирование по спектральным параметрам колебательных мод в спектре рамановского рассеяния.

Карта распределения спектральных параметров колебательной моды около 815 $см^{-1}$ кристалла оливина (обр. 161у-10864, поселение Устье) демонстрирует изменение структуры минерала от центра к кайме (рис. 3). Выделяется минимум 3 зоны: I – кристаллический оливин с положением моды ~816 $см^{-1}$ (максимальная интенсивность рамановской моды); II – менее упорядоченный с центром ~818 $см^{-1}$; III – аморфный (моды отсутствуют, что продемонстрировано на карте распределения интенсивности вышеупомянутого колебания). На данном этапе до конца неясна природа присутствующей аморфной зоны. По данным ЭЗРМА составы зон принципиально не отличаются.

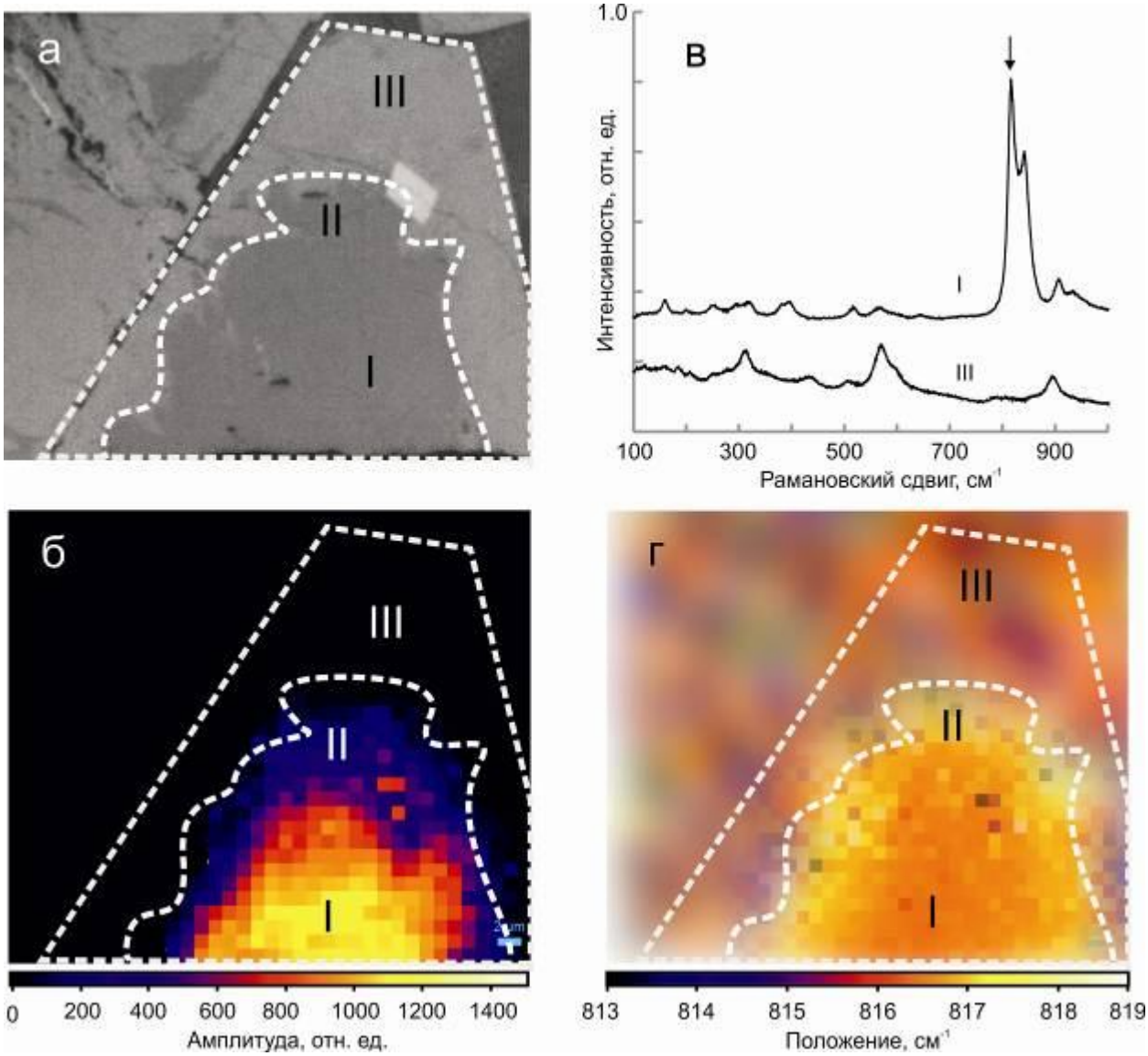


Рис. 3. Микрофотография – а; карты распределения спектральных параметров (амплитуды – б и положения – г) колебательной моды Ag около 815 $см^{-1}$; рамановские спектры в зонах I, III кристалла оливина, стрелкой обозначена мода Ag около 815 $см^{-1}$. Поселение Устье, обр. 161у-10864. Пунктир выделяет зональность. Микроскоп Olimpus BX-51. Спектрометр Labram HR 800.

Выводы

1. В результате проведенных анализов выяснено, что изоморфная смесимость Fe-Mg в оливинах древних металлургических шлаков влияет на положение (ширину) самых интенсивных линий около 815 и 840 $см^{-1}$ связанных с модами $\nu1+\nu3$ (SiO_4).

2. Благодаря рамановской спектроскопии удалось выявить дополнительную аморфную зону (при идентичном с кристаллической зоной составе) в зернах оливина, природа которых на данном этапе неясна.

Работа выполнена при поддержке бюджетной темы № АААА-А16-116033010015-9. Рамановские и электронно-зондовые измерения выполнены в ЦКП «Геоаналитик» при поддержке темы № 0393-2016-0025 государственного задания ИГГ УрО РАН.

Литература

1. Анкушев М.Н., Артемьев Д.А., Блинов И.А. Элементы-примеси в зональных оливинах металлургических шлаков бронзового века на Южном Урале // Минералогия, 2018, Т. 4, № 1. С. 55-67.

2. Григорьев С.А., Дунаев А.Ю., Зайков В.В. Хромшпинелиды как индикатор источника медных руд для древней металлургии // Доклады РАН, 2005, Т. 400. № 2. С. 228-232.

3. Дегтярева А.Д. История металлопроизводства Южного Зауралья в эпоху бронзы. Новосибирск: Наука, 2010. 162 с.

4. Древнее Устье: укрепленное поселение бронзового века в Южном Зауралье. Коллект. моногр. отв. Ред. Н.Б. Виноградов; науч. ред. А.В. Епимахов. Челябинск: Абрис, 2013. 482 с.

5. Зайков В.В., Юминов А.М., Анкушев М.Н., Ткачев В.В., Носкевич В.В., Епимахов А.В. Горно-металлургические центры бронзового века в Зауралье и Мугоджарах // Известия Иркутского государственного университета. Серия «Геоархеология, этнология, антропология», 2013, 1(2). С. 174–195.

6. Черных Е.Н. Древнейшая металлургия Урала и Поволжья. М., Наука, 1970. 181 с.

7. Chopelas A. Single Crystal Raman Spectra of forsterite, fayalite, and monticellite // American Mineralogist, 1991, Vol. 76. № 7. P. 1101-1109.

8. Database of Raman spectra, X-ray diffraction and chemistry data for minerals: http://rruff.info.

9. Multidisciplinary investigations of the Bronze Age settlements in the Southern Trans-Urals (Russia) Krause R. & Koryakova L. N. (eds). - Bonn, 2013.

10. Scheeres D.J. Lunar and Planetary Science XXXVI. *Image (Rochester N.Y.)*, 2005. P. 5–6.

РЕДКИЙ КАЛЬЦИЕВЫЙ ЦЕОЛИТ В ПЛАГИОГРАНИТЕ ИЗ БАССЕЙНА Р. БОЛЬШАЯ ПОЛЬЯ (ПРИПОЛЯРНЫЙ УРАЛ)

Берзин С.В.[1], Кудрин К.Ю.[2]
[1]*Институт геологии и геохимии УрО РАН, Екатеринбург*
[2]*Югорский государственный университет, Ханты-Мансийск*

Редкий кальциевый цеолит встречен нами в образце К-37, отобранном из крупнозернистых гранитоподобных пород в левобережной части р. Большая Полья (Приполярный Урал) (рис. 1) в северной части крупного гетерогенного Щекурьинского массива.

Описываемые породы встречены в северо-западной части изученной площади; они пространственно сопряжены с полями распространения инъекционных габбро, нередко образуя серии узких (первые десятки метров) линейных тел, что не согласуется с крупно- и гигантозернистой структурой пород. Для состава пород характерно одновременное присутствие крупных (до 7 мм) зерен кварца, часто имеющего кристаллографические очертания, и отчетливо зонального андезина. Эти данные, а также контроль расположения пород зонами разрывных нарушений, позволяют предполагать метасоматическую природу описываемых образований.

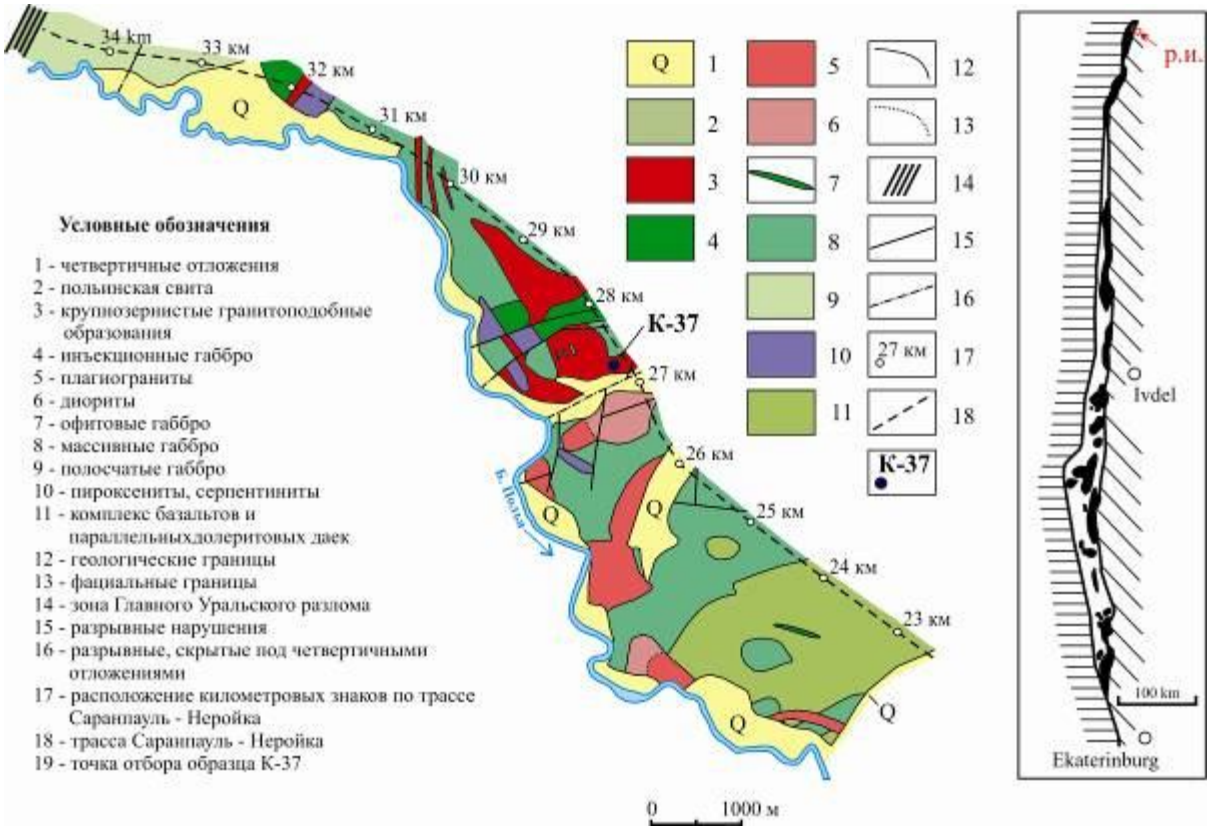


Рис. 1. Положение района исследований в структуре Платиноносного пояса Урала и геологическая карта территории.

Изучение минералов в образце производилось на электронно-зондовом микроанализаторе Cameca SX100 в ИГГ УрО РАН, аналитик Д.А. Замятин.

Плагиогранит в изученном образце имеет средне-крупнозернистую гипидиоморфнозернистую структуру и состоит из кварца (35%), плагиоклаза (55-60%), амфибола (5-10%), шамозита (2-3%), в нем также отмечены акцессорные зерна рудного минерала. Плагиоклаз замещен практически чистым альбитом и незначительно соссюритизирован. Амфибол присутствует в виде небольших зерен размером до 1 мм, местами обрастает чешуйками хлорита. Центральная часть зерен амфибола по составу соответствует магне-

зиальной роговой обманке (f 0.13-0.20), краевая часть сложена тремолитом (f 0.10-0.15). Температура образования, рассчитанная по термометру [Otten, 1984], для центральной части зерен 656-696°С, для краевой части 554-615°С.

В шлифе установлены небольшие (до 1.2 мм) радиально-лучистые выделения бесцветного цеолита (рис. 2), содержащие включения кварца и плагиоклаза. Цеолит характеризуется выдержанным химическим составом (табл. 1) и содержит незначительные примеси FeO* до 0.10%, MnO 0.19%, MgO 0.21%. Особенностью данного цеолита является практически полное отсутствие в нем Na. Соотношение K/Ca варьирует от 0.18 до 0.35.

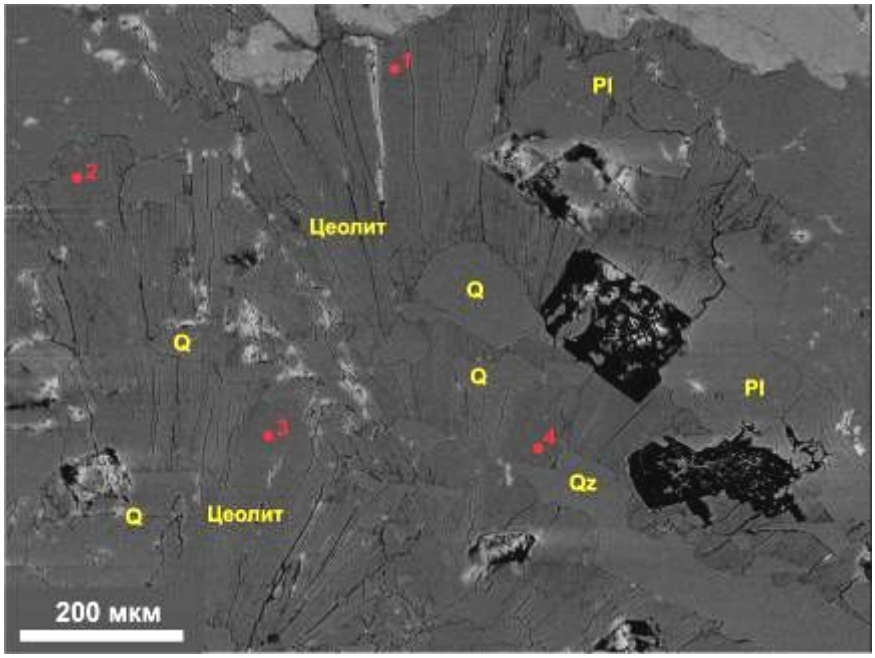


Рис. 2. Сферолиты кальциевого цеолита в плагиограните. Изображение в обратно отраженных электронах (BSE). Pl – плагиоклаз, Qz – кварц. Точки анализов соответствуют номерам в таблице 1.

Таблица 1. Состав кальциевого цеолита.

№ ан.	1	2	3	4
SiO_2	59.08	58.79	61.27	59.92
Al_2O_3	16.67	16.71	15.87	15.14
Cr_2O_3	0.03	0.02	0.26	0.00
FeO*	0.09	0.10	0.10	0.00
MnO	0.05	0.06	0.17	0.19
MgO	0.01	0.00	0.21	0.12
CaO	7.26	7.42	7.08	7.48
Na_2O	0.06	0.04	0.04	0.02
K_2O	2.16	1.97	1.68	1.10
Сумма	85.41	85.11	86.68	83.99
Формульные коэффициенты				
Si	6.00	5.99	6.13	6.16
Al	2.00	2.01	1.87	1.84
Cr	0.00	0.00	0.02	0.00
Fe	0.01	0.01	0.01	0.00
Mn	0.00	0.01	0.01	0.02
Mg	0.00	0.00	0.03	0.02
Ca	0.79	0.81	0.76	0.82
Na	0.01	0.01	0.01	0.00
K	0.28	0.26	0.21	0.14

Примечание: кристаллохимический пересчет выполнен на 8 катионов в тетраэд-

рической позиции. FeO* - сумма двух и техвалентного железа в пересчете на двухвалентное.

Вероятнее всего данный цеолит является достаточно редким югаварелитом $Ca(Si_6Al_2)O_{16}\cdot 4H_2O$ или гусекрикитом $Ca(Si_6Al_2)O_{16}\cdot 5H_2O$ [Dunn et al., 1980; Sakurai, Hayashi, 1952; The New…, 2018]. От других цеолитов с аналогичными соотношениями катионов (эрионит-Ca, гейландит, черничит) [Alietti, 1972; Boccs et al., 1993; Coombs et al., 1997; Gualtieri et al., 1998] изученный цеолит отличается пониженным содержанием воды (на 2-7 мас.%). Стоит отметить, что, как правило, при измерениях на микрозондовом анализаторе сумма измеряемых окислов (без H_2O и легких элементов) отклоняется в пределах погрешности (~1,5%) в меньшую сторону, и крайне редко в большую сторону. У водосодержащих минералов и в особенности у цеолитов из-за «выгорания» (дегидратации) под воздействием пучка электронов часто наблюдается еще большее занижение суммы окислов. В микрозондовых анализах исследуемого цеолита сумма варьирует от 84% до 86.7%, и наиболее вероятное содержание воды около 12-13%. Это в большей степени соответствует югаварелиту, однако более точная диагностика данного цеолита будет проведена в дальнейшем с привлечением спектроскопических методов исследования.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Ханты-Мансийского автономного округа - Югры в рамках научного проекта № 18-45-860008.

Литература

1. Alietti A. Polymorphism and crystal chemistry of heulandites and clinoptilolites // American Mineralogist, 1972. Vol. 57. P. 1448-1462.

2. Boccs R.C., Howard D.G., Smith J.V., Klein G.L. Tschernichite, a new zeolite from Goble, Columbia Countyo Oregon // American Mineralogist, 1993. Vol. 78. P. 822-826.

3. Coombs D.S., Alberti A., Armbruster T., Artioli G., Colella C., Galli E., Grice J.D., Liebau F., Mandarino J.A., Minato H., Nickel E.H., Passaglia E., Peacor D.R., Quartieri S., Rinaldi R., Ross M., Sheppard R.A., Tillmanns E., Vezzalini G. Recommended nomenclature for zeolite minerals: report of the subcommittee on zeolites of the international mineralogical association, commission on new minerals and mineral names // The Canadian Mineralogist, 1997. Vol. 35. P. 1571-1606.

4. Dunn P.J., Peacor D.R., Newberry N., Ramik R.A. Goosecreekite, a new calcium aluminum silicate hydrate, possibly related to brewsterite and epistilbite // The Canadian Mineralogist, 1980. Vol. 18. P. 323-327.

5. Gualtieri A., Artioli G., Passaglia E., Bigi S., Viani A., Hanson J.C. Crystal structure-crystal chemistry relationships in the zeolites erionite and offretite // American Mineralogist, 1998. Vol. 83. P. 590–606.

6. Otten, M. T. The origin of brown hornblende in the Artfjallet gabbro and dolerites // Contribution to mineralogy and petrology, 1984. Vol. 86. P. 189-199.

7. Sakurai K., Hayashi A. Yugawaralite, a new zeolite // Sci. Reports, Yokohama National Univ., Sec. II, 1952. № 1. P 69-77.

8. The New IMA List of Minerals (March 2018). http://nrmima.nrm.se//IMA_Master_List_%282018-03%29.pdf

ПЕТРОЛОГИЯ И ХРОМИТОНОСНОСТЬ УЛЬТРАОСНОВНОГО МАССИВА РАЙ-ИЗ (ПОЛЯРНЫЙ УРАЛ)

Вахрушева Н.В., Ширяев П.Б., Богданова А.Р.
Институт геологии и геохимии им. ак. А.Н. Заварицкого УрО РАН, Екатеринбург

Метаморфическая история ультрамафитов массива Рай-Из хорошо увязывается с деформационной историей, последовательно изложенной В.Н. Пучковым и В.Р. Шмелевым [Строение…, 1990].

На первом этапе пластических деформаций по В.Н. Пучкову и В.Р. Шмелеву [Строение…, 1990] происходит образование первичной планпараллельной полосчатости; возникает микроструктура протогранулярного типа, фиксирующая относительно невысокие скорости деформации и повышенные температуры; происходит установление равновесной минеральной ассоциации: оливин+энстатит+хромшпинелид+клинопироксен; на этом же этапе происходит формирование изоклинальных складок, широко распространенных в пределах Кэрдоменшорской и Верхнесобской структур.

Наиболее ранними породами из изученных нами среди ультрамафитов массива являются слабо серпентинизированные гарцбургиты, встреченные в виде локальных блоков в тальк-амфибол-оливиновых породах в восточной части массива, а также среди оливин-антигоритовых пород в северной и амфибол-энстатит-оливиновых пород в юго-западной частях массива Рай-Из. Основаниями для такого вывода служат протогранулярная структура гарцбургитов, состав минералов, присутствие в ассоциации зонального акцессорного хромшпинелида, центральные части зерен которого обогащены хромом, а края – глиноземом. В равновесии с энстатитом находятся краевые части акцессорного хромшпинелида, а центральные, по-видимому, находились в равновесии с ранним ортопироксеном и клинопироксеном.

Пластические деформации в условиях верхней мантии приводят к образованию гарцбургитов с порфирокластической структурой. В этих породах отсутствует ранний диопсид, а акцессорный шпинелид и клинопироксен по составу практически не отличаются от ламелей этих минералов в энстатите [Алимов и др., 1986]. Формирование глиноземистой шпинели, являющейся продуктом распада раннего энстатита, происходит при более низких P-T-параметрах, чем высокохромистой, слагающей центральные части зерен акцессорного шпинелида в гарцбургитах.

Самым ранним водосодержащим минералом в ультрамафитах является паргасит. В несерпентинизированных гарцбургитах Кемпирсайского массива (скв. 639) обнаружено замещение порфирокластического энстатита мелкозернистым агрегатом оливина, паргасита и энстатита [Алимов и др., 1986]. Подобная картина наблюдалась нами и в ультрамафитах массива Рай-Из – в амфибол-энстатит-оливиновых породах с реликтами «гарцбургитового» энстатита, насыщенного ламелями хромовой шпинели (юго-западная часть массива, а также северо-западная – правый борт р. Макар-Рузь, Леквожский кар). Подобные «переходные» породы прослеживаются на протяжении более 1000 метров на юго-западе и 500 метров – на северо-западе массива Рай-Из.

Исследование состава ламелей хромовой шпинели в порфирокластах энстатита, вростков в оливине, амфиболе и акцессорных компактных зерен подтверждает возможность механизма сегрегационной перекристаллизации при образовании акцессорного шпинелида. Концентрация и укрупнение ламелей хромовой шпинели в энстатите происходит в зоне излома зерна (кинк-банда) – наибольшего напряжения – области сжатия, и сопровождается рекристаллизацией ортопироксена с образованием необластов, очищенных от примесей. Унаследованность ориентировки ламелей хромовой шпинели в оливине и амфиболе свидетельствует о замещении раннего энстатита этими минералами и развитии по гарцбургиту амфибол-энстатит-оливиновой породы с «переходным» составом минералов: установлены энстатит с низким содержанием примесей (хрома, алюминия, каль-

ция), глиноземистый амфибол – эденит, высокохромистая шпинель. Хромовая шпинель отличается крайне низкой степенью окисленности железа при величине хромистости 0.88–0.90 и соответствует по классификации Н.В. Павлова (1949, 1968) хромиту.

Смена метаморфических ассоциаций, прослеженная в ультрамафитах массива Рай-Из, отражает метаморфическую зональность массива, которая, на наш взгляд, согласована с так называемыми «первичными» подкомплексами дунит-гарцбургитового комплекса. Наименее измененные петельчато серпентинизированные ультрамафиты соответствуют гарцбургитовому подкомплексу. Подкомплекс гарцбургитов с секущими жилами дунитов соответствует в метаморфической зональности зоне развития амфибол-оливиновых и амфибол-оливин-антигоритовых пород, нередко с наложенным развитием отальковання и амфиболизации. Наиболее высокопараметрические метаморфиты – энстатит-оливиновые и амфибол-энстатит-оливиновые породы маркируют область развития шлирово-полосчатого дунит-гарцбургитового комплекса с наиболее высоким содержанием дунитовой составляющей и вмещающего промышленное хромовое оруденение.

Крупные дунитовые тела – Южное и Центральное, тяготеют к юго-восточной границе развития энстатит-оливиновых и амфибол-энстатит-оливиновых пород с зонами синтектонической рекристаллизации минералов. Более мелкие дунитовые тела, расположенные к северо-востоку от Центрального дунитового тела, также трассируют, по-видимому, фациальную метаморфическую границу амфибол-оливиновых и амфибол-оливин-антигоритовых пород с северо-запада и амфиболизированных гарцбургитов – с юго-востока. Эта граница затушевана более поздним процессом отальковання и амфиболизации.

Следующий этап соответствует подъему на субкоровый уровень, приводит к коренной перестройке структурных и вещественных парагенезисов.

Этот этап обусловливает не только возникновение новых структурных форм (складок, зон течения), но и динамометаморфической зональности. По мнению В.Н. Пучкова [Строение…, 1990], а также и по результатам наших исследований, образование структурно-вещественных комплексов гарцбургитов с сетчато-жильными выделениями дунитов, гарцбургитов со шлирово-полосчатыми выделениями дунитов, а также крупных дунитовых тел и наиболее крупных хромитовых концентраций было связано с новой динамической перестройкой на этом этапе. Условия геодинамического этапа определялись меньшими температурами и более высокой скоростью деформации, увеличением стрессовых давлений; важное значение приобретает синтектоническая рекристаллизация. Завершается этот этап высокотемпературным автопорфиробластезом. Релаксация стрессовых напряжений при существующих довольно высоких температурах приводит к обстановке высокотемпературного отжига, который реализуется как процесс автопорфиробластеза с образованиеполосы «вторичных», идиобластовых, гарцбургитов (энстатит-оливиновых пород).

Процесс автопорфиробластеза, проявленный в ультрамафитах массива Рай-Из, привел к образованию энстатит-оливиновых и амфибол-энстатит-оливиновых пород с пойкилобластовыми структурами. Этот процесс сопровождался близкой по времени и параметрам синтектонической рекристаллизацией минералов, приведшей к формированию линейных зон развития мелкозернистых агрегатов амфибол-энстатит-оливинового состава. Составы минералов – энстатита, хромовой шпинели, оливина и амфибола близки, как в метаультрамафитах пойкилобластовой структуры, так и в зонах рекристаллизации. Расчет Р-Т-параметров образования энстатит-оливиновых пород по пироксеновому термобарометру Мерсье (1980) показывает очень близкие результаты по изученным образцам и составляет 700 ± 50° С при давлении в 32–39 кбар. В то же время, в энстатит-оливиновых породах увеличивается роль хлорита, по сравнению с амфиболом. Процесс автопорфиробластеза ультрамафитов соответствует резкому возрастанию в системе давления за счет вклада деформационных напряжений и смене кислородного режима с восстановительного, в условиях которого формируются амфибол-энстатит-оливиновые породы с акцессорным хромитом, на окислительный.

Равновесные взаимоотношения амфибола паргасит-эденитового ряда, энстатита и хромшпинелида установлено в амфибол-энстатит-оливиновых породах Войкаро-Сыньинского массива [Вахрушева, 1996]. В этих породах происходит перераспределение алюминия из энстатита и хромовой шпинели в амфибол. В энстатит-оливиновых и амфибол-энстатит-оливиновых породах массива Рай-Из в ассоциации участвует клинохлор. Алюминий из пироксена и хромовой шпинели гарцбургита на стадии автопорфирокластеза перераспределяется в основном в клинохлор. Амфибол этой ассоциации в ультрамафитах Рай-Иза содержит существенно меньше алюминия, соответствуя по составу алюминий-содержащему тремолиту, редко – эденити. По экспериментальным данным установлено, что высокоглиноземистые амфиболы эденит-паргаситового ряда образуются при более высоких температурах, чем тремолит, тогда как ассоциация тремолит+клинохлор формируются в условиях повышенного давления флюидной фазы [Obata, Thompson, 1981; Jenkins, 1983].

Амфибол-оливиновые породы, развитые, в основном в восточной части массива Рай-Из, сформировались в результате полной перекристаллизации гарцбургита в условиях амфиболитовой фации метаморфизма. Количество амфибола определяется содержанием кальция в породе; излишний кремнезем концентрируется в антигорите, глинозем – в хлорите. Состав акцессорной хромовой шпинели варьирует от субферриалюмохромита до хроммагнетита, что свидетельствует о возможности образования амфибол-оливиновых пород как по гарцбургиту, так и энстатит-оливиновой породе, прошедшей стадию порфирокластеза.

Оливин-антигоритовые и амфибол-оливин-антигоритовые породы слагают внешнюю часть метаморфической зональности, завершая ряд равновесных метаморфических ассоциаций. Образование оливин-антигоритовых пород происходит также по гарцбургиту, поскольку состав акцессорной хромовой шпинели соответствует субферриалюмохромиту, то есть является менее окисленным, чем шпинелид энстатит-оливиновых пород. Дуниты, ассоциирующие с оливин-антигоритовыми и амфибол-оливин-антигоритовыми породами, как правило, пегматоидной структуры, с очень низкой степенью серпентинизации.

Петельчатая серпентинизация – наиболее поздний процесс гидратации, проявленный в ультрамафитах. Петельчатый серпентин сечет все более ранние безводные и водосодержащие минералы – оливин, пироксен, амфиболы любого состава, антигорит.

Исследование петрохимических особенностей метаморфических процессов в ультрамафитах позволяет сделать вывод о неизохимическом характере процесса образования энстатит-оливиновых, амфибол-энстатит-оливиновых пород, а также амфибол-оливиновых и амфибол-оливиновых пород, вмещающих хромовое оруденение. Метаультрамафиты, вмещающие месторождение Центральное, заметно обеднены кальцием, глиноземом и кремнеземом – элементами, входящими в состав плагиоклазитов, локализованных в юго-западной части месторождения. Тальк-амфибол-оливиновые породы по сравнению с гарцбургитами, обогащены кальцием и кремнеземом, что свидетельствует о неизохимическом характере процесса амфиболизации и оталькования, связанных с проявлением Иашорской зоны рассланцевания.

Метаморфические ассоциации, развитые в ультрамафитах массива Рай-Из, образуют температурный ряд, подразделяющийся на группу равновесных метаморфитов и ультрамафитов с неравновесными метаморфическими парагенезисами. В первую группу входят (от более высокотемпературных к низкотемпературным) энстатит-оливиновые и амфибол-энстатит-оливиновые, амфибол-оливиновые и оливин-антигоритовые породы. Ко второй группе относятся тальк-амфибол-оливиновые породы, амфиболизированные и оталькованные гарцбургиты и петельчато серпентинизированные гарцбургиты.

Высокохромистое хромовое оруденение массива Рай-Из локализовано в породах метаморфизованного дунит-гарцбургитового комплекса, представленных энстатит-оливиновыми, амфибол-энстатит-оливиновыми породами и пегматоидными дунитами со следами деформаций и активной рекристаллизацией минералов. Метаморфиты, вмещающие

хромовое оруденение, заметно обеднены алюминием, кальцием, титаном, железом при одном и том же содержании нормативного пироксена, по сравнению с дунитами и гарцбургитами, претерпевшими лишь петельчатую серпентинизацию. Локализация хромового оруденения месторождений Центральное, Западное и других рудопроявлений массива Рай-Из, произошло в момент формирования высокопараметрических метаморфитов и сопровождалось выделением небольшой порции плагиоклазитового мобилизата в зонах разгрузки. Плагиоклазиты концентрируют алюминий, кальций, щелочи, кремнезем; хромовая руда и околорудные дуниты – хром, железо и магний, фиксируя области сжатия. Полученные оценки давления для околорудных ультрамафитов и хромититов месторождения Центральное не могут определяться только литостатикой, поскольку акцессорная хромовая шпинель в энстатит-оливиновой породе по составу соответствует феррихромиту – шпинелиду с высокой степенью окисленности железа, устойчивому в коровых условиях, и свидетельствуют о значительном вкладе в общее давление в системе при рудогенезе деформационных напряжений.

Изучение составов породообразующих и рудообразующих минералов позволило выявить единые для руды и рудовмещающих пород (дунит и амфибол-энстатит-оливиновая порода) линейные тренды с хорошей прямой корреляцией в координатах железистость оливина – железистость шпинелида, что свидетельствует о равновесии в локальной системе порода–руда. На наш взгляд, необычайная выдержанность составов рудообразующего минерала, а также отсутствие заметных метаморфических изменений хромовой шпинели, слагающей рудные тела месторождения Центральное, которые залегают в метаморфитах со следами интенсивных деформационных процессов, тоже является подтверждением синхронности событий – рудогенеза и высокобарического метаморфизма ультрамафитов.

Состав акцессорной хромовой шпинели в амфибол-энстатит-оливиновой породе и околорудном дунит-пегматите соответствует хроммагнетиту, тогда как в силикатах (оливине, ортопироксене) железистость существенно ниже, чем в минералах из гарцбургитов с аналогичным содержанием нормативного пироксена. Концентрация железа в окисной минеральной фазе, высокая степень его окисленности исключают возможность формирования разреза в мантийных условиях.

Для ультрамафитов, вмещающих высокохромистое оруденение месторождения Центральное и рудопроявления Енгайское-1, установлена высокая степень пространственной изменчивости типов спектров РЗЭ. Наибольшим разнообразием спектров РЗЭ обладают дуниты. Методами оптической и электронной микроскопии установлена значительная степень влияния пластических деформаций на оливин. В ультрамафитах, вмещающих хромовое оруденение, выявлены немонотонные спектры РЗЭ прямого, обратного и U-типов, для возникновения которых предложен деформационный механизм. Высокая степень пространственной изменчивости типов спектров РЗЭ и данные по микростроению оливина позволили связать геохимические особенности рудовмещающих ультрамафитов с процессами развитой пластической деформации. Определение U-Pb изотопного возраста, выполненное по цирконам из флогопитовых плагиоклазитов руч. Рубиновый, расположенных в южной части месторождения Центральное, так же как и амфибол-содержащих плагиоклазитов рудопроявления Юго-Западное-IV, показывают 400 млн лет, что согласуется с датировками по породам дунит-гарцбургитового комплекса (рудовмещающих метаморфитов месторождения Центральное), полученные А.П. Прямоносовым и Ю.Л. Ронкиным Sm-Nd методом (2000).

На границе силура и девона и раннем девоне в области распространения рассматриваемого ультрамафит-мафитового комплекса на фоне начинающейся мощной коллизии произошла глубокая метаморфическая переработка ультрамафитов большей части массива Рай-Из с формированием хромового оруденения высокохромистого типа.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИЗОТОПНЫХ МЕТОДОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОЗРАСТА ОСАДОЧНЫХ ПОРОД

Вишневская И.А.
Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск

Традиционно, при геологических исследованиях используются изотопно-геохимические характеристики, данные датирования магматических и метаморфических образований, палеомагнитные данные. Однако древние осадочные породы являются не менее информативным источником информации об эволюции верхней части земной коры. В минеральном и химическом составе осадочных пород отражены все изменения окружающей среды, как климатического и биосферного, так и тектоно-магматического характера. Изучение изотопных и геохимических характеристик осадочных пород дают более точные указания на время и особенности обстановки их накопления, источники поступления обломочного, взвешенного и растворенного материала, основные этапы тектоно-магматической активности в пределах изучаемых блоков.

Осадочные породы – это продукт накопления и литификации обломочного, хемогенного или органогенного материала в бассейне седиментации. В докладе будет приведен обзор разных методов датирования как терригенных, так и хемогенных пород, позволяющих установить абсолютный возраст седиментации (в основном этапа диагенеза) или оценить временной интервал накопления последовательности. Абсолютный возраст терригенных пород можно установить при изучении изотопных характеристик аутигенных минералов, то есть тех, которые образовались во время осадконакопления или диагенеза. Одним из таких минералов является глауконит. Rb-Sr возраст по глауконитам определяется изохроной, построенной по результатам изучения разных фракций минерала. Время позднего диагенеза осадочных карбонатов можно определить, изучая их Pb-изотопные характеристики. Для разных фракций карбонатов характерен различный изотопный состав Pb, по полученным данным можно построить изохрону. Временной интервал накопления хемогенных пород возможно установить методом Sr- и C-изотопной стратиграфии. Хемогенные породы образуются непосредственно из раствора или коллоида на морском дне. При накоплении такого осадка, например, карбонатов, в кристаллическую решетку в позицию кальция легко входит Sr в изотопном равновесии со средой седиментации. Установлено, что изотопный состав Sr в водах Мирового океана (в том числе и континентальных морях, связанных с океаном) одинаков в каждый момент геологического времени. Сопоставление Sr- и C- изотопных характеристик геохронологически неохарактеризованных разрезов с кривыми вариаций изотопного состава Sr и C в воде океана во времени позволяет достаточно точно установить период седиментации изучаемых отложений.

U-Pb датирование обломочных цирконов не является прямым методом абсолютного определения возраста осадочных пород, но помогает установить нижнее ограничение времени седиментации, что позволяет существенно сузить предполагаемый интервал формирования изучаемых осадочных последовательностей. Поскольку циркон – это акцессорный минерал широкого круга магматических и метаморфических пород, то, изучая распределение U-Pb возрастов детритовых цирконов, можно проследить этапы тектоно-магматической активности региона водосбора бассейна седиментации.

Также в докладе будут освещены ограничения перечисленных методов датирования, критерии выбора того или иного метода, лимитирующие условия, которые необходимые учитывать при отборе образцов для геохронологических исследований.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СТРУКТУРНЫХ АНАЛОГОВ ПРИРОДНЫХ МИНЕРАЛОВ АВЕРЬЕВИТ $[Cu^{2+}{}_5O_2](VO_4)_2{\cdot}n(Cu, Cs, Rb, K)Cl_x$ И ЯРОШЕВСКИТ $Cu_9O_2(VO_4)_4Cl_2$

Владимирова В.А.[1], Сийдра О.И.[1,2]

[1]Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург
vladimirovav.sbk.1998@yandex.ru
[2]Центр наноматериаловедения, Кольский научный центр, Апатиты, siidra@mail.ru

На сегодняшний день изучение кристаллических структур и соответствующих свойств минералов является одной из основных задач не только минералогии и кристаллографии, но и материаловедения. Благодаря своим уникальным кристаллическим структурам синтетические аналоги многих минеральных видов являются материалами, используемыми в различных областях современной индустрии. Разработка аккумуляторных устройств и батарей с меньшими затратами энергии являются приоритетными научными направлениями химии, физики, материаловедения, кристаллографии и кристаллохимии. Одним из таких перспективных для использования минералов, благодаря своей кристаллической структуре, является оксованадат меди с дополнительным анионом аверьевит $[Cu_5O_2](VO_4)_2{\cdot}nMCl_x$ (M=Cu,Cs,Rb,K), открытый на вулкане Толбачик в 1998 году [Вергасова и др., 1998]. К данному классу химических соединений относится и природный минерал ярошевскит $Cu_9O_2(VO_4)_4Cl_2$, впервые найденный также на вулкане Толбачик «Ядовитая» фумарола [Pekov et al., 2013].

Основной ***целью*** данной научно-исследовательской работы является получение синтетических аналогов природных минералов тройной системы CuO-V_2O_5-$CuCl_2$, а также последующее изучение свойств синтезированных аналогов минералов.

Кристаллы синтетического структурного аналога аверьевита $Cu^{2+}{}_5O_2(VO_4)_2{\cdot}2(Cu^{+}Cl)$ без щелочных металлов были получены в результате высокотемпературного синтеза методом газотранспортных реакций в тройной системе $CuCl_2$-V_2O_5-CuO, в соотношении 2:1:3(рис. 1). Смесь нагревалась до 600°C, выдерживалась при данной температуре 5 часов, остужалась до 550 °C со скоростью 4°C/ч, и затем медленно охлаждалась до комнатной температуры со скоростью 6°C/ч.

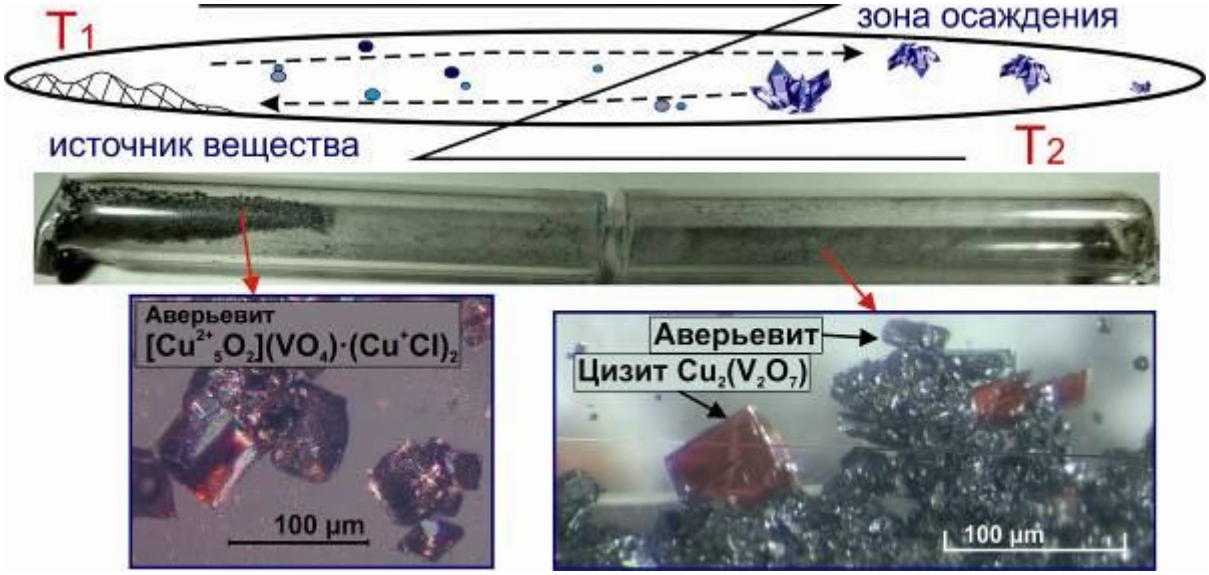


Рис. 1. Кварцевая трубка с кристаллами аверьевита и цизита.

Синтетический аналог аверьевита образовался в тесной ассоциации с минералом-ванадатом меди цизитом. Отобранный кристалл был изучен на дифрактометре *Bruker APEX DUO*. Кристаллическая структура была уточнена в программе *SHELX* в пространст-

венной группе $P\text{-}3m1$, a = 6.406(4) Å, c = 8.403(5) Å, R_1 = 4.6%. Результаты микрозондового исследования кристаллов позволяют записать формулу: $(Cu^{+},Cu^{2+})_{7,345}V_{1,865}O_{10,063}Cl_{1,872}$.

Кристаллы синтетического ярошевскита $Cu_9O_2(VO_4)_4Cl_2$ были получены в процессе высокотемпературного синтеза методом газотранспортных реакций в тройной системе $CuCl_2$-V_2O_5-CuO, в соотношении 10:1:6. Поддерживался температурный режим аналогичный тому, который соблюдался при образовании синтетического аверьевита. Отобранный кристалл синтетического аналога ярошевскита был изучен на дифрактометре *Bruker APEX DUO*. Кристаллическая структура представляет собой цепочки из тетраэдров $[OCu_4]^{6+}$, соединенных по вершине $(Cu)^{2+}$, и окружающих их тетраэдров $[VO_4]^{3-}$ (рис. 2). Кристаллы синтетического ярошевскита характеризуются призматическим габитусом и темно-синим цветом зерен.

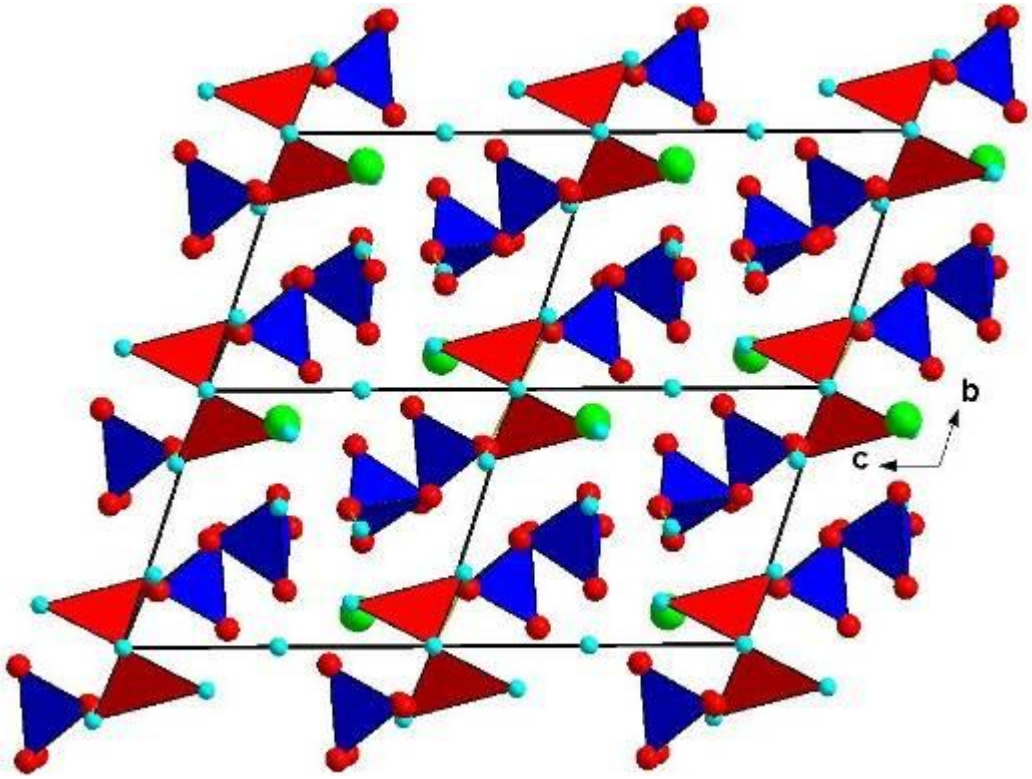


Рис. 2. Кристаллическая структура синтетического ярошевскита вдоль оси a (красные – $[OCu_4]^{6+}$, синие – $[VO_4]^{3+}$.

Кристаллическая структура аналога аверьевита построена на основе слоев $[Cu^{2+}{}_5O_2]^{6+}$, слои окружены ванадатными тетраэдрами по принципу «грань-к-грани» [Кривовичев и др., 2001]. В структуре присутствуют широкие каналы, вытянутые вдоль оси c, имеющие диаметр 6.406 Å. В структуре природного минерала в данных каналах располагаются хлоридные комплексы с щелочными металлами и двухвалентной медью, в то время как в синтетическом аналоге располагаются комплексы $Cu^{+}Cl$.

Одним из наиболее интересных аспектов кристаллической структуры синтетического аналога аверьевита является наличие широких каналов в пористом каркасе, что позволяет предположить возможность ионообменных реакций с другими комплексами. Синтетический аналог аверьевита является плохорастворимым соединением, а также устойчивым в воде при кипячении. Выполнены ионообменные эксперименты и получены кристаллы $Cu^{2+}{}_5O_2(VO_4)_2{\cdot}2(K^{+}Cl)$.

Катионы меди Cu^{2+} в кристаллической структуре синтетического аналога аверьевита образуют правильные симметричные сетки *кагомэ* [Shores et al., 2005]. Для таких структур отмечаются исключительные магнитные свойства, обусловленные образованием

фрустрированных решеток и приводящие к появлению эффекта спиновой жидкости [Krivovichev, Filatov, 1999]. Исследования магнитных свойств в данный момент выполняются.

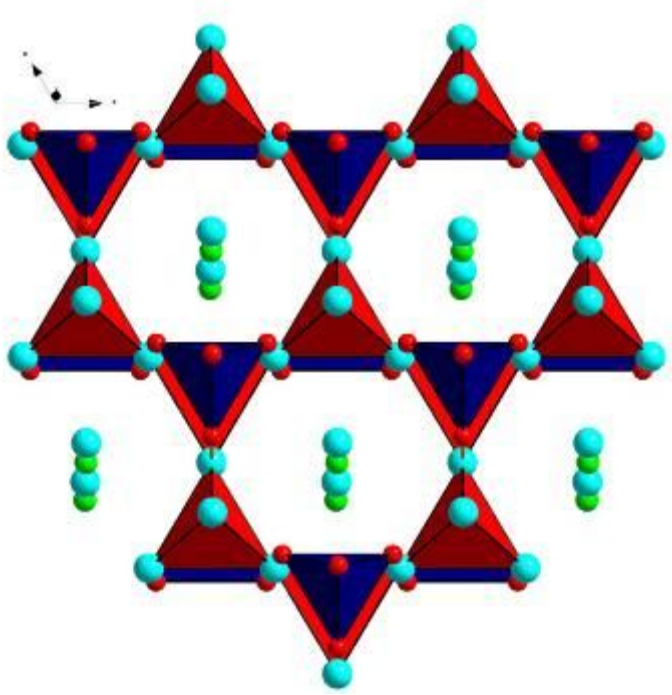


Рис. 3. Кристаллическая структура синтетического аверьевита $Cu^{2+}{}_5O_2(VO_4)_2 \cdot 2(K^+Cl)$ (внутриканальные молекулы показаны упорядочено для ясности восприятия).

Итак, экспериментально получен синтетический аналог природного минерала аверьевита. В результате ионообменных экспериментов изучена пропускная способность широких каналов в структуре синтетического аналога аверьевита, тем самым оценен характер изоморфизма меди с другими металлами. В дальнейшем будут изучены магнитные свойства посредством измерения магнитного момента и магнитной восприимчивости соединения. Также планируется выполнить ряд ионообменных экспериментов с Li^+ для применения такой структуры в аккумуляторах и батареях с минимальной потерей энергии. Исследования продолжаются, осваиваются новые методы и оборудование.

Работа выполняется при финансовой поддержке гранта РНФ 16-17-10085. Рентгеновские исследования выполнены на оборудовании ресурсного центра СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования».

Литература

1. Вергасова Л.П., Старова Г.Л., Филатов С.К., Ананьев В.В. Аверьевит $Cu_5(VO_4)_2 \cdot nM_x$ – новый минерал вулканических эксгаляций // Доклады РАН. 1998. Т. 359. С. 804-807.

2. Кривовичев С.В., Филатов С.К. Кристаллохимия минералов и неорганических соединений с комплексами анионоцентрированных тетраэдров. Изд-во СПбГУ, 2001. С. 200.

3. Pekov I.V., Zubkova N.V., Zelenski M.E., Yapaskurt V.O., Polekhovsky Yu.S., Fadeeva O.A., Pushcharovsky D.Yu. Yaroshevskite, $Cu_9O_2(VO_4)_4Cl_2$, a new mineral from the Tolbachik volcano // Mineralogical Magazine. 2013. Vol. 77. P. 107-116.

4. Krivovichev S.V., Filatov S.K. Structural principles for minerals and inorganic compounds containing anion-centered tetrahedral // American Mineralogist. 1999. Vol. 84. P. 1099-1106.

5. Shores M.P., Nytko E.A., Bartlett B.M., Nocera D.G. A structurally perfect S=1/2 Kagome antiferromagnet // Journal of the American Chemical Society. 2005. Vol. 127. P. 13462-13463.

К 200-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ Н.И. КОКШАРОВА

Войтеховский Ю.Л.
Геологический институт КНЦ РАН, Апатиты
Российское минералогическое общество, Санкт-Петербург
woyt@geoksc.apatity.ru

Н.И. Кокшаров (1818-1892) – российский минералог и кристаллограф, выпускник (1840), преподаватель (1847) и профессор (1849-1855) Института корпуса горных инженеров, директор (1872-1881) Петербургского Горного института, почётный член (1865), директор (1865-1892) и почётный директор (1892) Императорского Минералогического общества, член Императорской Петербургской академии наук (1855), 8 иностранных академий, 19 русских и 11 заграничных научных обществ, лауреат Демидовской премии (1855).

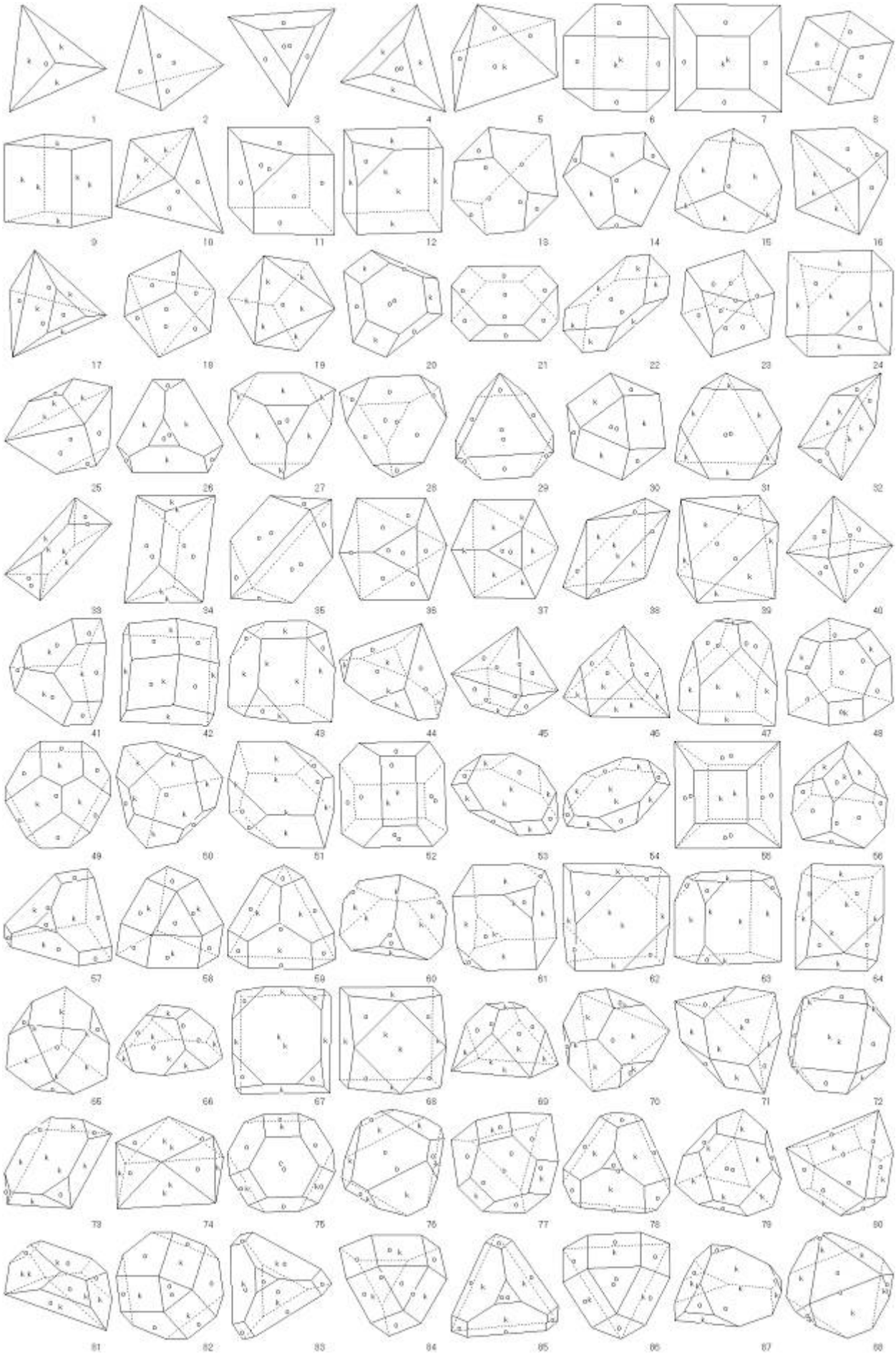
Биографами сформирован образ Н.И. Кокшарова как выдающегося учёного и профессора [Григорьев, Шафрановский, 1949; Шафрановский, 1964; Соловьёв, Доливо-Добровольский, 1992]. Его основные труды – многотомные «Материалы для минералогии России» и «Лекции минералогии» [Кокшаров, 1852-1891, 1863]. Первые по затратам усилий сравнимы лишь с «Атласом…» В. Гольдшмидта [Goldschmidt, 1913-1923; Российские…, 2002]. Учебник минералогии по ясности и полноте изложения на несколько поколений вперёд сравнить не с чем.

Н.И. Кокшаров избрал минералогию и кристаллографию своей профессией в пору студенчества и в ходе экспедиций Р. Мурчисона и Э. Вернейля по Европейской России и Уралу (1840-1841), закрепив выбор в Париже и Берлине (1842-1845), где слушал лекции Эли-де-Бомона, Делафосса, Валансьена, Вейса, Розе и других ведущих геологов и минералогов Европы. «Kokscharoff, now Lieutenant-Colonel, improved much in his second tour, and eventually became a first-rate mineralogist. But he had no relish for geology and physical geography, and, as a youth, he was too fond of sweetmeats and fun. But he was a cheerful, light-hearted lad, and I reflect with pleasure, that it was by my influence that he was sent to study minerals in Prussia and Austria, and thus became a man of science» [Collie, Diemer, 2004, c. 46].

Столь ранний и определённый выбор своего диапазона в иерархии неорганической природы – кристаллы, минералы и их агрегаты – вполне осязаемого, относительно понятного, откликающегося на вопросы, в первую очередь указывает на умение их формулировать. Это подтверждает статья [Кокшаров, 1876], ставящая методологические вопросы непреходящей важности – о «предмете минералогии … и кристаллах как настоящих индивидуумах неорганической природы». Именно они активно обсуждаются сегодня в связи с экспансией минералогии во все мыслимые пределы и мир наноразмерных объектов, охватом ею квазиупорядоченных и вовсе не упорядоченных (в традиционном кристаллографическом смысле) объектов неорганической и органической природы.

На эту статью по другому поводу обратил внимание Н.П. Юшкин [1984]. Именно Н.И. Кокшаров указал на методологически важный, но забытый «закон агрегации минеральных индивидов» К.Ф. Науманна. Он подчёркивает большей частью незакономерный характер форм минеральных индивидов, их размеров и пространственных отношений в сложных агрегатах. Осмысленный в статистических категорияях, с переносом акцента с метрических и кристаллографических характеристик минеральных индивидов на отношения их контактирования, этот закон (точнее – эмпирическое обобщение) подводит вполне определённую базу под структурную петрографическую теорию, развиваемую автором этих строк.

Казалось бы, отошли в историю скрупулёзные гониометрические исследования, которые Н.И. Кокшаров выполнял в течение всей жизни ради получения фундаментальных констант не только профессионально и на самых идеальных кристаллах [Шафранов-



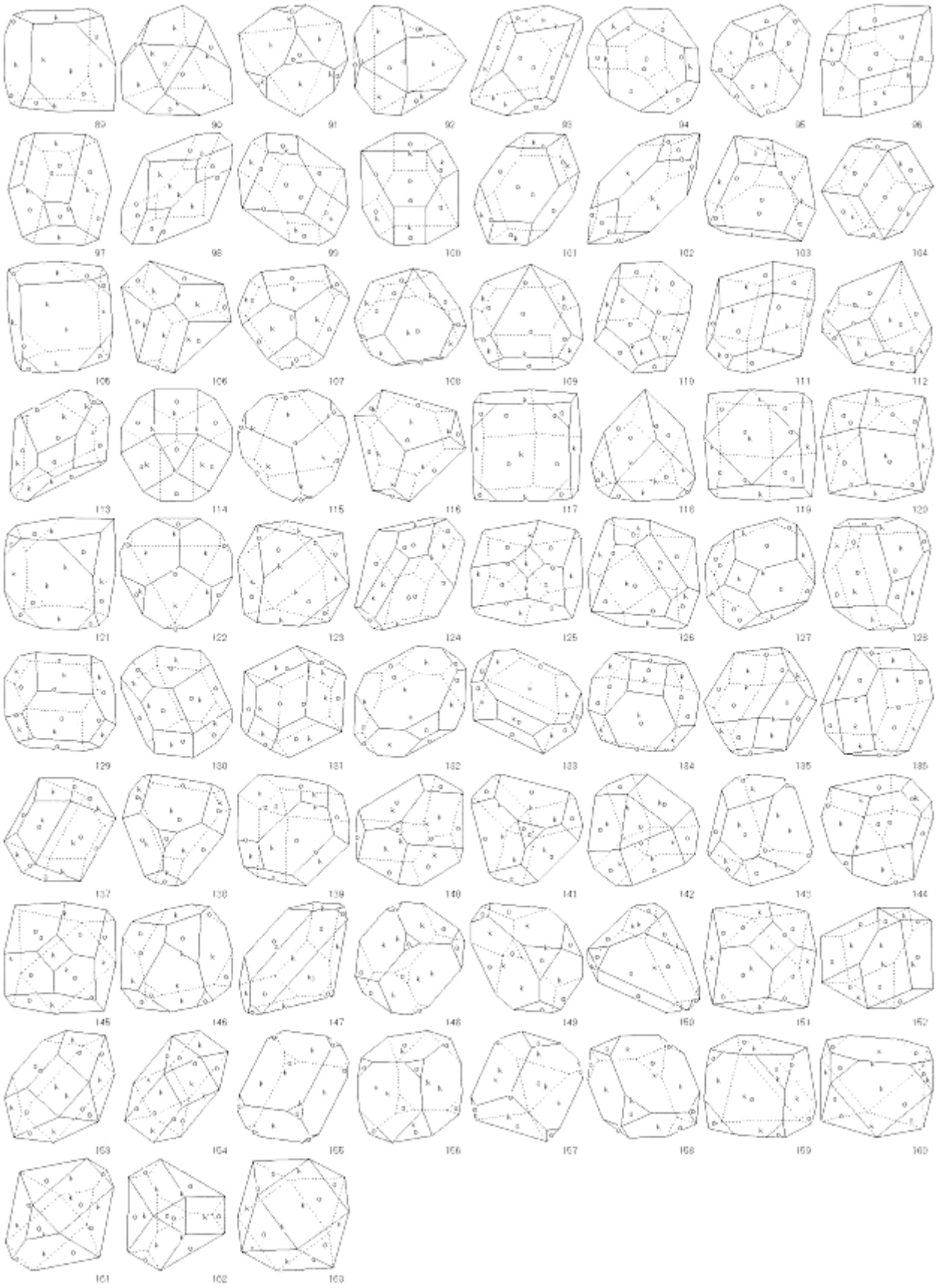


Рис. 1. Наиболее симметричные – порядок группы автоморфизмов не менее 6 – комбинации куба (k) и октаэдра (o).

ский, 1968], но и методически правильно – многократно повторяя измерения углов, так как именно среднее даёт состоятельную оценку истинного значения. Закономерно, что его

результаты в течение многих лет оставались самыми точными и коррелировались с химическим составом, физическими свойствами и генезисом минералов.

После Н.И. Кокшарова минералоги обратили внимание на искажённые формы кристаллов как источник знания об их генезисе. Между тем, их простейшая диссимметризация состоит в неравномерном смещении граней вдоль нормалей, сохраняющем углы между ними. Эта процедура, сплошь и рядом используемая природой, порождает целый мир плоскогранных форм с ещё непознанными закономерностями: 33 комбинаторные разновидности октаэдра, 625 ромбододекаэдров, 77657 (!) комбинаций куба с октаэдром и т.д. [Войтеховский, Степенщиков, 2007] (рис. 1) – обеспечивая новый виток исследований. Так, статистика природных форм алмаза, явно тяготеющая к наиболее высоким симметриям [Шафрановский, 1941], становится выразительной именно на фоне их допустимого в 3D комбинаторно-геометрического многообразия с довлеющей асимметрией.

Ясная постановка ключевых вопросов науки, получение фундаментальных результатов, допускающих дальнейшее развитие теории – характерные черты творчества классика отечественной минералогии и кристаллографии Н.И. Кокшарова.

Литература

1. Войтеховский Ю.Л., Степенщиков Д.Г. Комбинаторная кристалломорфология. III. Комбинации куба и октаэдра. Апатиты: K & M, 2007. 834 с.
2. Григорьев Д.П., Шафрановский И.И. Выдающиеся русские минералоги. М.-Л.: АН СССР, 1949. 273 с.
3. Кокшаров Н.И. Материалы для минералогии России. Т. I-XI. СПб. 1852-1891.
4. Кокшаров Н.И. Лекции минералогии. СПб. 1863. 226 с.
5. Кокшаров Н.И. Предмет минералогии, краткая её история, кристаллы как настоящие индивидуумы неорганической природы // Зап. Импер. минерал. об-ва. 1876. Т. 2. Ч. 10. С. 253-272.
6. Российские минералы в Atlas der Krystallformen В. Гольдшмидта / Пер. с нем., сост. и предисловие Ю.Л. Войтеховского. СПб.: Сатисъ, 2002. 123 с.
7. Соловьёв С.П., Доливо-Добровольский В.В. История Всесоюзного минералогического общества и его роль в развитии геологических наук. СПб.: Наука, 1992. 334 с.
8. Шафрановский И.И. Результаты статистического исследования округлых уральских алмазов // Докл. АН СССР. 1941. Т. 31. № 8. С. 787-789.
9. Шафрановский И.И. Николай Иванович Кокшаров. М.-Л.: Наука, 1964. 216 с.
10. Шафрановский И.И. Особенности гониометрического метода Н.И. Кокшарова // Зап. РМО. 1968. № 5. С. 538-542.
11. Юшкин Н.П. История минералогии и эволюция фундаментальных минералогических идей. Сыктывкар: Коми фил. АН СССР, 1984. 52 с.
12. Collie M., Diemer J. (Eds.) Murchison's wanderings in Russia. His geological exploration of Russia in Europe and the Ural Mountains, 1840 and 1841. British Geol. Survey Occasional Publ. # 2. Amersham, Buckinghamshire: Halstan & Co Ltd, 2004. 474 p.
13. Goldschmidt V. Atlas der Krystallformen. Bd. I-IX. Heidelberg: Winter, 1913-1923.

ОБ ОДНОМ ИЗ ПРОЯВЛЕНИЙ ГИПЕРГЕННОЙ МЕДНОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ НА САРАНОВСКОМ МЕСТОРОЖДЕНИИ

Горбунов А.А., Чайковский И.И.
Горный институт УрО РАН, Пермь
art.gor.psu@ya.ru

Сарановское месторождение расположено на западном склоне Среднего Урала в Горнозаводском районе Пермского края. Оно локализовано в пределах одноименного расслоенного гипербазит-базитового хромитоносного комплекса докембрийского возраста. Наряду с типично гидротермальными минералами, на месторождении выявлена серия гипергенных (ванадинит, макгиннессит, тодорокит, рансьеит, глёт, массикотнимит, пекораит, гидроцеруссит, моренозит и др. [Иванов, 2016; Силаев и др., 2002; Чайковский, Фищенко, 2017]), свидетельствующих о сложной истории проявления процессов выветривания.

Изученный образец из частной коллекции Э.А. Фищенко представляет собой сильно измененную магматическую породу с наложенной медной минерализацией. Его исследование позволило выявить три минеральные ассоциации.

1. Первичная магматическая – плагиоклаз, пироксен и/или амфибол, кварц-1, калиевый полевой шпат, титанит-1, апатит-1.

Вмещающая порода представлена интенсивно разгнейсованной основной массой (рис. 1, а), в которой деформированные будинообразные выделения белого измененного плагиоклаза (60-70 %) окаймляются и залечиваются чешуйчатым агрегатом темно- зеленого хлорита (30-40 %) (рис. 1, б). В настоящее время плагиоклаз нацело замещен агрегатом фенгита.

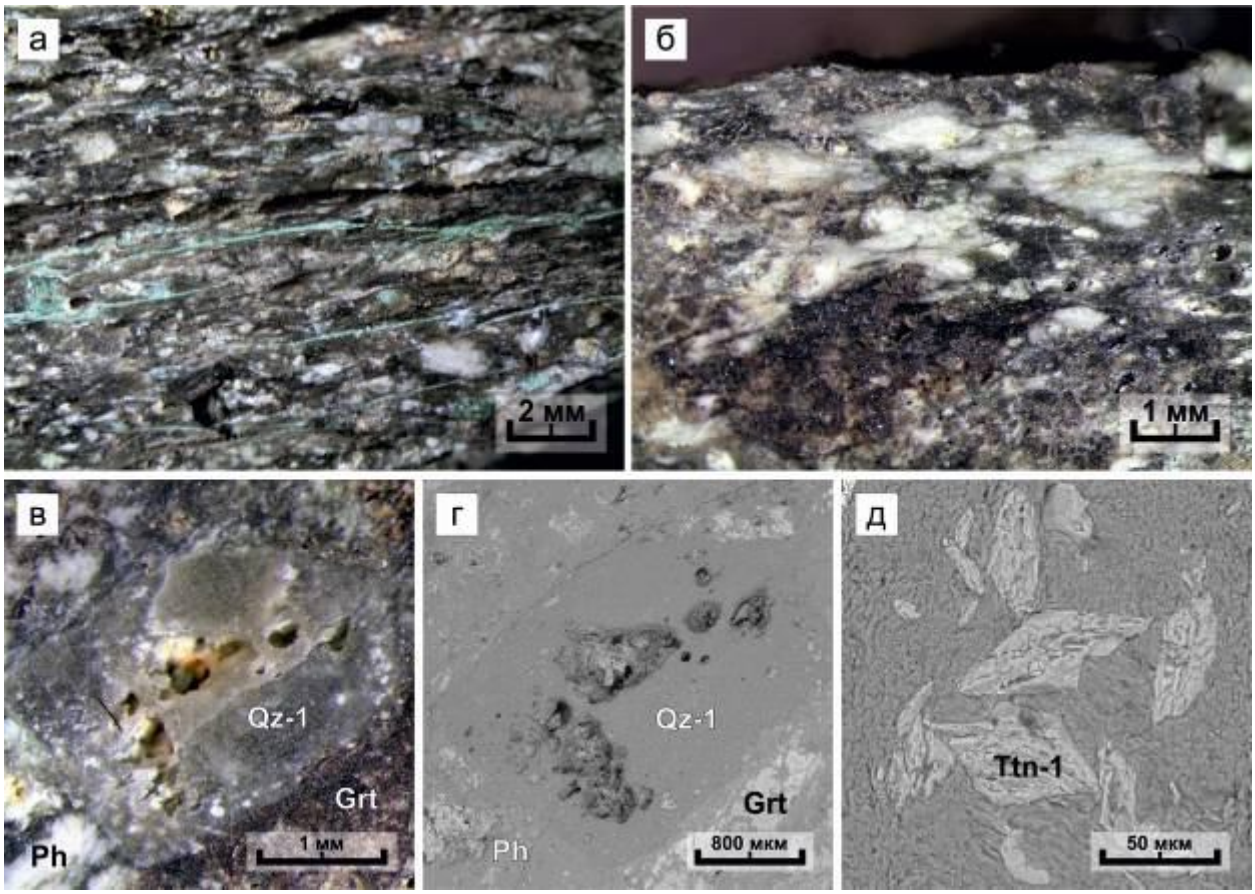


Рис. 1. Общий вид породы (а-б) и детали строения (в-г): а – гнейсовидный апобазит с прожилками медных минералов; б – будинообразные зерна фенгитизированного плаги-

оклаза в хлоритовой массе; в, г – кавернозное зерно кварца-1 (Qz-1); д – кристаллы титанита-1 (Ttn-1).

Отмечаются единичные зерна калиевого полевого шпата, реже – кварца, часто кавернозного (рис. 1, в, г), идиоморфные кристаллы титанита ромбического сечения (рис. 1, д), призматический апатит (см. рис 3, б).

Представляется, что данная минерализация сформировалась по основной лейкократовой породе типа лейкогаббро или плагиоклазового порфирита.

2. Метасоматическая – клинохлор-1 (Fe = 0.82–0.87 ф.е.), гроссуляр-андрадит (Grs_{19-27} Adr_{69-81}), альбит (Ca до 0.02 ф.е.), фенгит, клинохлор-2 (Fe = 0.90–0.91 ф.е.), кварц-2, титанит-2.

Андрадит представлен в виде единичных рассеянных агрегатов кристаллов (рис. 2, а) ромбододекаэдрического габитуса (рис. 2, б), которые могли наследовать облик выделений магматического плагиоклаза. Агрегаты в различной степени замещены (каймы

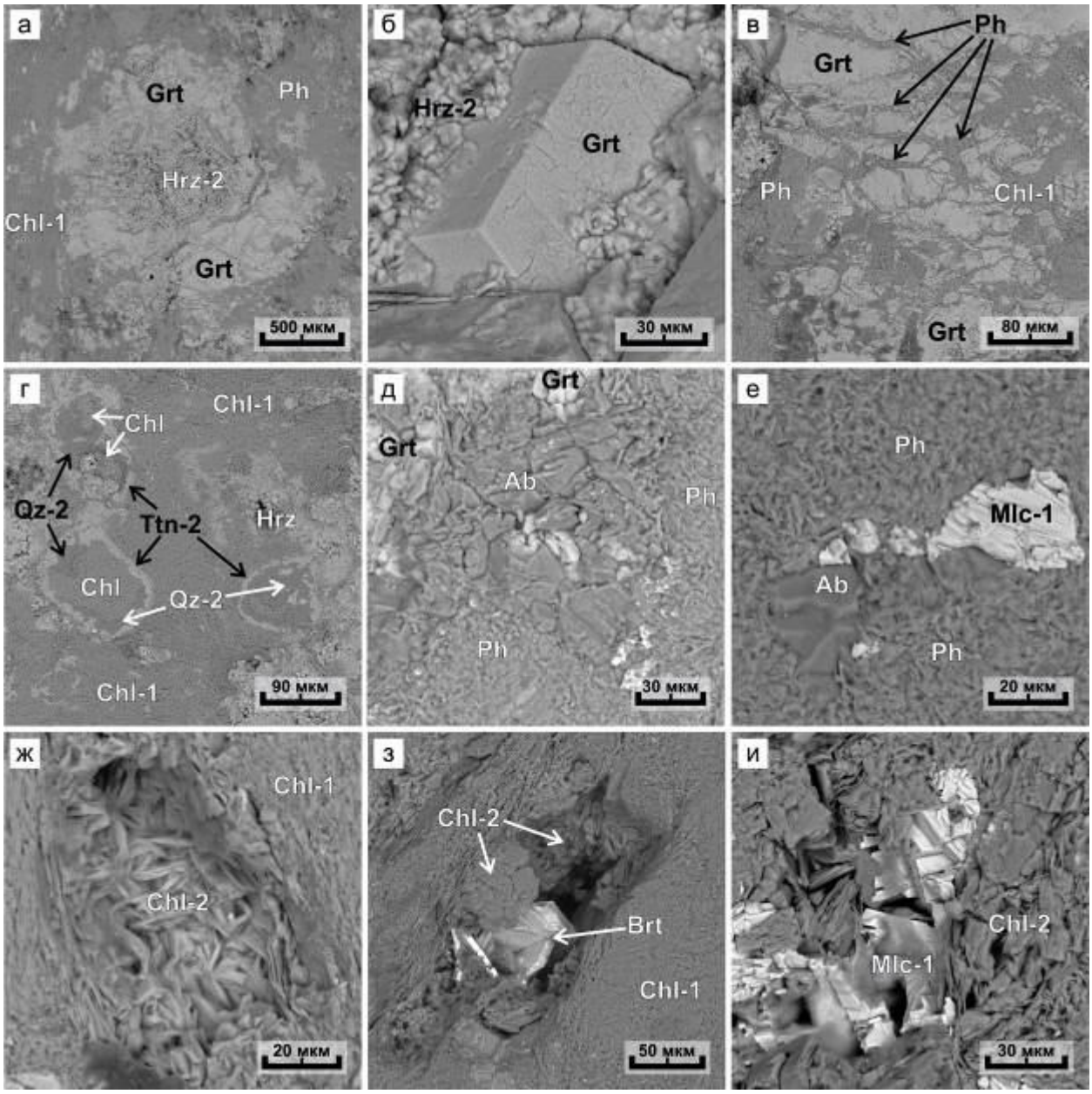


Рис. 2. Метасоматическая ассоциация (BSE): а – реликт гроссуляр-андрадита (Grt) с гнездом хризоколлы-2 (Hrz-2); б – кристалл гроссуляр-андрадита с пленкой хризоколлы-2; в – реликты гроссуляр-андрадита в фенгите (Ph); г – зональные псевдоморфозы титанита-2

(Ttn-2), кварца-2 (Qz-2) и клинохлора (Chl) по пироксену (?); д, е – альбит (Ab) в фенгите; ж – гнездо листоватых кристаллов клинохлора-2 (Chl-2); з, и – то же, с баритом (Brt) и малахитом (Mlc-1) соответственно.

и прожилки замещения) фенгитом (рис. 2, в). Зафиксированы также зональные полиминеральные (клинохлор, кварц-2, титанит-2) псевдоморфозы (рис. 2, г) с прямоугольными очертаниями, вероятно, по пироксену. Альбит встречается в виде кристаллов на стенках каверн, а также в основной фенгитовой массе (рис. 2, д, е). В пустотах отмечены листоватые кристаллы клинохлора-2 (рис. 2, ж), иногда с кристаллами барита (рис. 2, з) или малахита (рис. 2, и).

Постмагматические изменения, начавшиеся с синтектонического гидролиза темноцветных минералов, закончились калиевым метасоматозом лейкократовых минералов, с разложением, перегруппировкой и дальнейшим выносом кальция, что выразилось в образовании полостей выщелачивания, метакристаллов андрадита и альбита, которые впоследствии заместились фенгитом.

Взаимоотношение постмагматических минералов, а именно кристалломорфные обособления фенгита в рассланцованной хлоритовой (клинохлор-1,) массе, позволяет говорить о том, что хлорит формировался первым по темноцветным минералам или основной меланократовой массе, а замещение плагиоклаза слюдой произошло уже после тектонических деформаций.

3. Гипергенная – хризоколла-1 (Cu = 1.04-1.32; Al = 0.22-0.39; Fe = 0.01-0.06 ф.е.), хризоколла-2 (Cu = 0.97-1.34; Al = 0.29-0.37; Fe = 0.06-0.17 ф.е.), хризоколла-3 (Cu = 1.45-1.63; Al = 0.07-0.14; Fe = 0.00-0.01 ф.е.), креднерит, малахит-1,2, барит, F-апатит, монацит-(La), клинохлор-3 (Fe = 0.98–1.05; Mn = 0.05–0.12 ф.е.).

К ранней гипергенной ассоциации отнесены псевдоморфозы голубовато-зеленой хризоколлы-1 по фенгитовым псевдоморфозам по плагиоклазу (рис. 3, а), иногда в совместных агрегатах с малахитом-1 (рис. 3, б-в), ксеноморфным креднеритом (рис. 3, г).

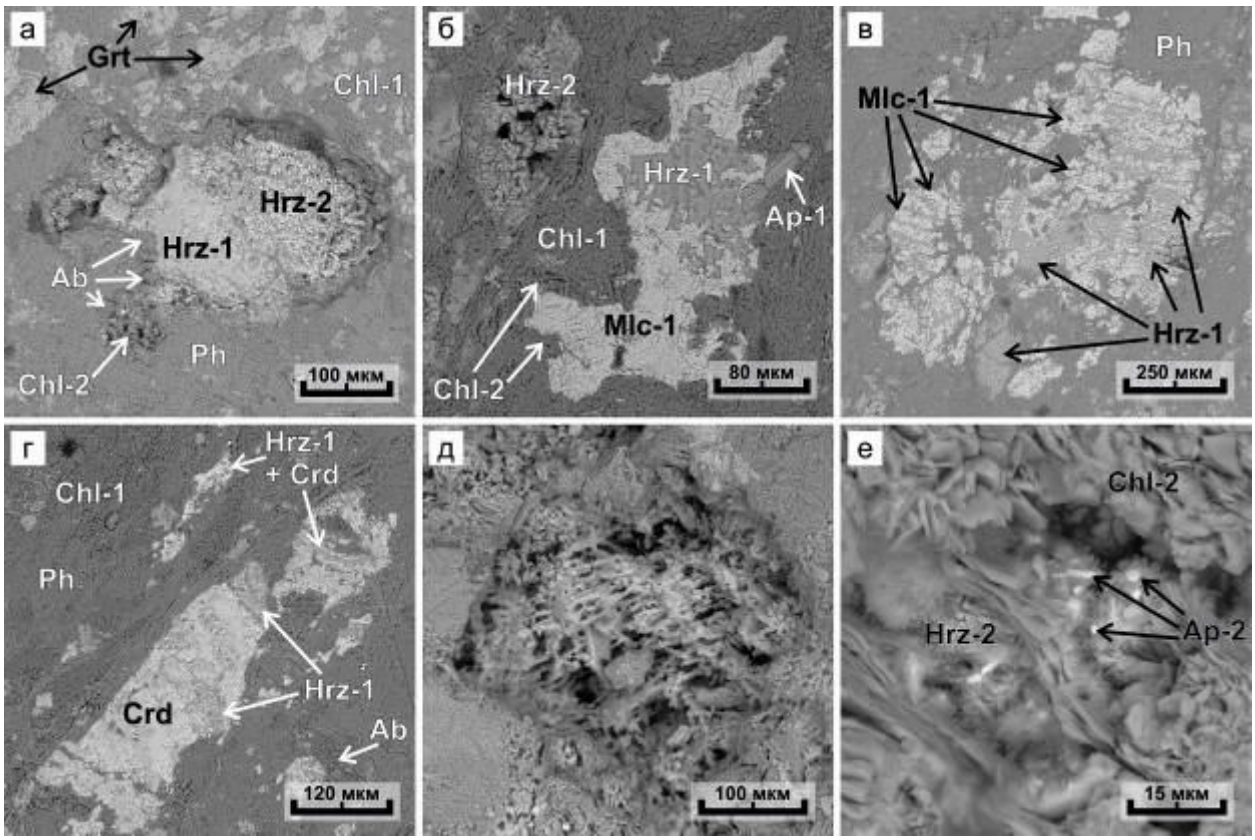


Рис. 3. Ранняя гипергенная ассоциация (BSE): а – псевдоморфоза хризоколлы-1 (Hrz-1) и почковидный агрегат хризоколлы-2; б – совместный агрегат хризоколлы-1 и ма-

лахита-1; в – полосчатая псевдоморфоза хризоколлы-1 и малахита-1; г – срастания хризоколлы-1 с креднеритом (Crd), д – ячеистая структура хризоколлы-2; е – железистая хризоколла-2 с F-апатитом (Ap-2) в гнезде хлорита-2.

Также отмечаются почковидные пленки, иногда формирующие ячеистые агрегаты (рис. 3, д), желтой железистой хризоколлы-2, редко с кристаллами F-апатита (рис. 3, е) или монацита.

К поздней гипергенной ассоциации отнесены прожилки голубой хризоколлы-3, в рассланцованных зальбандах которых отмечены кристаллы коричневого железисто-марганцевого клинохлора-3 (рис. 4, а, б). В открытых полостях хризоколла представлена почковидными корочками (рис. 4, в) и обрастает сферолитовыми агрегатами малахита-2 (рис. 4, г), который также образует и самостоятельные прожилки (рис. 4, д, е).

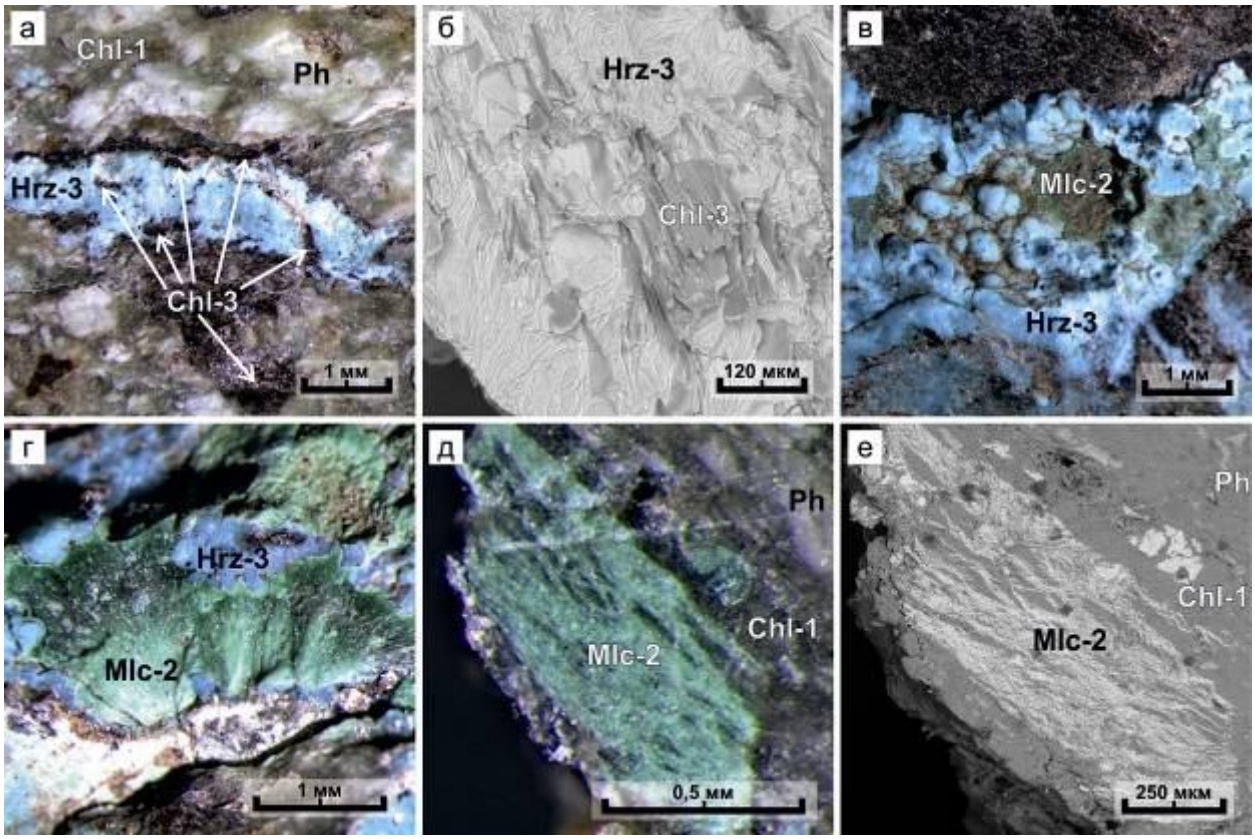


Рис. 4. Поздняя гипергенная ассоциация: а, б – клинохлор-3 (Chl-3) в хризоколле-3 (Hrz-3); в, г – почковидные образования хризоколлы-3 и сферолитовые агрегаты малахита-2 (Mlc-2); д, е – прожилки малахита-2 в хлорите-1

В общих чертах последовательность формирования гипергенной медной минерализации видится следующим образом. Исследованная основная порода сформирована в результате неоднократного тектонического рассланцевания и метасоматоза. Образование наиболее магнезиального хлорита-1 и железо-кальциевого граната позволяет говорить о тектонизации исходной магматической породы в условиях довольно высоких температур сопоставимых с фацией зеленых сланцев. За рассланцеванием последовало разложение лейкократовых минералов в результате выщелачивания кальция и калиевого метасоматоза.

Последнее рассланцевание происходило уже на гипергенной стадии во время формирования хлорит-хризоколловых прожилков. Можно предполагать, что медь-, марганец-, кремний- и фосфорсодержащие коллоиды формировались выше по разрезу в зоне окисления и просачивались на уровень исследованной породы, где медная минерализация (хризоколла, креднерит, малахит) формировалась как в процессе замещения (главным образом

фенгита), так и путем выполнения полостей. Содержание алюминия уменьшается от апофенгитовой хризоколлы к прожилковой. Из всех генераций хлоритов самой железистой и марганцовистой является гипергенный хлорит-3.

Наличие у многих минералов до 2-3 генераций отражает длительную историю формирования породы и неоднократное переотложение вещества.

Электронно-микроскопическое изучение проводилось с помощью сканирующего электронного микроскопа VEGA 3 LMH с системой рентгеновского энергодисперсионного микроанализа Oxford Instruments INCA Energy 250/X-max 20. Авторы признательны аналитикам О.В. Коротченковой и Е.П. Чирковой за проведение анализов и Э.А. Фищенко за предоставленный для изучения образец.

Литература

1. Иванов О.К. Минералогия Сарановского хромитового месторождения, Урал // Минералогический Альманах. Т. 21, вып. 2. М.: «Минералогический Альманах», 2016. 128 с.

2. Силаев В.И., Чайковский И.И., Ракин В.И., Филиппов В.Н. Ванадинит в зоне окисления Сарановского хромитового месторождения. К проблеме минерально-геохимических превращений при гипергенезе // Уральский геологический журнал, 2002. № 5 (29). С. 129-141.

3. Чайковский И.И., Фищенко Э.А. Макгиннессит Сарановского месторождения // Горное эхо: Вестник Горного института № 3-4 (68-69). ГИ УрО РАН. Пермь, 2017. С. 35-38.

ЦИРКОНЫ ИЗ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ВЕРХНЕПРОТЕРОЗОЙСКИХ ПОРОД ПОЛЯРНОГО УРАЛА

Гракова О.В.
ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, ovgrakova@geo.komisc.ru

Пробы для исследования были отобраны нами летом 2017 года из отложений няровейской серии и немуръюганской свиты по ручьям Няршор, Немуръюган и Мраморный. Также нами была изучена коллекция образцов пород няровейской серии по ручьям Няршор, Графитовый, безымянным притокам ручья Ингилоръеган, предоставленная Нейман К.С.

Верхнехарбейская и минисейшорская свиты, входящие в состав няровейской серии, состоят из кварцитов, филлитовидных, углеродистых, кварц-альбит-слюдистых и кварц-альбит-актинолит-слюдистых сланцев. Немурюганская свита верхнего рифея представлена переслаивающимися слюдисто-альбит-кварцевыми, карбонатсодержащими сланцами, углеродсодержащими кварц-карбонатными породами, мраморами, кварцитами и метаэффузивами кислого, среднего и основного состава. С металлогенической точки зрения няровейская серия и немурюганская свита специализированы на благороднометалльное оруденение, характеризуются надкларковыми значениями цинка, свинца, ванадия, фосфора и др. [Душин и др., 2007]. Нами были оценены значения PT–параметров метаморфизма верхнепротерозойских отложений Полярного Урала. Установлено, что метаморфиты няровейской серии образовались в условиях эпидот-мусковит-хлоритовой субфации зеленосланцевой фации [Гракова, 2017].

В углеродсодержащих отложениях няровейской серии и немуръюганской свиты нами было изучено углеродистое вещество, определено содержание благородных металлов и уточнена рудная специализация. Установлены средние значения температур образования углеродного вещества в углеродсодержащих сланцах верхнепротерозойских отложений Полярного Урала. Они составили около 500°С. Углеродное вещество представлено нанокристаллическим графитом, его образование проходило в стабильных условиях. В породах няровейской серии присутствуют Os, Ir, Pd, содержание золота в углеродсодержащих сланцах достигает промышленно значимых концентраций. Выявлена редкоземельная уран-ториевая (монацит, ксенотим, коффинит), сульфидная (пирит, пентландит, ковеллин), сульфатная (барит) и медная минерализации. В сланцах обнаружен редкий минерал коркит. Формирование рудных минералов связано с метаморфическими и поздними окислительными процессами в приповерхностных условиях [Гракова, Уляшева, 2016].

Нами были изучены цирконы из углеродсодержащих метаосадочных отложений верхнехарбейской, минисейшорской и немуръюганской свиты, установлены их типохимические особенности, проведена сравнительная характеристика.

В углеродсодержащих метаосадочных отложениях верхнехарбейской свиты циркон представлен окатанными зернами, слабоокатанными призматическими и короткопризматическими кристаллами, размером 5–25 мкм (рис. 1). В цирконах отмечаются вторичные структуры: разрушенные области и трещины. Присутствуют сростки зерен циркона с ксенотимом. По данным химического анализа циркона видно, что помимо основных компонентов: ZrO_2 (50.19–71.17 мас.%) и SiO_2 (26.96–38.08 мас.%), они содержат следующие элементы примеси: HfO_2 от 1.09 до 2.12 мас.%, присутствуют FeO (0.26–2.51 мас.%), Al_2O_3 (0.46–2.6 мас.%), K_2O (0.17–0.77 мас.%), CaO (0.14–0.3 мас.%) и UO_3 от 0.63 до 1.44 мас.% (таблица, номера анализов 8–20).

В углеродсодержащих метаосадочных породах минисейшорской свиты цирконы обнаружены в виде длиннопризматических кристаллов от слабо до хорошоокатанных и их обломков размером от 10 до 50 мкм (рис. 1). Поверхность цирконов неровная, на ней отмечаются углубления, сколы. Внутреннее строение неоднородное, с «выплавленными»,

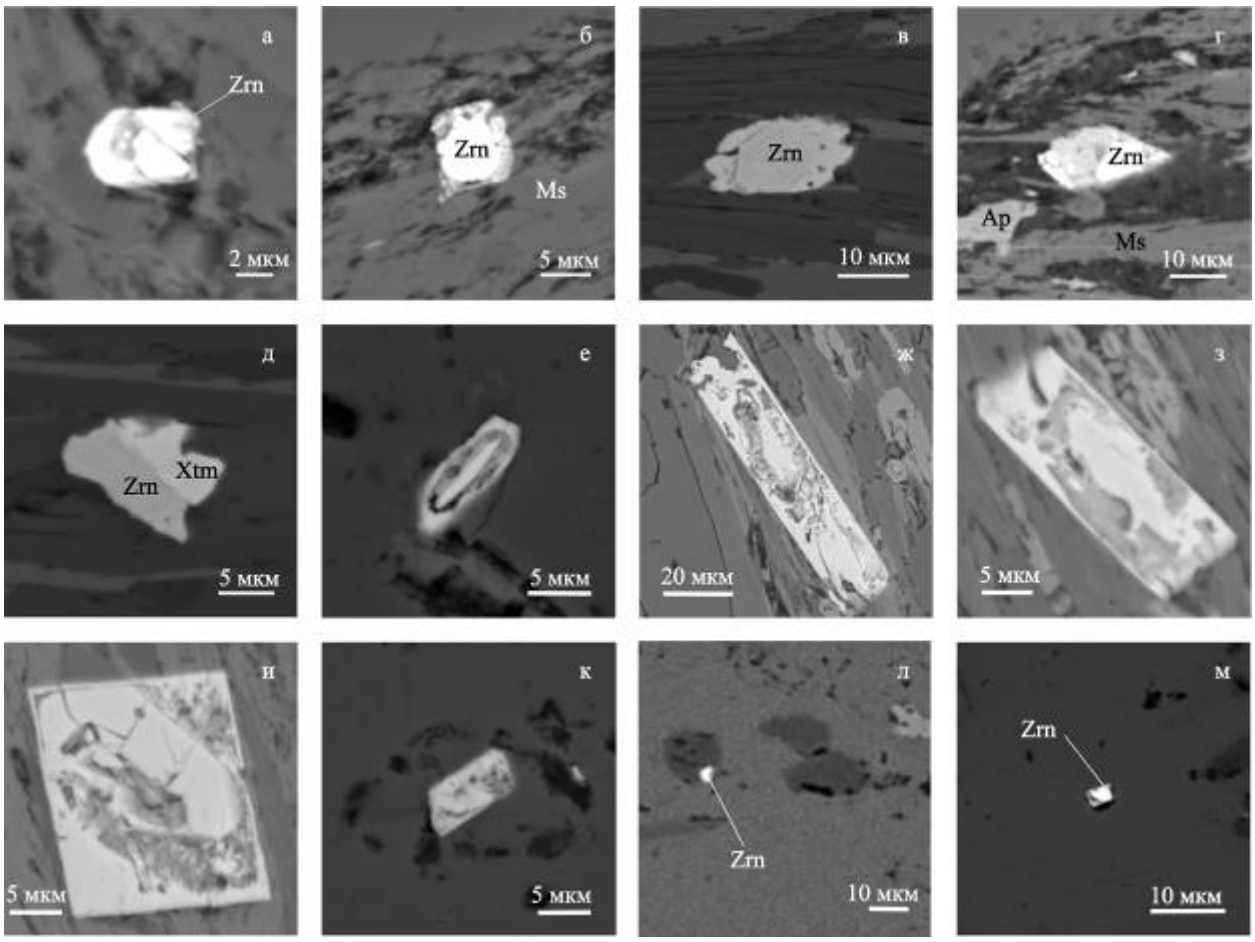


Рис. 1. Цирконы в углеродсодержащих метаосадочных отложениях Полярного Урала: а–д – верхнехарбейская свита, е–к – минисейшорская свита, л, м – немуръюганская свита. Сокращения минералов приняты в соответствии с [Whitney, Evans, 2010].

«изъеденными» структурами, трещинами. Встречаются почти полностью разрушенные цирконы, в виде неоднородной массы. В химическом составе цирконов помимо основных компонентов ZrO_2 (46.77–68.42 мас.%) и SiO_2 (31.17–39.18 мас.%) и элементов примесей HfO_2 от 0.9 до 1.86 мас.%, FeO (0.29–2.19 мас.%), Al_2O_3 (0.64–13.68 мас.%), K_2O (0.21–1.58 мас.%), CaO (0.36–0.5 мас.%), TiO_2 (0.03–1.25 мас.%), Na_2O (0.41–4.47 мас.%), MgO (0.33–0.61 мас.%), появляется UO_3 от 0.13 до 1.96 мас.%, Y_2O_3 (3.73 мас.%), ThO_2 (0.53–0.77 мас.%), Sc_2O_3 (0.35 мас.%) (таблица, номера анализов 41–53).

В углеродсодержащих метаосадочных отложениях немуръюганской свиты циркон отмечен в виде короткопризматических кристаллов от слабо– до хорошоокатанных, размерами 5¬10 мкм (рис. 1). Помимо основных компонентов ZrO_2 (51.22–63.23 мас.%) и SiO_2 (21.56–28.29 мас.%), содержатся следующие элементы примеси: HfO_2 от 0.83 до 1.41 мас.%, FeO (0.29–1.38 мас.%), Al_2O_3 (0.95–0.97 мас.%), CaO (1.91–11.55 мас.%), MgO (4–6.99 мас.%), UO_3 (0.6 –3.45 мас.%) (таблица, номера анализов 57–60).

Проведенные исследования показали сходства и различия типохимических особенностей цирконов углеродсодержащих метаосадочных отложений няровейской серии и немуръюганской свиты Полярного Урала.

Сходство заключается в том, что поверхность цирконов всех углеродсодержащих пород неровная, на ней отмечаются углубления, сколы, трещины. Внутреннее строение неоднородное, с «изъеденными» структурами, трещинами. Для всех цирконов из верхнепротерозойских отложений характерно присутствие HfO_2, FeO, Al_2O_3, CaO, TiO_2 и др. Во всех углеродсодержащих отложениях изучаемых свит в составе циркона отмечается UO_3.

Можно отметить различия в химических составах цирконов углеродсодержащих отложений няровейской серии и немуръюганской свиты. В минисейшорской свите из ня

Таблица. Химические составы циркона углеродсодержащих метаосадочных отложений Полярного Урала, мас.%

Свита	*Верхнехарбейская свита*									
Комп.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO_2	34.98	31.09	27.54	31.32	31.2	33	32.78	28.29	26.96	30.31
ZrO_2	60.58	66.72	55.29	67.39	67.51	64.59	71.17	57.42	50.19	62.25
HfO_2	1.09	1.37	1.55	1.71	1.44	1.78	1.68	1.53	1.5	2.01
FeO	0.81	0.26	1.02	–	–	–	–	0.58	2.51	0.89
Al_2O_3	–	–	1.59	–	–	–	–	0.46	2.6	0.95
CaO	0.14	–	0.23	–	–	–	–	–	0.22	–
K_2O	–	–	0.34	–	–	–	–	0.18	0.77	–
UO_3	1.23	–	0.7	–	–	0.77	–	1.34	1.44	0.76
Сумма	98.83	99.43	88.26	100.43	100.15	100.13	105.63	89.81	86.19	96.87
Свита	*Верхнехарбейская св.*			*Минисейшорская свита*						
Комп.	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
SiO_2	31.37	38.08	34.67	36.48	34.88	39.18	32.8	33.31	34.17	34.11
ZrO_2	64.55	56.82	66.28	60.22	61.06	56.86	67.19	65.11	46.77	63.63
HfO_2	2.12	–	1.38	1.35	1.54	1.3	1.48	1.23	1.77	1.43
FeO	0.92	0.61	0.35	–	0.62	0.54	0.29	1	1.8	1
Al_2O_3	0.97	0.73	0.44	–	–	–	–	0.64	13.68	2.26
CaO	–	–	–	–	–	–	–	0.38	–	–
TiO_2	–	–	–	0.03	0.11	–	0.04	1.25	0.59	0.26
Na_2O	–	–	–	–	–	–	–	–	4.47	0.41
K_2O	–	0.17	–	–	–	–	–	–	1.58	–
Sc_2O_3	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0.35
UO_3	0.63	1.2	–	1.96	0.73	1.11	0.24	–	–	1.01
Сумма	100.56	97.62	103.12	100.4	98.94	98.99	102.04	102.92	104.83	104.46
Свита	*Минисейшорская свита*						*Немурьюганская свита*			
Комп.	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
SiO_2	34.15	32.12	33.97	31.17	32.93	31.36	25.17	21.56	28.04	28.29
ZrO_2	68.42	54.68	65.11	60.88	63.84	52.27	51.22	55.57	63.23	58.16
HfO_2	1.22	1.44	1.83	1.1	1.38	0.9	0.83	–	0.86	1.41
FeO	0.92	2.19	1.73	0.8	1.04	1.08	0.29	1.38	–	–
Al_2O_3	–	6.15	0.93	–	1.55	2.95	–	0.95	–	0.97
CaO	–	0.5	–	–	–	0.36	9.47	11.55	5.66	1.91
TiO_2	0.03	0.43	0.17	0.08	0.01	0.19	–	–	–	–
Na_2O	–	0.42	–	–	–	1.33	–	–	–	–
MgO	–	0.61	–	–	0.33	–	6.99	4	–	–
K_2O	–	0.88	–	–	–	–	–	–	–	–
Y_2O_3	–	–	–	3.73	–	–	–	–	–	–
UO_3	0.87	0.52	0.25	0.11	0.98	0.55	1.1	3.45	–	0.60
ThO_2	–	–	–	0.77	–	0.53	–	–	–	–
Сумма	105.61	99.94	103.99	98.64	102.06	91.52	95.07	98.46	97.79	91.34

ровейской серии в цирконах помимо урана присутствует иттрий, торий и скандий, что может быть связано с различиями в обстановках формирования отложений.

Работа выполнена при поддержке Программы фундаментальных исследований РАН № 18-5-5-19.

Литература

1. Душин В.А., Сердюкова О.П., Малюгин А.А. Государственная геологическая карта Российской Федерации масштаба 1:200000. Издание второе. Серия Полярно-Уральская. Листы Q-42-I, II. Объяснительная записка. СПб.: ВСЕГЕИ, 2007. 340 с.

2. Гракова О. В. Термодинамические условия метаморфизма верхнепротерозойских отложений Полярного Урала // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН, 2017. № 6 (270). С. 13-19.

3. Гракова О. В., Уляшева Н. С. Металлогенические особенности верхнепротерозойских углеродсодержащих сланцев няровейской серии (Полярный Урал) // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН, 2016. № 9 (254). С. 16-21.

4. Whitney D.L., Evans B.W. Abbreviations for names of rock-forming minerals // American Mineralogist, 2010. Vol. 95. № 1, P. 185-187. DOI: 10.2138/am.2010.3371.

ПРИРОДА И ОСОБЕННОСТИ МИНЕРАЛОГИИ АНОМАЛЬНО ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИХ ПРОСЛОЕВ БАЖЕНОВСКОЙ СВИТЫ ЗАПАДНО-СИБИРСКОГО БАССЕЙНА

Деева (Кондрашова) Е.С.[1,2], Шалдыбин М.В.[1]
[1]ОАО «ТомскНИПИнефть»,
[2]НИ Томский Политехнический Университет, г. Томск
DeevaES@tomsknipi.ru

Баженовская свита (БС) в настоящее время рассматривается как перспективный нетрадиционный коллектор в связи с возросшим интересом к исследованию сланцевой нефти.

Стандартный комплекс первичных исследований керна скважин, вскрывающих отложения Западно-Сибирского нефтегазоносного бассейна, и в том числе БС, реализуемый на территории деятельности ОАО «ТомскНИПИнефть», включает в себя этап изучения характера насыщенности керна при ультрафиолетовом освещении для определения прямых признаков наличия углеводородов (УВ). Изучение керна БС в УФ свете для некоторых ее участков выявило наличие единичных тонких прослоев (0.03…1 см) с аномальным ярким (как правило, желтым) свечением (рис. 1). Прослои пород, интенсивно светящихся в УФ свете, могут быть как одиночными, так и в виде нескольких смежных прослоев. Суммарная мощность прослоев в разрезе скважины обычно составляет 2-3 см, но иногда может достигать 5-6 см в виде серий тонких пропластков с разной интенсивностью свечения. Они были найдены во многих скважинах Томской области и ХМАО вскрывших аргиллиты БС (рис. 1).

Первоначально характер и природа свечения связывались либо с нефтенасыщением, либо с возможным присутствием в породах карбонатного материала. Однако по данным проведенного валового рентгенофазового анализа в составе изучаемых образцов содержание карбонатных минералов не превышает примесного содержания (не больше 5%). Для подтверждения причины свечения за счет углеводородов (УВ) было произведено экстрагирование образца. После экстрагирования хлороформом в течении часа свечение осталось и предполагается, что аномальное свечение не связано с присутствием УВ. Кроме того, для выяснения причин свечения был произведен ступенчатый нагрев образца в порошке с последующим фотографированием в дневном и ультрафиолетовом свете. Анализ фотографий показал, что свечение исчезает при нагреве 500-600ºС. Таким образом, можно сделать вывод, что свечение связано с минеральной составляющей породы, т.к. пропадает с началом температурного разложения минеральной части (каолинита и иллит-смектита).

Изучение минерального состава люминесцирующих прослоев методами рентгеновской дифракции позволило сделать вывод о том, что они являются существенно глинистыми по составу (до 60-70%). По минеральному составу их можно разделить на два типа: 1 - обогащенные каолинитом и 2 – прослои, обогащенные смешаннослойными минералами (ССМ) слюдисто-смектитового ряда. Однако на самом деле большая их часть представлены смешанных каолинит-иллитовым составом [Шалдыбин и др, 2018]. Результаты количественного минерального анализа представлены в таблице 1.

Таблица 1. Минеральный состав аномально люминесцирующих прослоев (АЛП).

	Каолинит	И/Т/С ССМ*	Кварц	Альбит	Доломит	Пирит
Тип 1	74.0	12.1	7.2	5.0	0.0	1.8
Тип 2	1.3	89.2	3.4	2.3	1.7	1.5

Примечание: И/Т/С ССМ – иллит-тобелит-смектит смешанослойные минералы.

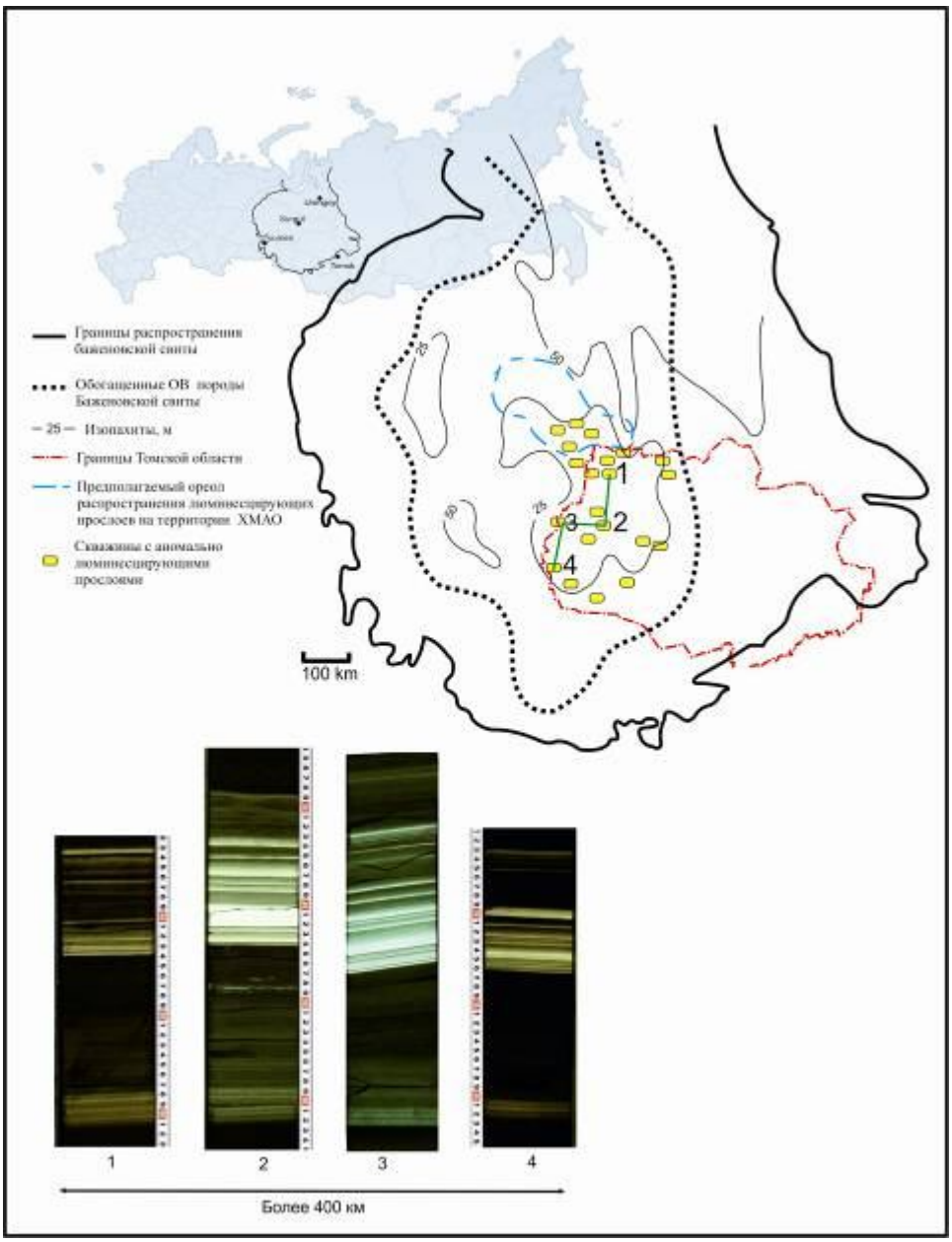


Рис. 1. Схематическая карта расположения скважин, вскрывших аномально люминесцирующие прослои в баженовской свите на территории Томской области и ХМАО и фото прослоев в ультрафиолетовом свете.

Основными глинистыми минералами являются каолинит и смешанослойные глинистые минералы ряда иллит-тобелит-смектит (И/Т/С ССМ). Среди примесных фаз отмечаются кварц, полевые шпаты, карбонатные и сульфидные фазы [Шалдыбин и др, 2018].

Изучение прослоев под оптическим микроскопом показало, что по составу они напоминают вулканические образования: метатуффиты или породы с одновременным накоплением нормально осадочного и вулканического плохо сортированного неокатанного материала. Для обломков «метатуффитов» характерно раскристаллизованное стекло основной массы. Зерна имеют характерную остроугольную форму. Встречаются полисинтетические двойники плагиоклаза. Иногда наблюдается доломитизация обломков. Местами прослои находят повышенное содержание ОВ (рис. 2). Метатуффиты в разрезе отличаются самой светлой окраской пород, а в УФ-свете – наибольшей люминесценцией.

Пиролитический анализ образцов из прослоев, а также выше и ниже их по разрезу выполненный на установке RockEval 6 показал, что содержание общего органического углерода (ТОС) в этих образцах много меньше, нежели в образцах примыкающих битуми-

нозных пород БС (табл. 2). При этом для исследованных образцов резкое уменьшение содержания ТОС в люминесцирующих прослоях практически не отражается на нефтегенерационном качестве ОВ. Значения водородного индекса (HI), имеют чуть меньшие или те же значения, что и в битуминозных породах БС. В тоже время значения кислородного индекса (OI) для ОВ светлых пород существенно выше, а между содержанием ТОС и кислородным индексом прослеживается хорошая корреляция (табл. 2).

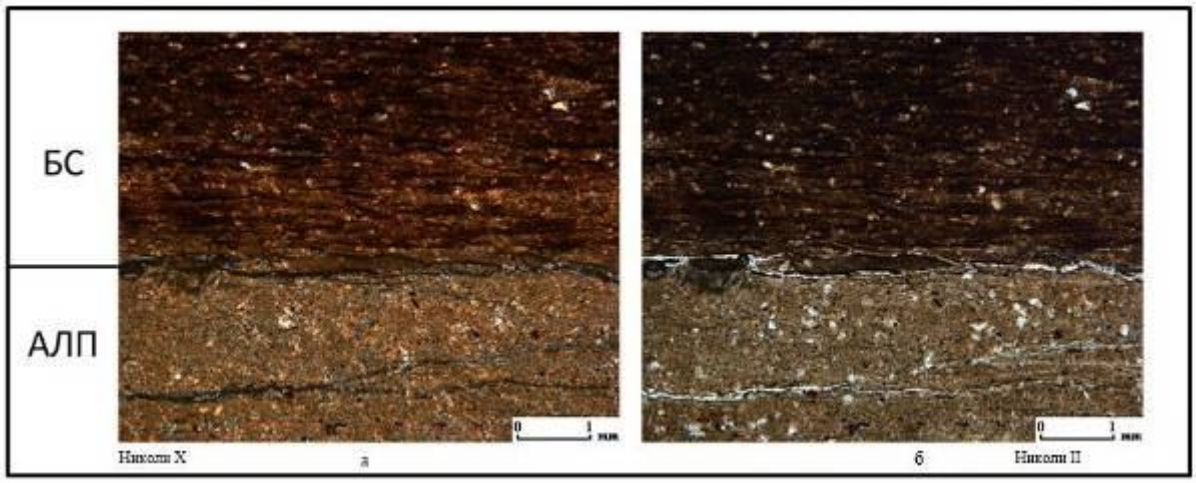


Рис. 2. Контакт типичных пород баженовской свиты (БС) и пород из прослоев с аномальным свечением (АЛП). а - в УФ свете, б – в дневном свете.

Природа образования описываемых прослоев, вероятно, является первично вулканической, о чем свидетельствуют характерные микротекстуры и остатки вулканических стекол (рис. 2). Пеплопады в юрское и последующее время являлись достаточно распространенным явлением в Западной Сибири [Ван, 1973; Панченко, 2015]. Тонкие прослои формируют бентонитовые слои как результат преобразования вулканокластического материала до глинистого. Они, кроме того, напоминают образования тонштейнов в углях – тонких, практически мономинеральных каолинитовых прослоев, также фиксируемых как результат пеплопадов [Spears, 2012; Арбузов, 2012].

Таблица 2. Результаты пиролиза для образцов из АЛП.

№ Обр.	S1, мг/г	S2, мг/г	PI	Tmax, °C	TOC, %	HI, мгУВ/г TOC	OI, мг CO2\г TOC
K-4-A	5.89	110.09	0.05	429	15.54	708	1
K-4-B	**0.46**	**1.07**	**0.30**	**418**	**0.27**	**396**	**0**
K-4-C	6.12	115.17	0.05	428	15.90	724	1
E-7-A	8.00	123.14	0.06	433	16.96	726	0
E-7-B	**0.66**	**1.16**	**0.36**	**412**	**0.52**	**223**	**2**
E-7-C	7.33	137.01	0.05	432	18.60	737	0
V-5- A	3,86	59,05	0.06	431	8,83	669	3
V-5- B	**0,33**	**2,59**	**0.11**	**424**	**0,48**	**540**	**17**
V-5- C	4,56	67,27	0.06	431	9,71	693	3

Примечание: А, В – образцы баженовской свиты, отобранные выше и ниже АЛП соответственно, В – образцы из АЛП.

Таким образом, обнаруженные аномально люминесцирующие прослои на территории Томской области и ХМАО в пределах развития битуминозных аргиллитов БС имеют очень широкое развитие и встречаются практически по всей площади ее распространения, что обуславливает их возможное использование как дополнительных реперов для задач корреляции, палеогеографических реконструкций БС.

Литература

1. Арбузов С. И., Волостнов А.В., Ильенок С.С., Рыбалко В.И. Природа тонштейнов Азейского месторождения Иркутского угольного бассейна // Известия Томского Политехнического университета. 2012. Т. 321, № 1. С. 89-97.
2. Ван А.В. Мезозойско-палеогеновый вулканизм на территории Западно-Сибирской низменности // Доклады АН ССР. 1973. Т. 210, № 5. С. 1156-1159.
3. Панченко И.В., Камзолкин В.А., Латышев А.В., Соболев И.Д. Туфы и туффиты в баженовском горизонте (Западная Сибирь) // Эволюция осадочных процессов в истории Земли: материалы 8-го Всероссийского литологического совещания (Москва, 27-30 октября 2015 г.) Т. II. – М.: Изд-во РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2015.
4. Шалдыбин М.В., Крупская В.В., Глотов А.В., и др. Петрография и минералогия глин аномально люминесцирующих прослоев баженовской свиты Западно-Сибирского осадочного бассейна // Нефтяное хозяйство. 2018. № 2. С. 36-40.
5. Spears D.A. The origin of tonsteins, an overview, and links with seatearths, fireclays and fragmental clay rocks. International Journal of Coal Geology. 2012, Vol. 94. P. 22-31.

ТИПОМОРФИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ АПАТИТА БАДЬЯЮСКОГО ГРАНИТНОГО МАССИВА (ПРИПОЛЯРНЫЙ УРАЛ)

Денисова Ю.В.
Институт геологии КомиНЦ УрО РАН, Россия, Сыктывкар, yulden777@yandex.ru

Одним из наиболее широко распространенных акцессорных минералов магматических пород является апатит, который в гранитах встречается в виде включений в плагиоклазе, кварце, микроклине, биотите, цирконе. Повышенное содержание этого сквозного гидроксилсодержащего минерала особенно характерно для гранитоидов сальнерско- маньхамбовского интрузивного комплекса, в частности, для Бадьюяского массива содержание апатита составляет в среднем 650 г/т [Денисова, 2013].

Бадъяюский гранитный массив берет свое начало в верховьях рек Малая и Большая Бадьяю и далее протягивается на 10 км на юг до реки Селемью (рис. 1). Массив, прорывающий верхнерифейские отложения мороинской свиты, сложен преимущественно массивными лейкократовыми (аляскитовыми) гранитами, изредка отмечаются участки с мелкозернистыми лейкогранитами. Вблизи восточного контакта наблюдаются лейкократовые гранит-порфиры, в южной и восточной частях массива - гранофировые порфиры и равномернозернистые гранофировые породы. Для пород этого массива характерно повсеместное проявление катаклаза, который наиболее интенсивно проявлен у контактов [Денисова, 2016а].

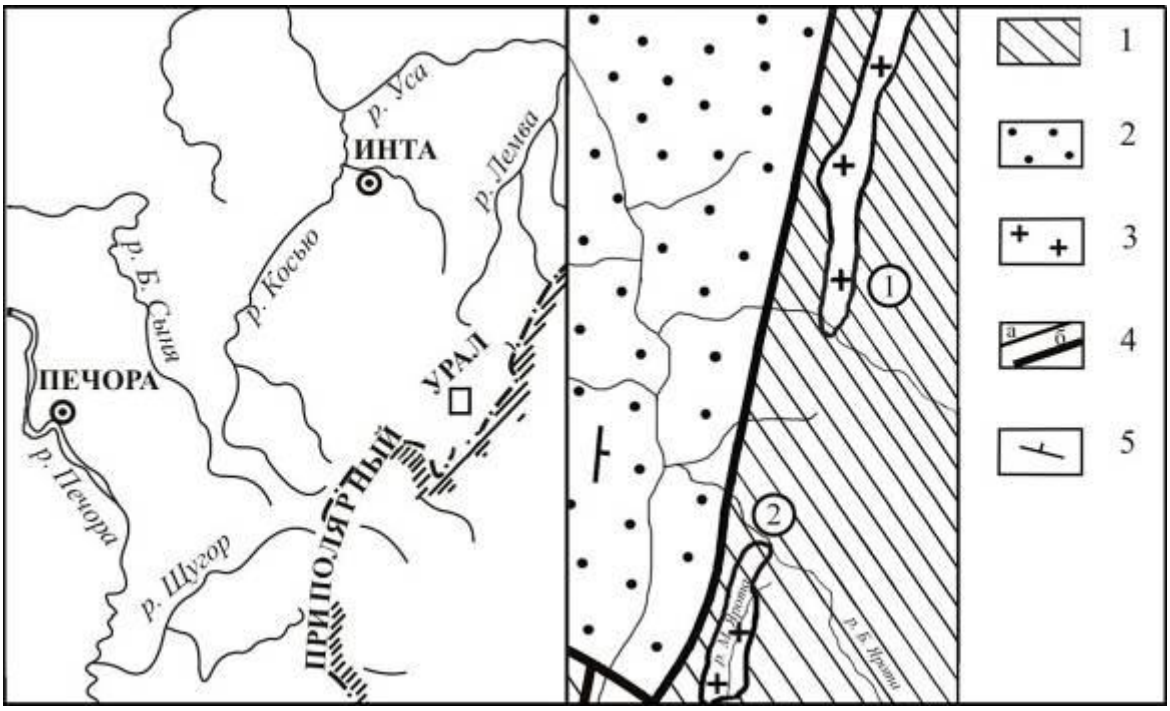


Рис. 1. Бадьяюский гранитный массив.

1 – слюдяно-кварцевые сланцы, порфиры, порфириты, прослои мраморов и кварцитов; 2 – терригенно- карбонатные отложения; 3 – граниты; 4 – риолиты, фельзиты; 5 – геологические границы: а – стратиграфические и магматические, б – тектонические; 6 – элементы залегания плоскостных структур. Массивы (цифры в кружочках): 1 – Бадьяюский; 2 – Яротский.

Апатит из гранитов Бадьяюского массива представлен двумя морфологическими типами. Первый морфотип составляют светло-желтые полупрозрачные удлиненные кристаллы гексагонального призматического габитуса. Размер кристаллов 0.30 – 0.60 мм, коэффициент удлинения 2 - 4. Облик минерала представлен комбинацией призмы (1010) и

пинакоида (0001). Поверхность граней часто трещиноватая со следами естественного травления. Характерными включениями этого типа являются кварц, циркон, мусковит, биотит, пирит. Содержание апатитов I типа в среднем 30 % от общего объема минерала в породе. Второй морфотип образуют желтые матовые удлиненные кристаллы гексагонального дипирамидально-призматического габитуса. Размер кристаллов 0.10 – 0.50 мм, коэффициент удлинения 2 - 4. Облик минерала представлен комбинацией призмы (1010) и дипирамиды (1011). Поверхность граней трещиноватая Характерными включениями этого типа являются кварц, плагиоклаз, циркон. Содержание апатитов II типа в среднем 70 % от общего объема минерала в породе.

Согласно исследованиям М.В. Фишмана и его коллег, между степенью развития граней пинакоида и температурой имеется тесная связь. С понижением температуры среды минералообразования относительный размер граней пинакоида апатита увеличивается и, соответственно, подавляется величина граней дипирамид. Таким образом, можно предположить, что апатит II типа образовался при более высоких температурах, чем апатит I типа. Кроме того, коррозия граней апатита является следствием действия наложенных процессов. Это позволяет утверждать, что апатит первого морфотипа был более подвержен наложенным процессам, и вероятно, является более поздней генерацией минерала. Наличие тех или иных расплавных включений в апатите так же позволяют получить информацию о времени зарождения кристалла. Так, для апатита I типа характерными являются включения пирита, который, согласно выведенной М.В. Фишманом последовательности кристаллизации минералов при образовании гранитоидов Приполярного Урала, выделяется на поздней стадии гранитогенеза. В свою очередь, плагиоклаз, присутствующий в виде включения в апатите II типа, формируется только на ранней стадии, что подтверждает предположение о апатите первого морфологического вида, как о более ранней генерации минерала [Денисова, 2016б; Осовецкий, 2001; Пыстин, Пыстина, 2008; Фишман и др., 1968].

Таким образом, апатит Бадьяюского гранитного массива представлен двумя морфологическими типами. Гексагональный призматический апатит кристаллизовался на поздней стадии формирования массива при более низких температура, чем гексагональный дипирамидально- призматический апатит, выделение которого происходило на ранней стадии гранитогенеза.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований РАН № 18-5-5-19.

Литература

1. Денисова Ю.В. Особенности гранитоидов южной части Народо - Итьинского хребта // Уральская минералогическая школа. Екатеринбург, 2013. № 19. С. 34-38.

2. Денисова Ю.В. Термометрия циркона из гранитоидов Приполярного Урала // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, № 12. 2016а. С. 37 - 44.

3. Денисова Ю.В. Термическая эволюция циркона из гранитоидов Приполярного Урала // Труды Ферсмановской научной сессии, Апатиты, № 13. 2016б. С. 266 - 267.

4. Осовецкий Б.М. Типоморфизм шлиховых минералов. Пермь: Изд- во Перм. ун-та, 2001. 244 с.

5. Пыстин А.М., Пыстина Ю.И. Метаморфизм и гранитообразование в протерозойско- раннепалеозойской истории формирования Приполярноуральского сегмента земной коры // Литосфера, 2008, № 11. С. 25 - 38.

6. Фишман М.В., Юшкин Н.П., Голдин Б.А., Калинин Е.П. Минералогия, типоморфизм и генезис акцессорных минералов изверженных пород севера Урала и Тимана. М.-Л.: Наука, 1968. 252 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЦИРКОНОВ МЕТОДОМ ЛА-ИСП-МС (U-Pb, Lu-Hf, МИКРОЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ)

Зайцева М.В., Вотяков С.Л.
Институт геологии и геохимии им. Ак. ЗаварицкогоУрО РАН, Екатеринбург

В настоящее время метод масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой с лазерной абляцией проб (ЛА-ИСП-МС) применяется для решения различных петрологических задач. До сих пор актуальной является задача совершенствования локальных аналитических методик, в том числе ЛА-ИСП- МС для исследования U-Pb- и Lu-Hf-изотопных систем циркона. В настоящей работе представлены возможности локального (ЛА-ИСП-МС) исследования цирконов в ИГГ УрО РАН.

Оборудование и образцы. Определение U-Pb-возраста цирконов и микроэлементного состава выполнено на квадрупольном масс-спектрометре NexION 300S, изучение Lu-Hf-изотопного состава минерала – на многоколлекторном Neptune Plus с приставкой для лазерной абляции NWR 213. Использованное оборудование размещено в помещении класса чистоты 7 ИСО. Проведена оптимизация работы масс-спектрометров (МС) и приставки для ЛА и процедуры обработки данных. Получения тестовые значения определения U-Pb-возраста и изучения Lu-Hf изотопной системы цирконов с оценкой метрологических характеристик методики на основе использования образцов сравнения циркона Mud Tank, GJ-1, 91500, Plesovice, широко используемых в лабораториях мира для U-Pb-датирования [Black et al., 1978; Jackson et al., 2004; Wiedenbeck et al., 1995; Slama et al., 2008]. В данной работе для обработки U-Pb данных была использована программа GLITTER, корректировка на присутствие нерадиогенного свинца в программе ComPbCorr#3_18 [Andersen, 2008], построение конкордии в программе Excel с встроенным пакетом Isoplot (версия 4.15); для обработки Lu-Hf данных был использован макрос Hf-INATOR для Excel [Giovanardi, 2017]; для обработки данных микроэлементного анализа использована программа GLITTER.

Результаты. В таблице 1 представлены значения возраста, полученные по конкордии, и средневзвешенные значения изотопного отношения $^{176}Hf/^{177}Hf$ для рассматриваемых стандартных образцов циркона MudTank, GJ-1, 91500, Plesovice. На рис. 1 (а, б) приведено сравнение полученных значений концентрации стандартных образцов синтетических стекол NIST SRM 610 и NIST SRM 612 с литературными данными [Norman, 1996]. На рис. 2 приведено сравнение полученных значений концентрации элементов в стандартном образце циркона GJ-1 с литературными данными [Piazolo, 2017].

Таблица 1. Результаты определения U-Pb возраста и изучения Lu-Hf изотопного состава в стандартных образцах циркона. D– диаметр кратера, N – число кратеров

Стандарт	D, мкм	N	Возраст, ±σ, млн.лет	N	$^{176}Hf/^{177}Hf$±2σ
MudTank	25	18	732±12	31	0.282512±0.000007
	50	44	731±2	9	0.282505±0.000008
GJ-1	25	171	600.3±0.8	119	0.282031±0.000005
	50	96	600.5±0.9	23	0.282061±0.000007
91500	25	61	1066±3	17	0.282306±0.000014
	50	48	1065±3	10	0.282307±0.000009
Plesovice	25	70	337.5±0.7	31	0.282474±0.000009
	50	32	336±1	7	0.282488±0.000011

Полученные в рамках разработанной методики значения U-Pb-возраста и Lu-Hf-изотопного состава в образцах сравнения циркона, в целом, согласуются с литературными данными [GeoREM, Black et al., 1978; Jackson et al., 2004, 2008; Wiedenbeck et al., 1995; Slama et al., 2008; Iizuka, 2005; Yuan et al., 2008]. Полученные значения микроэлементного

состава цирконов MudTank, GJ-1, 91500, Plesovice согласуются с литературными данными, представленными в базе данных GeoREM.

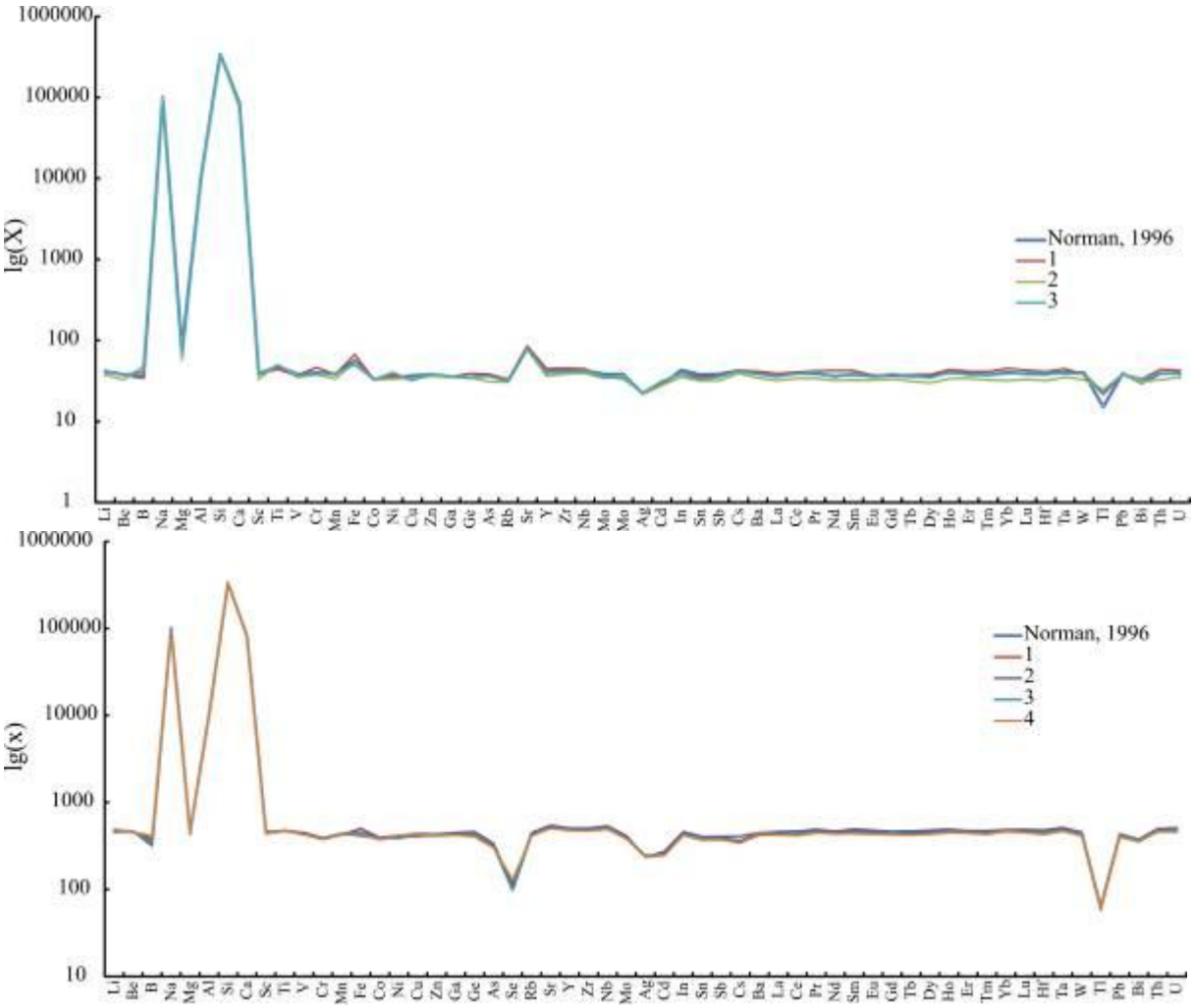


Рис. 1. Сравнение результатов микроэлементного анализа стандартных синтетических стекол NIST SRM 610 (а) и NIST SRM 612 (б) с литературными данными [Norman, 1996]. X – концентрация элемента в ppm. 1-4 – единичные измерения стандартного образца.

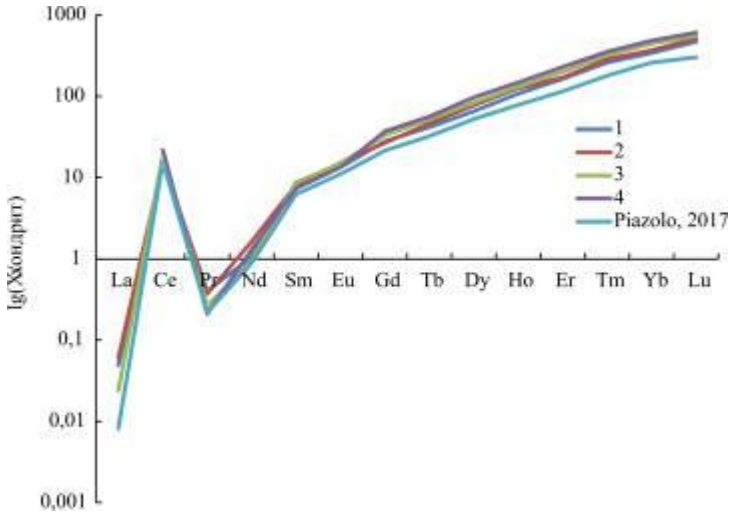


Рис. 2. Сравнение результатов микроэлементного анализа, нормированных к составу хондритового резервуара, стандартного образца циркона GJ-1 с литературными данными [Piazolo, 2017]. X – концентрация элемента в ppm. 1-4 – единичные измерения стандартного образца.

Работа выполнена в ЦКП «Геоаналитик» в рамках темы № 0393-2016-0025 государственного задания ИГГ УрО РАН.

Литература

1. Andersen T. Appendix A3: COMPBCORR – Software for common lead correction of U-Th-Pb analyses that do not report 204Pb // Mineralogical Association of Canada. 2008. Vol. 40. P. 1-18.

2. Black L.P., Gulson B.L. The age of the Mud Tank carbonatite, Strangways Range, Northern Territory // J.Aust. Geol.Geophys. 1978. Vol. 3. P. 227-232.

3. Iizuka T, Hirata T. Improvements of precision and accuracy in in situ Hf isotope microanalysis of zircon using the laser ablation-MC- ICPMS technique // Chemical Geology. 2005. Vol. 220. P. 121 – 137.

4. GeoReM [Электронный ресурс]: http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/ (дата обращения 29.08.2018).

5. Giovanardi T., Lugli F. The Hf-INATOR: A free data reduction spreadsheet for Lu/Hf isotope analysis // Earth Science Informatics. 2017. P. 1-7.

6. Jackson S.E., Norman J.P., William L.G., Belousova E.A. The application of laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry to in situ U-Pb zircon geochronology // Chemical Geology. 2004. Vol. 211. P. 47-69.

7. Slama J., Kosler J., Condor D.J., Crowley J.L., Gerdes A., Hanchar J.M., Horstwood S.A., Morris G.A., Nasdala L., Norberg N., Schaltegger U., Schoene B., Tubrett M.N., Whitehouse M.J. Plesovice zircon — A new natural reference material for U–Pb and Hf isotopic microanalysis // Chemical Geology. 2008. Vol. 249. P. 1-35.

8. Wiedenbeck M., Alle P., Corfu F., Griffin W.L., Meier M., Oberli F., Vonquadt A., Roddick, J.C., Speigel W. Three Natural Zircon Standards for U-Th-Pb, Lu-Hf, Trace-Element and REE Analyses // Geostandards Newsletter. 1995. Vol. 19, № 1. P. 1-23.

9. Yuan H-L, Gao Sh., Dai M-N, Long Ch-L, Günther D., Fontaine G.H., Liu X-M, DiwuCh Simultaneous determinations of U–Pb age, Hf isotopes and trace element compositions of zircon by excimer laser-ablation quadrupole and multiple-collector ICP-MS // Chemical Geology. 2008. Vol. 247. P. 100–118.

10. Norman, M.D., Pearson, N.J., Sharma, A.L. and Griffin, W.L. Quantitative Analysis Of Trace Elements In Geological Materials By Laser Ablation ICP-MS: Instrumental Operating Conditions And Calibration Values Of NIST Glasses // Geostandards Newsletter. 1996. Vol. 20. P. 247-261.

11. Piazolo S., Belousova E., La Fontaine A., Corcoran Ch., Cairney J. M. Trace element homogeneity from micron- to atomic scale: Implication for the suitability of the zircon GJ-1 as a trace element reference material // Chemical Geology. 2018. Vol. 456. P. 10-18.

К ВОПРОСУ О ХИМИЧЕСКОМ ДАТИРОВАНИИ МОНАЦИТА ИЗ ЛЕЙКОГРАНИТОВ Г. СОКОЛИНЫЙ КАМЕНЬ В ВЕРХИСЕТСКОМ МАССИВЕ, СРЕДНИЙ УРАЛ

Зинькова Е.А.[*], Замятин Д.А.[**]
Институт геологии и геохимии им. ак. А.Н. Заварицкого УрО РАН, Екатеринбург
[*]zinkova@yandex.ru, [**]Zamyatin@igg.uran.ru

Среди гранитоидов Верхисетского массива, сложенного, главным образом, тоналитами и гранодиоритами, присутствуют небольшие тела мусковит-гранатовых лейкогранитов, прорывающие умеренно-калиевые гранодиориты северской серии верхнекаменноугольного врозраста (310 ± 2 млн лет, U-Pb- SHRIMP IIe/mc, Гранада, Испания; 315 ± 4 млн лет, U-Pb- SHRIMP II, ВСЕГЕИ [Смирнов и др., 2014]). В западной части Верхисетского массива лейкограниты слагают шток размером 150-200 м в поперечнике (г. Соколиный Камень), в восточной – субширотную дайку мощностью около 50 м (г. Каменная). Возраст этих мусковит-гранатовых лейкогранитов на сегодняшний день остается неопределенным.

В настоящей работе речь пойдет о лейкогранитах г. Соколиный Камень. Они представлены светлыми от средне- до крупнозернистых породами массивной текстуры. Состоят из кварца, калиевого полевого шпата, плагиоклаза, мусковита, граната; акцессорные минералы – апатит, циркон, монацит, ксенотим. По количеству циркон значительно уступает монациту, что согласуется с низким содержанием Zr в породе (26-33 г/т).

Лейкограниты относятся к высоко-калиевой известково-щелочной серии. Для них характерны глубокие Eu минимумы (величина Eu/Eu* от 0.35 до 0.37) и высокие величины Rb/Sr отношения (от 2.3 до 5.1), что говорит о достаточно высокой степени дифференциации гранитного расплава. Более детально их петро-геохимические характеристики приведены в работах [Зинькова и др., 2016; Зинькова и др., 2017а].

Установлено, что U-Pb возраст цирконов из лейкогранитов г. Соколиный Камень 336±5 млн лет ($^{206}Pb/^{238}U$) – 341±8 млн лет ($^{207}Pb/^{235}U$), отвечающий визейскому веку, не соответствует времени кристаллизации породы: цирконы имеют реститогенную природу, они унаследованы лейкогранитами из своего источника [Зинькова и др., 2017б].

Кроме циркона, из минералов–геохронометров лейкограниты г. Соколиный Камень содержат монацит. Поэтому нами была предпринята попытка датирования названных лейкогранитов по монациту (способом химического микрозондового датирования).

Методы исследования.

Зерна монацита исследовались в полированных шлифах на электронно-зондовом микроанализаторе Cameca SX 100 (ЭЗМА); поиск и идентификация монацитов проводились по BSE-изображениям и рентгеноэмиссионным спектрам [Замятин и др., 2016]. Количественный анализ состава минералов включал в себя измерение характеристической интенсивности, выбор положения фона с двух сторон от пика, PAP-коррекцию содержания при анализе в точке, учет наложения линий (Th M_γ на U M_β;Y $L_{\gamma2}$ на Pb M_a;Th M_ζ на Pb M_a; Pr $L_{\beta2}$ и Nd L_β на Eu L_a; Ce L_β на Nd L_a; Ho L_a на Gd L_β; U M_{a2} на Lu M_a), выбор времени измерения интенсивности (на пике и фоне) и оценку погрешности определения элемента. Использовались стандартные образцы: UO_2 (для калибровки U), ThO_2 (Th), PbS (Pb), $BaSO_4$ (S), $LuPO_4$ (P), волластонит (Ca), циркон M1 (Si), алюмосиликатные стекла REE1-REE4 с РЗЭ (Ce, La, Nd, Pr, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu). Пределы обнаружения Th, U и Pb составили 122-149, 186-266 и 92-113 ppm; погрешность определения 0.134–0.424, 0.015–0.043, 0.0085–0.0115 мас. %, соответственно.

Для оценки закрытости U-Th-Pb-системы использован параметр стехиометричности состава β=(Ca+Si)/(Th+U+Pb+S). Отклонение параметра от 1 более, чем на 0.05, указывает на нарушение U-Th-Pb-системы [Suzuki, Kato, 2008]. Расчет химического возраста минералов проводился в рамках двух подходов [Вотяков и др., 2010] с использованием

программы Isoplot [Ludwig, 1999]. В первом возраст вычислялся по единичным определениям содержаний U, Th и Pb в отдельной точке зерна минерала при условии, что содержание нерадиогенного свинца пренебрежимо мало, следуя [Montel et al., 1996]. Во втором – построением ThO_2^*–PbO-изохроны, следуя [Suzuki, Kato, 2008], где Th^* – модифицированное содержание, равное (Th + $U_{экв}$), где $U_{экв}$ – содержание урана, пересчитанное в эквивалентное содержание тория, способное "произвести" то же количество Pb за время жизни минерала при равенстве U/Pb и Th/Pb возрастов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Химический состав и датирование монацитов

Зерна монацита характеризуются заметной неоднородностью по химическому составу (табл. 1, рис. 1.): на BSE-изображениях выделяется более яркая краевая часть зерен, и более темная – центральная, что объясняется, по-видимому, некоторым обогащением (на 1–1.5 мас. %) краевой зоны торием по сравнению с центральной. В целом, монацит характеризуется высоким содержанием ThO_2 (5.76-18.52мас. %) и умеренным – UO_2 (0,09-1,14 мас. %), что указывает на его магматическое происхождение [Bea, 1996]. Диаграмма Th-U [Agnieszka et al., 2017] (рис. 2.) также наглядно иллюстрирует природу этого минерала – составы монацита из лейкогранитов г. Соколиный Камень находятся в поле магматических, что подтверждает корректность их использования для датирования лейкогранитов.

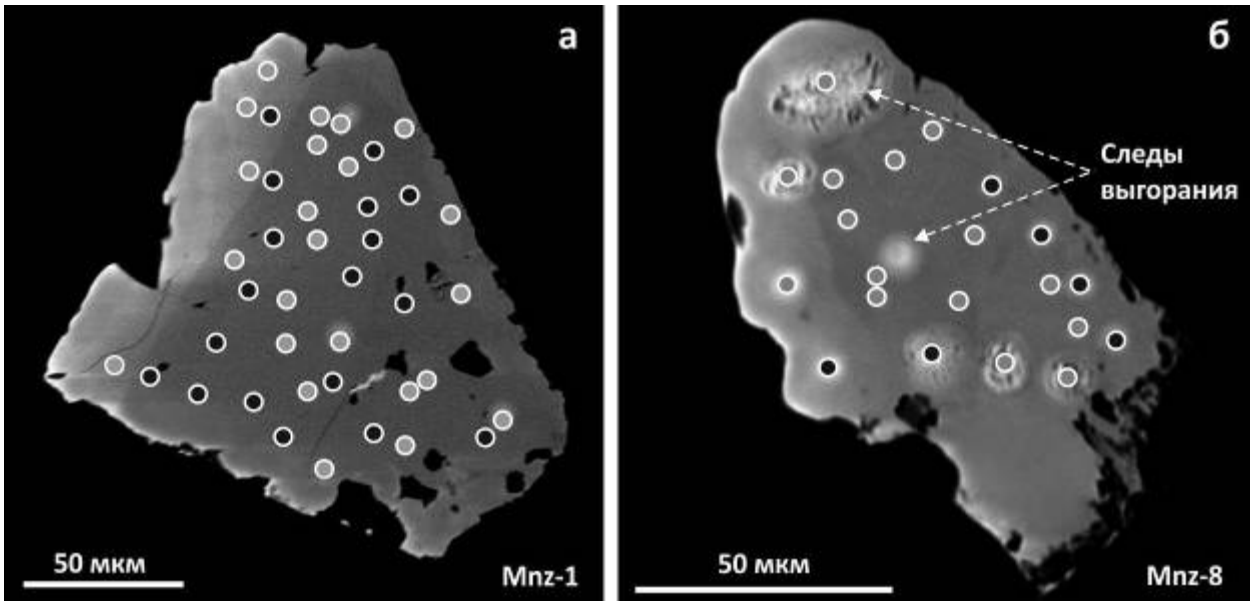


Рис. 1. BSE-изображение зерен монацита: а – Mnz-1; б – Mnz-8. Кружками показаны аналитические точки: черным цветом – параметр стехиометричности $0.95 < \beta < 1.05$, серым цветом – значение параметра $\beta < 0.95$ и $\beta > 1.05$.

Рассчитанный параметр стехиометричности β варьирует в широком диапазоне от 0.84 до 1.16 по всем аналитическим точкам. В интервал $0.95 < \beta < 1.05$ для зерна Mnz-1 попадает 18 из 41 точки, для зерна Mnz-8 – всего 6 из 21, что составляет 44% и 29%, соответственно. Исходя из этого, можно говорить о том, что в обоих зернах монацита U-Th-Pb-систему нельзя считать полностью сохранной [Suzuki, Kato, 2008]. Об этом же говорит анализ всего массива рассчитанных возрастов по единичным измерениям U, Th, Pb, где явно выделяются значения возраста, отклоняющиеся от средневзвешенного на величины, значительно превосходящие их погрешности. Наиболее существенные отклонения наблюдаются в зерне Mnz-8. Аналитические точки со значением параметра $\beta < 0.95$ и $\beta > 1.05$ обнаруживаются как в темной на BSE-изображениях – центральной, так и в яркой – краевой,

зонах зерен. В зернах монацита Mnz-1 и Mnz-8 наблюдаются вариации значений точечного U-Th-Pb- возраста со значением параметра $0.95<\beta<1.05$. Значение возраста для двух зерен монацита составило 288.6±4.4 млн. лет со среднеквадратичным отклонением СКВО=1.02.

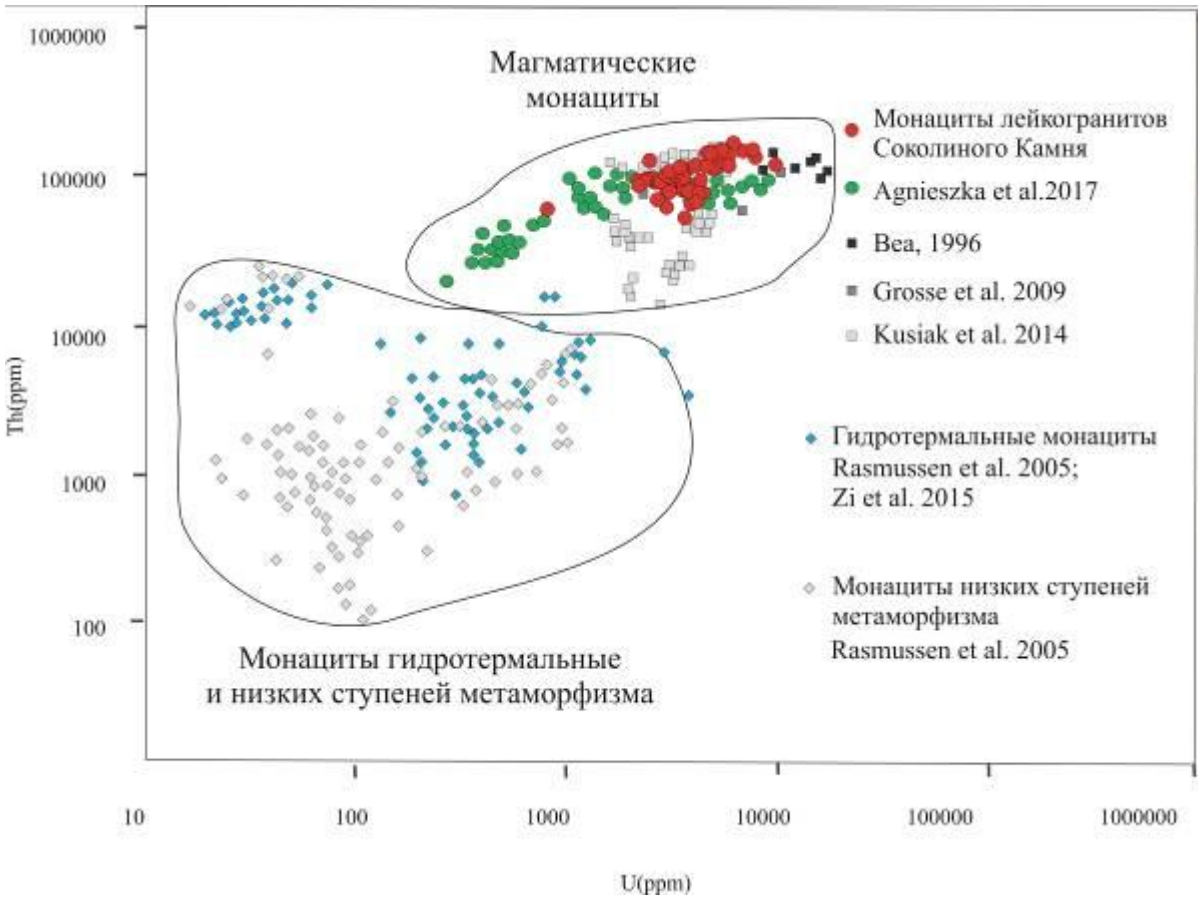


Рис. 2. Диаграмма Th-U [Agnieszka et al., 2017] для монацитов из лейкогранитов Соколиного Камня. Для сравнения приведены составы монацитов различного генезиса, опубликованные в работах [Bea, 1996; Grosse et al., 2009; Kusiak et al., 2014; Zi et al., 2015; Rasmussen et al., 2005].

Зерна монацита достаточно неоднородны по содержанию ThO_2, UO_2 и PbO, что позволяет провести изохронные построения. На ThO_2^*–PbO диаграмме экспериментальные точки со значением $0.95<\beta<1.05$ удовлетворительно (со значением СКВО = 1.07) ложатся на общую для двух зерен монацита линию регрессии, которая пересекает ось ординат ниже начала координат в точке, с отклонением, близким погрешности определения Pb; такое поведение может быть обусловлено потерей радиогенного Pb. Линии регрессии соответствует Th*/Pb возраст с достаточно большой погрешностью 308.3±22.3 млн. лет. В предположении отсутствия нерадиогенного Pb в момент образования и сохранности системы в точках с $0.95<\beta<1.05$ выполнено построение линии регрессии, пересекающей начало координат (в виртуальной точке), и предсказывающей возраст 288.0±4.5 млн. лет. Точки удовлетворительно ложатся на линию регрессии со значением СКВО = 1.16.

Использование аналитических точек со значением $\beta<0.95$ и $\beta>1.05$ при построении ThO_2^*–PbO диаграммы приводит к увеличению расчетного возраста и существенному их рассеянью (СКВО повышается до 7.7), что вновь подтверждает обоснованность использования параметра стехиометричности состава в качестве химического критерия конкордантности [Suzuki, Kato, 2008].

Таблица 1. Усредненный химический состав (мас. %) зерен монацита Mnz-1 и Mnz-8

зерно	Mnz-1				Mnz-8			
зона	край (яркая зона в BSE)		центр (темная зона в BSE)		край (яркая зона в BSE)		центр (темная зона в BSE)	
компоненты	число точек n = 6	вариации значений	число точек n = 35	вариации значений	число точек n = 4	вариации значений	число точек n = 17	вариации значений
SiO_2	1.55	1.39 – 1.66	0.53	0.28 – 2.91	1.18	0.79 – 1.42	1.54	0.73 – 2.01
P_2O_5	28.51	28.22 – 28.66	30.01	26.05 – 30.78	28.67	28.19 – 29.26	28.39	27.94 – 29.80
SO_2	0.06	0.03 – 0.08	0.03	0.02 – 0.08	0.04	0.03 – 0.06	0.06	0.02 – 0.09
CaO	1.17	0.32 – 1.44	1.70	0.62 – 1.98	2.18	1.57 – 2.58	1.94	1.49 – 2.62
Y_2O_3	1.20	1.02 – 1.44	1.37	0.76 – 1.81	2.25	2.07 – 2.66	1.38	0.62 – 3.02
La_2O_3	10.83	10.57 – 11.49	10.42	9.96 – 11.48	9.32	8.28 – 9.78	9.82	7.65 – 11.67
Ce_2O_3	26.53	25.78 – 29.21	27.02	25.95 – 28.56	22.59	21.39 – 23.56	24.31	21.26 – 27.16
Pr_2O_3	2.82	2.62 – 3.00	2.87	2.66 – 3.11	2.34	2.09 – 2.46	2.52	2.13 – 2.84
Nd_2O_3	10.45	10.02 – 11.78	10.98	10.22 – 11.73	8.50	6.94 – 9.79	9.26	8.21 – 10.28
Sm_2O_3	3.36	3.08 – 3.60	2.72	2.14 – 3.27	2.80	2.15 – 3.52	3.07	2.58 – 3.83
Eu_2O_3	0.18	0.12 – 0.26	0.25	0.17 – 0.37	0.15	0.09 – 0.21	0.17	0.11 – 0.25
Gd_2O_3	2.08	1.85 – 2.36	1.61	0.96 – 2.24	1.95	1.13 – 2.67	1.89	1.30 – 2.94
Tb_2O_3	H.o	H.o	0.12	0.11 – 0.13	0.17	0.17 – 0.17	0.17	0.11 – 0.27
Dy_2O_3	0.44	0.36 – 0.54	0.42	0.18 – 0.63	0.56	0.28 – 0.69	0.48	0.20 – 1.06
Ho_2O_3	0.21	0.20 – 0.22	0.31	0.31 – 0.31	H.o	H.o	H.o	H.o
PbO	0.15	0.07 – 0.17	0.13	0.07 – 0.19	0.23	0.18 – 0.27	0.20	0.15 – 0.28
ThO_2	10.64	6.61 – 12.37	9.54	5.76 – 14.13	15.63	13.15 – 18.52	14.10	11.35 – 16.80
UO_2	0.34	0.09 – 0.43	0.36	0.25 – 0.51	0.68	0.47 – 0.91	0.59	0.34 – 1.14
Сумма	100.52	99.97 – 100.85	100.38	99.00 – 100.62	99.25	0.79 – 1.42	99.89	98.48 – 100.62

Примечание. H.o. – содержание элемента ниже предела обнаружения; содержание Er, Tm, Yb, Lu ниже пределов обнаружения во всех аналитических точках.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе приводятся результаты определения возраста монацита магматического генезиса из мусковит-гранатовых лейкогранитов Верхисетского массива методом химического микрозондового датирования. Полученные значения соответствуют раннепермскому (293-281 млн лет) времени, что значимо меньше возраста не только вмещающих их гранодиоритов (310–315 млн лет), но и самых молодых в составе Верхисетского массива гранитов и гранодиоритов (301–308 млн лет [Смирнов и др., 2014]).

Полученные результаты не противоречат имеющимся данным, определяющим нижний предел времени формирования лейкогранитов, но отсутствие геологических и геохронологических ограничений верхнего возрастного предела не позволяют надежно оценить время их кристаллизации, что определяет необходимость их датирования при помощи других независимых изотопных систем.

Работа выполнена в рамках тем № 0393-2016-0020 и 0393-2016-0025 государственного задания ИГГ УрО РАН, и при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований УрО РАН (проект № 18-5-5-54); аналитические данные получены в Центре коллективного пользования УрО РАН "Геоаналитик".

Литература

1. Вотяков С.Л., Хиллер В.В., Щапова Ю.В., Поротников А.В. Химическое электронно-зондовое датирование минералов-концентраторов радиоактивных элементов: методические аспекты. // Литосфера. 2010. Т. 43, № 4. С. 94–115.

2. Замятин Д.А., Вотяков С.Л., Ферштатер Г.Б., Замятина М.Д. Химическое датирование и рамановская спектроскопия монацита из гранитов Адуйского Массива (Средний Урал). // Ежегодник-2015. Тр. ИГГ УрО РАН. Вып. 163. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2017. С. 200-209.

3. Зинькова Е.А., Монтеро П., Беа Ф. U-Pb возраст циркона из лейкогранита Соколиного Камня, Верхисетский массив (Средний Урал) // Сборник материалов Третьей Всероссийской конференции Геологические процессы в обстановках субдукции, коллизии и скольжения литосферных плит. Владивосток: Дальнаука, 2016. С. 173-175.

4. Зинькова Е.А., Монтеро П., Беа Ф. Изотопный состав Sr, Nd и U-Pb возраст циркона в лейкогранитах Соколиного Камня Верхисетского массива, Средний Урал // Сборник научных чтений памяти П.Н. Чирвинского. Вып. 20. Пермь. 2017а. С. 127-132.

5. Зинькова Е.А., Монтеро П., Беа Ф. К вопросу об U-Pb возрасте цирконов из лейкогранитов Соколиного Камня Верхисетского массива (Средний Урал) // Ежегодник-2016. Тр. ИГГ УрО РАН. Вып. 164. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2017б. С. 264-268.

6. Смирнов В.Н., Иванов К.С., Ларионов А.Н. Возраст и геодинамические условия формирования гранитоидов Верхисетского батолита, восточный склон Среднего Урала (по результатам U-Pb SIMS-датирования цирконов) // Стратиграфия. Геологическая корреляция. (2014). Т. 22. № 6. С. 26–44

7. Piechocka A.M., Gregory C.J., Zi J.-W., Sheppard S., Wingate M.T.D., Rasmussen B. Monazite trumps zircon: applying SHRIMP U–Pb geochronology to systematically evaluate emplacement ages of leucocratic, low-temperature granites in a complex Precambrian orogen. // Contrib. Mineral. Petrol. 2017. P. 172-63.

8. Bea F. Residence of REE, Y, Th and U in granites and crustal protoliths; implications for the chemistry of crustal melts. // J. Petrol. 1996. Vol. 37. №. 3. P. 521–552.

9. Grosse P., Sőllner F., Báez M.A., Toselli A.J, Rossi J.N, de la Rosa J.D. Lower Carboniferous post-orogenic granites in central-eastern Sierra de Velasco, Sierras Pampeanas, Argentina: U-Pb monazite geochronology, geochemistry and Sr–Nd isotopes. // Int. J. Earth Sci. 2009. Vol. 98. P. 1001–1025.

10. Kusiak M.A, Williams I.S., Dunkley D.J., Konečny P., Słaby E., Martin H. Monazite to the rescue: U-Th–Pb dating of the intrusive history of the composite Karkonosze pluton, Bohemian Massif. // Chem. Geol. 2014. Vol. 364. P. 76–92.

11. Ludwig K.R. Users manual for ISOPLOT/EX, version 2. A geochronological toolkit for Microsoft Excel // Berkeley Geochronology Center: Spec. Pub. №. 1a. 1999. 120 p.

12. Montel J.-M., Foret S., Veschambre M., Nicollet Ch., Provost A. Electron microprobe dating of monazite // Chem. Geol. 1996. V. 131. P. 37–53.

13. Rasmussen B., Fletcher I.R., Sheppard S. Isotopic dating of the migration of a low-grade metamorphic front during orogenesis. // Geology. 2005. Vol. 33. P. 773–776.

14. Suzuki K., Kato T. CHIME dating of monazite, xenotime, zircon and polycrase: Protocol, pitfalls and chemical criterion of possibly discordant age data // Gondwana Research. 2008. Vol. 14. P. 569–586.

15. Zi J.-W. et al. In situ U-Pb geochronology of xenotime and monazite from the Abra polymetallic deposit in the Capricorn Orogen, Australia: dating hydrothermal mineralization and fluid flow in a long-lived crustal structure. // Precambr. Res. Vol. 260. P. 91–112.

НЕВОЗМОЖНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ БИНАРНЫХ ДИАГРАММ ПЛАВЛЕНИЯ-КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В ГЕОЛОГИЧЕСКОЙ ПЕТРОЛОГИИ

Иванов О.К.
Институт геологии и геохимии им. ак. А.Н. Заварицкого УрО РАН, Екатеринбург

Экспериментальные диаграммы плавления-кристаллизации бинарных и более сложных систем, соответствующих составу природных минералов и расплавных (магматических) пород, лежит в основе физико-химической и теоретический петрологии и активно используются для объяснения условий кристаллизации расплавных пород [Боуэн, 1934; Оллинг, 1941; Барт, 1956; Тернер, Ферхуген, 1961 и др.]. Манифестом этого направления было заявление Т. Барта в «**THEORETICAL PETROLOGY**» [1952, русское издание 1956г, с. 10.]: «***В настоящее время экспериментальный синтез минералов и пород и определение их термодинамических констант превращают петрологию в физическую химию земной коры***». Эта идея преобладала в прошлом столетии.

Между тем анализ диаграмм плавления-кристаллизации, их геологическая интерпретация, а также новые данные по минералогической петрологии показали ошибочность такого подхода. Сторонники новой парадигмы петрологии – неравновесной петрологии расплавных пород привели доводы, что большая часть экспериментальных диаграмм получены в условиях резко неравновесной кристаллизации [Иванов, 2018]. Это ограничивает возможность их применения только к породам, кристаллизовавшихся в таких же условиях, в каких проводились эксперименты.

Широкое использование экспериментаторами и «теоретиками» петрологии терминов «**теоретическая петрология**» и «**физико-химическая петрология**», вынуждает полевых петрологов, занимающихся полевой и аналитической петрологией, назвать свое направление «**эмпирическая геологическая петрология**». Под эмпирической геологической петрологией надо понимать петрологию, основанную не на лабораторных пробирочных экспериментах, теоретических рассуждениях с формальным использованием термодинамики или физической химии, а на изучении природных магматических (расплавных) объектов методами геологического картирования, петрографического, минералогического и петрохимического изучения, с критическим использованием данных экспериментальной петрографии, экспериментальной минералогии и физической химии.

История вопроса

Исторически, Бакхиус-Роозебоом, опираясь на правило Гиббса, систематизировал типы диаграмм состояния линий плавления-кристаллизации двухкомпонентных систем [Bachius-Roozeboom, 1890, 1889], которые строились путем измерения температуры плавления бинарного соединения и температуры его кристаллизации. Соединяя точки плавления соединения получали линию плавления или «**ликвидус**» (по латыни жидкий), а соединяя точки кристаллизации этого же соединения получали линию кристаллизации или «**солидус**» (по латыни - твердый).

Дэй и Аллен [Day, Allen, 1905], а затем Боуэн [Bowen, 1913] применили этот метод к плагиоклазам. Ими была построена «**равновесная диаграмма двойной системы с полной серией твердых растворов плагиоклазов**» с конечными членами анортитом и альбитом. Этот метод плавления-кристаллизации соединений стал основой для развития экспериментальной петрографии и петрологии, а полученные результаты использовались для интерпретации кристаллизации магматических (расплавных) пород. В результате, основатель физико-химической петрологии Н.Л. Боуэн (1934], сформулировал ряд правил кристаллизации, получивших широкое распространение в магматической петрологии, из которых важнейшие: равновесная кристаллизация, реакционный принцип, фракционная кристаллизация минералов ортомагматических пород и гравитационная отсадка минера-

лов, которые он использовал для объяснения «эволюции изверженных пород». Часть этих результатов была критически рассмотрена ранее [Иванов, 2000].

Мы остановимся на следующих вопросах:

1) Действительно ли диаграммы получены в условиях равновесной кристаллизации?

2) Чем петрологически являются линии солидус и ликвидус?

3) Чем является область, ограниченная линиями солидус и ликвидус?

4) Какова возможность применимости диаграмм в геологической петрологии?

Поскольку наиболее изученной и важной для геологической петрологии является диаграмма кристаллизации бинарной системы альбит-анортит, остановимся на её анализе.

Равновесна ли диаграмма плавления-кристаллизации плагиоклазов?

Диаграмма плавления-кристаллизации плагиоклазов была частично получена Алленом, Дэем [Allen, Day, 1905] и докончена Боуэном [Bowen, 1913] путем плавления соединений отвечающих по составу альбиту, анортиту и соединениям промежуточного состава (рис. 1).

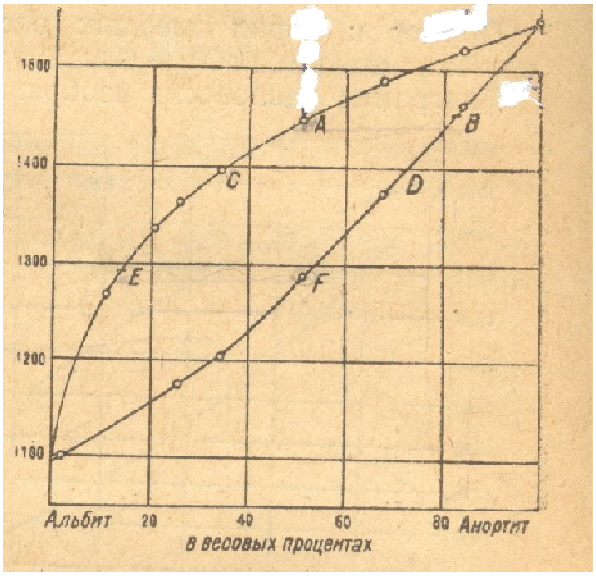


Рис. 1. Диаграмма плавления – кристаллизации плагиоклазов. Линия ликвидус вверху, линия солидус внизу [Боуэн, 1934].

Для каждого соединения определялась температура плавления и кристаллизации. Было использовано восемь составов плагиоклазов. Линии плавления (ликвидус) и линии кристаллизации (солидус) и образовали асимметричную линзовидную фигуру.

Боуэн (1934) считал полученную диаграмму равновесной, но не привел никаких доказательств того, что это равновесный процесс. Его представления были поддержаны многими известными петрологами [Оллинг, 1941; Барт, 1956; Тернер, Ферхуген, 1961; Эволюция…, 1983 и др.]. Широкое распространение получили такие высоконаучные, но бессмысленные термины как «субсолидусные условия кристаллизации», «ликвидусное равновесие», «ликвидусные поверхности» и т.д.

Наименование диаграмм «диаграммами равновесия» продержалась до работ 80х годов, когда их совершенно правильно стали называть «*кривые плавления и кристаллизации составов серии…*» и т.д. [Хэтч и др., 1975, с. 25]. Однако такое латентное, то есть без четкой обоснованной критики, изменение взглядов на природу экспериментальных диаграмм бинарных систем не оказало видимого влияния ни на работников в области экспериментальной петрографии и их интерпретаторов, и уж тем более на теоретических петро-

логов, использующих эти диаграммы. Однако до Боуэна и после него многие петрологи отмечали признаки неравновесной кристаллизации минералов в вулканических породах и при экспериментах [Иддингс, Эйтель, Куно, 1950; Николаев, 1955; Рашин, 1965]. Нами показано, что высокая скорость охлаждения и кристаллизации в экспериментах Боуэна, зональность плагиоклазов и резкое отклонение фигуративных точек, отражающих составы плагиоклазов, от линии равных отношений ведущих катионов плагиоклазов и материнской породы, свидетельствуют о неравновесных условиях кристаллизации [Иванов, 1978, 1986, 1988, 2006, 2009, 2017].

Что **петрологически обозначают линии солидус и ликвидус**?

Диаграмма Боуэна для плагиоклазов отражает чисто физические условия кристаллизации и плавления, то есть температуру плавления и температуру кристаллизации соединений, отвечающих по составу плагиоклазам. Для выяснения ее петрологического смысла используем диаграмму состав плагиоклаза – кальциевость породы, то есть отношение Ca/Ca+Na+K x 100% [Иванов, 1982, 1983, 1986]. На эту диаграмму вынесены составы плагиоклазов, изученные Боуэном, а также плагиоклазы из реальных расплавных пород разного состава, кристаллизовавшиеся в резко неравновесных (вулканиты) и близравновесных (плутониты) условиях (рис. 2).

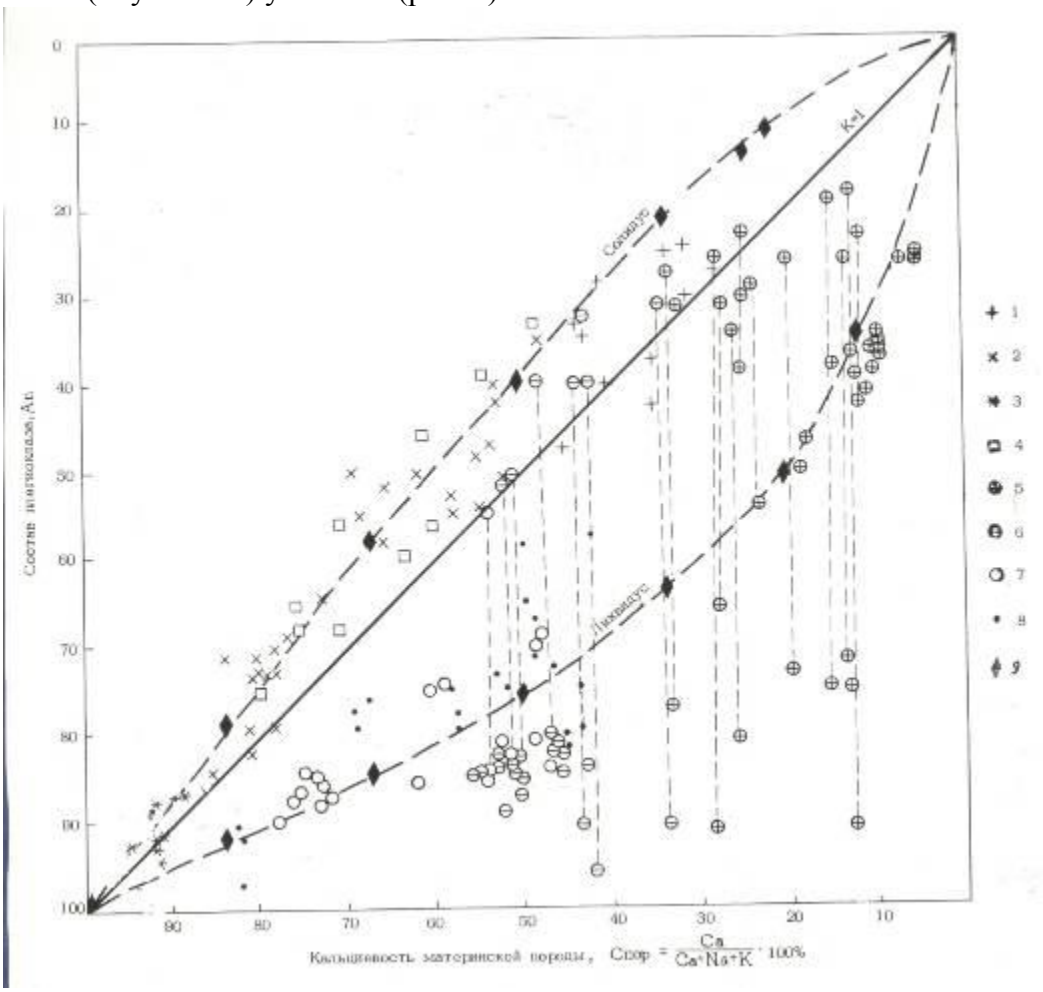


Рис.2. Диаграмма зависимости состава плагиоклаза от кальциевости материнской породы.

Условные обозначения: плагиоклазы из: 1 – гранитоидов, 2 – габброидов, 3 - ультрамафитов, 4 – габброидов Скергаарда, 5 – липаритов и дацитов, 6 – андезитов и андезидацитов, 7 – базальтов, 8 – шлаков, 9 – данные экспериментов Дэя, Аллена и Боуэна. Полужирные штриховые линии – линии солидуса (верхняя) и ликвидуса (нижняя). Из работы [Иванов, 1986].

Оказалось, что фигуративные точки плагиоклазов из природных расплавных пород расположились в виде областей, между линиями плавления (ликвидуса) и кристаллизации (солидуса), на линии равных отношений кальциевости плагиоклаза и материнской породы и за их пределами. При этом близ линии плавления (ликвидус) располагаются фигуративные точки, отвечающие составам из ядер кристаллов плагиоклазов из вулканитов. Следовательно, линия плавления (ликвидус) есть не линия плавления, а **область начала кристаллизации плагиоклазов из вулканитов**! При этом часть таких плагиоклазов располагается близ линии ликвидус, часть выше или ниже её. В то же время фигуративные точки, отвечающие составам плагиоклазов вулканитов из промежуточных зон кристаллов, располагаются по вертикали ближе к линии равных отношений катионов плагиокалаза и материнской породы. А фигуративные точки, отражающие составы внешних зон кристаллов плагиоклазов, располагаются на или близ линии равных отношений кальциевости плагиоклаза и материнской породы, отражая условия близравновесной кристаллизации. Таким образом, область ниже линии равных отношений катионов плагиклазов и материнской породы следует называть не линией плавления (ликвидус), а **областью неравновесной кристаллизации плагиоклазов из вулканитов.**

К линии, точнее области кристаллизации (солидуса), тяготеют незональные или слабо зональные плагиоклазы из плутонитов, то есть большей частью пород, кристаллизовавшися в близравновесных условиях. Эту область на линии равных соотношений катионов плагиоклазов и материнской породы и выше её следует называть **область близравновесной кристаллизации плагиоклазов из плутонитов (рис. 3).**

Следовательно, экспериментальные линии солидус и ликвидус – частные линии отражающие только опыты по плавлению плагиоклазов в конкретных экспериментальных условиях – в тиглях определенного размера и с данной скоростью кристаллизации. В тиглях других размеров и с другой скоростью охлаждения, будут другие линии солидуса и ликвидуса. К реальным расплавным породам они не имеют отношения.

Чему отвечает фигура, образованная линиями ликвидус и солидус?

Оллинг (1941, с.23), выражая мнение Боуэна, считал, что: «*Площадь между солидусом и ликвидусом изображает определенный ряд составов и температур, который характеризуется тем, что здесь существуют обе фазы – как твердые кристаллы, так и жидкий расплав.* ***Это соответствует полному равновесию***» (выделено нами. О.И.).

Сопоставление фигур плавления-кристаллизации бинарных систем с разной вязкостью, а именно, плагиоклазов, оливинов и соединений системы Au-Ag показало, что от плагиоклазов к системе Au-Ag расстояние между линиями солидус и ликвидус резко уменьшается и они все больше сближаются. Это явление обусловлено вязкостью расплавов этих соединений. Чем ниже вязкость расплавов, тем меньше расстояние между линиями плавления и кристаллизации. Резкая ассимметричность кривой плавления (ликвидуса) плагиоклазов в области риолитов, обусловлена существенно более высокой вязкостью этих расплавов по сравнению с вязкостью расплавов базальтов.

Вязкость определяет диффузию структурных элементов расплава, медленную в вязких расплавах и повышенную в менее вязких. В экспериментах при низкой вязкости расплава линии плавления (ликвидус) и линии кристаллизации (солидус) и сольются в области линий равного соотношения ведущих катионов минерала и материнской породы. В общем, фигура, образованная линиями плавления (ликвидуса) и линией кристаллизации (солидуса), идентична кривым гистерезиса, и обусловлена запаздыванием процесса кристаллизации, вследствие вязкости или влияния скорости охлаждения.

Область применения диаграмм плавкости- кристаллизации

Сопоставление диаграммы плавления-кристаллизации Боуэна и диаграммы каль-

циевость плагиоклазов - кальциевость материнской породы показывает, что линии плавления (ликвидус) и кристаллизации (солидус) являются частным случаем кристаллизации соединений в конкретных условиях и имеют мало отношения к природным плагиоклазам. Использовать диаграмму Боуэна для конкретных пород нельзя. Но можно использовать серию опытов с тиглями разного размера и с разной скоростью кристаллизации с целью получения эталонных кривых, для градуировки и оценки скорости кристаллизации расплавов при оценке условий кристаллизации природных пород.

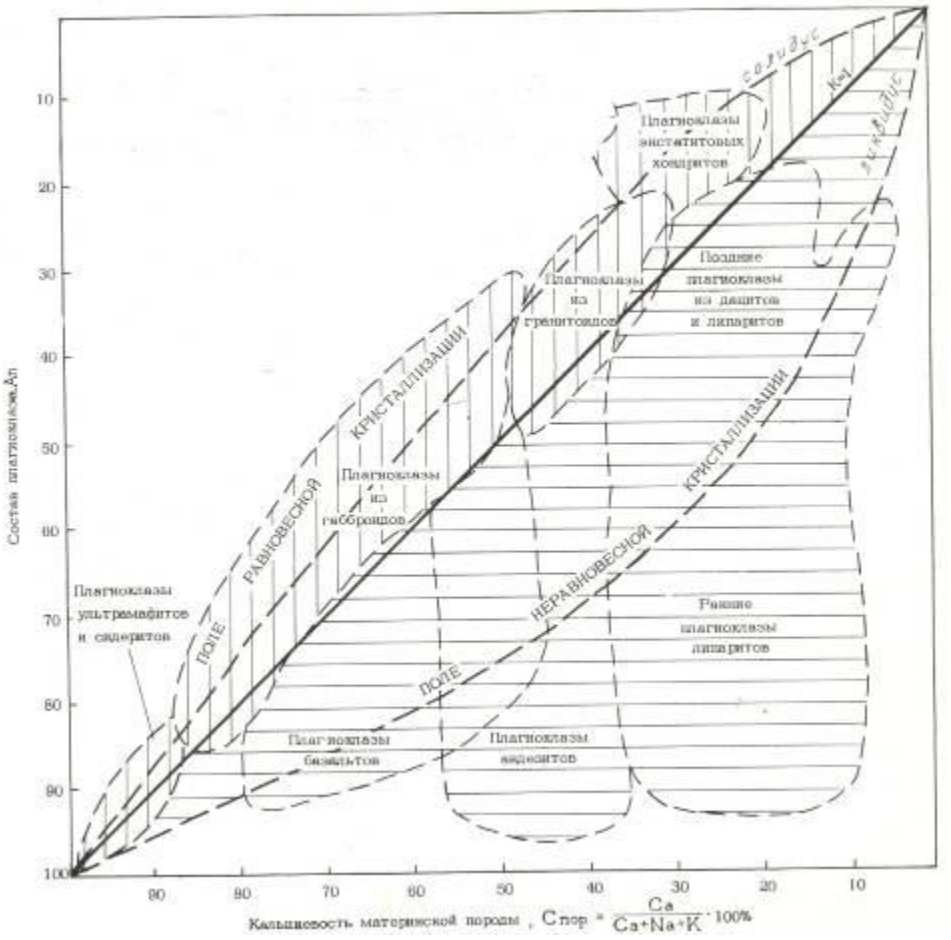


Рис. 3. Области кристаллизации плагиоклазов на диаграмме состав плагиоклазов – кальциевость материнской породы. Область ниже линии равных отношений кальциевости плагиколазов и матринских пород располагается поле неравновесной кристаллизации плагиоклазов. Область линии равных отношений кальциевости и выше – область близравновесной кристаллизации плагиоклазов.

Выводы

1. Линии «солидус» и «ликвидус», полученные экспериментально, отражают совокупность точек плавления и кристаллизации соединений переменного состава в тиглях определенного размера и определенной скорости охлаждения и являются частным случаем, не отражающим реальные процессы кристаллизации в природных объектах.

2. Линии «солидус» и «ликвидус» или область между этими линиями не отражают равновесной кристаллизации, которая в необратимых геологических процессах невозможна.

3. Экспериментальные линии плавления («ликвидус») и кристаллизации («солидус») отражают эффект задержки процесса плавления и кристаллизации, определяемый размерами экспериментальных тиглей, вязкостью, скрытой теплотой плавления соединений и скоростью нагрева или охлаждения и идентичны по сути петле гистерезиса.

4. На диаграммах соотношение ведущих катионов минерала и материнской расплавной породы можно выделять области неравновесной кристаллизации минералов переменного состава и область близравновесной кристаллизации. **Область неравновесной кристаллизации плагиоклазов вулканитов** и гипабиссальных пород располагается ниже линии равных соотношений ведущих катионов плагиоклаза и кальциевости материнской породы. **Область близравновесной кристаллизации плагиоклазов плутонитов** располагается на линии равных отношений катионов и выше нее.

5. Использование терминов «субсолидусная кристаллизация», «ликвидусная кристаллизация», «субсолидусное равновесие», «посткумулусное равновесие», «ликвидусное равновесие», «ликвидусная поверхность» не имеет петрологического смысла.

6. Трактовка кристаллизации минералов, например, хромшпинелида, из базальтовых расплавов как равновесный процесс, некорректна. Для таких случаев предложен термин «соответствие» [Перчук, Рябчиков, 1967; Евзикова, 1979; Попов 1984; Иванов, 2007).

7. Из изложенного следует, что результаты, полученные по плавлению-кристаллизации бинарных систем, отвечающих тем или иным минералам переменного состава, а также по более сложным системам аналогичного типа нельзя прямо использовать в петрологии. Предпочтение следует давать эмпирическим диаграммам, основанным на анализе отношений ведущих катионов минералов и тех же катионов в материнской породе.

8. Невозможность использования бинарной диаграммы плавления-кристаллизации плагиоклазов для плагиоклазов реальных расплавных пород ставит под сомнение возможность использования других более сложных экспериментальных диаграмм для природных объектов.

Литература

1. Боуэн Н.Л. Эволюция изверженных пород. М.: ОНТИ. 1934. 324 с.

2. Евзикова Н.З. Кристалломорфологические основы учения о типоморфизме минералов // Региональная генетическая минералогия. Киев: 1979. Вып. 3. С. 3 – 11.

3. Иванов О.К. О факторах, определяющих состав оливина // Изв. АН СССР, сер. геол. 1978. № 6. С. 86 – 99.

4. Иванов О.К. Реинтерпретация диаграммы кристаллизации плагиоклазов// Минералы и парагенезисы минералов месторождений Урала. Св.: УНЦ АН СССР, 1983. С. 56 – 62.

5. Иванов О.К. Факторы, определяющие состав плагиоклазов магматических пород // Morphology and Phase Equilibrium of Minerals. IMA – 1982(1986). P. 241 - 250.

6. Иванов О.К. Зональность и условия равновесной кристаллизации ортомагматических минералов // Теория минералогии. Л.: Наука. 1988. С. 91 - 96.

7. Иванов О.К. Критика некоторых оснований теории Боуэна// Петрография на рубеже XX1 века. Итоги и перспективы. Т. 1. 2000. С. 94 – 96.

8. Иванов О.К. Минералогические признаки равновесной и неравновесной кристаллизации ортомагматических горных пород // Уральский геологический журнал, 2006. № 1 (49). С. 75 - 84.

9. Иванов О.К. Типы равновесной-неравновесной магматической кристаллизации // Урал. геол. ж., 2006, № 6 (54). С. 51 – 68.

10. Иванов О.К. Закон соответствия в минералогии // Минералогия Урала – 2007. У Всеросс. совещ. Миасс-Екб.: 2007, С. 19 – 20.

11. Иванов О.К. Оценка степени равновесности-неравновесности при магматическом минералообразовании// Урал. минерал. школа-2009. Екб.: 2009. С. 105 – 109.

12. Иванов О.К. Неравновесная магматическая петрология – новая парадигма петрологии// Уральский геол. ж., 2017, № 4 (118). С. 27 – 43.

13. Киреев В.А. Курс физической химии. М.: Химия. 1975. 775 с.

14. Николаев В.А. К вопросам теории равновесных процессов и их значение в генезисе магматических и метаморфических пород// Тр. лаб. геологии докембрия, 1955, вып. 5. С. 44 – 96.

15. Оллинг Г.Л. Петрология. М.: Госгеолиздат. 1941. 328 с.

16. Перчук Л.Л., Рябчиков И.Д. Фазовое соответствие в минеральных системах. М.: Недра, 1967. 287 с.

17. Попов В.А. Практическая кристалломорфология минералов. Св.: УНЦ АН СССР, 1984, 191 с.

18. Рашин Г.А. Минералообразование в основных и ультраосновных силикатных расплавах при неравновесной кристаллизации. / Автореферат диссертации, представленной на соискание ученой степени доктора геолого-минералогических наук. М.: Московский ун-т. 1965. 50 с.

19. Тернер Ф. и Дж. Ферхуген. Петрология изверженных и метаморфических пород. М. ИЛ. 1961. 590 с.

20. Хэтч Ф., Уэллс А., Уэллс М. Петрология магматических пород. М: Мир. 1975. 511 с.

21. Хуан У.Т. Петрология. М.: Мир. 1965. 575 с.

22. Эволюция изверженных пород. М.: Мир, 1983. 527 с. Редактор Х.С. Йодер-мл.

23. Эйтель В. Физическая химия силикатов. Л.: ОНТИХимтеория. 1936. 560 с.

24. Bachius-Rooseboom H.W. Erstarrunpunkte der Mishkristalle zweier Stoffe // Zs. Plusskalishe Chem. Stochiometrie Verwandtschaffsehre. 1899, Bd 111, H.3, P. 383 – 412.

25. Bowen N.L. The melting phenomena of plagioclase feldspars// Amer. J. Sci. 1913, Vol. 35. P. 577 – 599.

26. Day A.L., Allen E.T. The isomorphism and thermal properties of the feldspars// Amer. J. Sci., 1905, Vol. 19, № 1110, P. 93 – 148.

27. Kuno H. Petrology of Hakone volcano and adjacent areas, Japan // Bull. Geol. Soc. Am. 1950. Vol. 61. P. 957.

КЛАССИФИКАЦИЯ ТЕХНОГЕННЫХ ЧАСТИЦ В ПОВЕРХНОСТНОМ ГРЯЗЕВОМ ОСАДКЕ (НА ПРИМЕРЕ Г. ЕКАТЕРИНБУРГА)

Илгашева Е.О.
Институт промышленной экологии УрО РАН, Екатеринбург, boomo4ka@mail.ru

Современные антропогенные отложения могут накапливаться десятки лет, с момента основания города. В крупных городах и мегаполисах они за короткое время образуют непрерывный покров, который нивелирует природный рельеф. В последние десятилетия в урбанизированной среде наблюдается постоянное увеличение количества пыли и частиц различного генезиса. Основными источниками вещества являются почвы и грунты, пылящие поверхности, строительные площадки, здания и сооружения, в меньшей степени газоны. В инженерно-геологической классификации антропогенных отложений выделено семь генетических комплексов. Объектом для настоящего исследования является один из них, а именно, культурный слой и его стихийное накопление.

Культурный слой на урбанизированных территориях представляет собой поверхностный пыле-грязевой осадок. Он характеризуется относительно небольшим возрастом существования, разнообразием минеральных ассоциаций, широким гранулометрическим составом, наличием большого количества органики. Такие отложения могут являться источником и транспортирующим агентом для разных поллютантов. При этом антропогенные отложения содержат большой объем техногенных частиц. Его величина может доходить до 50% от объема пробы. Генезис техногенных частиц активно изучается в последние десятилетия, но его распространение, поведение в условиях гипергенеза и влияние на экологическую обстановку все еще слабоизученно.

Настоящее исследование посвящено выявлению специфики морфологии и химического состава техногенных частиц, включая шлаки металлургического производства, магнитные и немагнитные микросферы, стекло и т.д. Каждая частица имеет определенный химический состав и структуру, которые, в конечном счете, определяют его конституцию, а, как следствие, свойства, внешние признаки и генезис. Главным признаком для визуального определения техногенных частиц является их специфичная форма и цвет, при более детальных исследованиях для уточнения генезиса используются данные по химическому составу.

Методы исследования техногенных частиц включают в себя несколько стадий.

Первым этапом является отбор проб. Пробы отбирались один раз в сезон в шести точках города, которые характеризуются различным геологическим и географическим расположением, в различных местах: на проезжей части, газонах, во дворах. Такая методика выбрана с тем расчетом, чтобы получить наиболее полный и объективный срез происходящего на разных участках городского ландшафта в зависимости от сезона.

Вторым этапом является фракционное разделение пробы. Для изучения проба делится на шесть гранулометрических навесок, размерами: 2-10, 10-50, 50-100, 100-250, 250-1000 и >1000 мкм.

Следующим этапом исследований является визуальная диагностика. Суть метода состоит в изучении внешнего вида частиц под бинокулярным микроскопом МБС-10. На основе цвета и морфологии частиц определяется ее принадлежность к группе минералов или предполагается техногенное происхождение. Отобранные техногенные частицы фотографировались с помощью оптического микроскопа Axioplan 2 фирмы Carl Zeiss и бинокуляра МБС-10, оснащенных фотоаппаратом Olypmus C-5060.

После отбора из общей навески, техногенные частицы изучались с помощью методов сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), исследования проводились на сканирующем электронном микроскопе JSM-6390/6390LV.

В результате исследования отобрано 120 проб на шести площадках в городе Екатеринбурге.

Таблица 1. Классификация техногенных частиц

Класс	Генезис	Размер, мкм	Особенности хим. состава по результатам СЭМ	Доля частиц, %
Шлаковая, гранулированная	Сжигание топлива высокой зольности, быстрое остывание	500-1000	Оксиды кремния, алюминия, магния, кальция (в сумме до 90%)	16
Шлаковая, камневидная	Сжигание топлива высокой зольности, медленное остывание	500-800	Оксиды железа, кальция, кремния, магния (в сумме до 90%)	9
Шлаковая стекловидная	Сжигание топлива при высоких температурах, быстрое остывание	500-2000	Оксид кремния и натрия. Включения меди и цинка	6
Шлаки металлургического производства	Металлургическое производство с использованием флюса	400-1000	Наличие в составе серы и фосфора	3
Микросферы (сферулы) силикатные	Температура сгорания сырья 1500-1700°С	490-1000	Оксид кремния, примеси магния, кальция, натрия, алюминия.	19
Микросферы (сферулы) силикатно-железистые	Температура сгорания сырья 1500-1700°С	450-750	Оксиды железа и кремния, в подчиненном количестве магний, кальций, натрий, алюминий.	9
Микросферы железистые	Температура сгорания сырья 1500-1700°С; металлургическое производство	3-80	Оксид железа, незначительные примеси марганца, титана, хрома, магния.	13
Обломки строительных материалов. Кирпич	Обломки кирпича	500-700	Оксиды кальция, алюминия, кремния, магния. Включения кварца (SiO2)	6
Обломки строительных материалов. Штукатурка	Обломки штукатурки	800	Оксид кальция. Примеси фосфора, кремния.	3
Тарное стекло	Тарное стекло	500-1000	Оксид кремния, примеси магния, натрия.	6
Фольга	Фольга	900-1000	Оксид алюминия	6
Шины	Автомобильные шины	200-800	Кремний, сера, углерод, небольшое количество фосфора	3

Из проб отобрано 72 частицы, для которых предполагается техногенное происхождение. Из них подтверждено техногенное происхождение у 32 частиц, среди которых 14 микросфер.

Техногенные частицы, обнаруженные в твердом грязевом осадке в г.Екатеринбурге могут быть отнесены к 13 типам, из которых преобладают микросферы различного состава (41% от общего числа частиц) и топливные шлаки (составляют 31% от общего числа частиц). В таблице 1 представлены наиболее распространенные типы частиц, кратко описаны их генезис, размер; приведен химический состав частиц, полученный с помощью СЭМ, а также процентное содержание частиц в грязевом осадке.

По результатам исследования, в т.ч. объемно-весовым методом, было определено, что техногенные частицы в поверхностном грязевом осадке на территории г. Екатеринбурга могут составлять до 50% от объема пробы в зимний период и до 25% от объема пробы в летний период. Техногенные частицы в основном являются побочным продуктов благоустройства города, т.к. широко используются в строительстве зданий и

дорог. Химический состав и морфология техногенных образований позволяет установить их генезис.

Литература

1. Волженский А.В., Буров Ю.С., Колокольников В.С. Минеральные вяжущие вещества: технология и свойства. Учебник для вузов. 3-е издание, переработанное и дополненное. Москва: Стройиздат, 1979
2. ГОСТ 1103 – 55. Бутылки для пищевых жидкостей. Технические требования.
3. Кизильштейн Л. Следы угольной энергетики // Наука и жизнь. 2008. № 5.
4. Шешнёв А.С., Решетников М.В., Жучков П.С., Кузнецов В.В. Генетические комплексы антропогенных отложений на территории Саратова.
5. John D. Verhoeven, Steel Metallurgy for Non-Metallurgist, 2007.

Au-Ag-Pd-Pt МИНЕРАЛИЗАЦИЯ В ОСАДОЧНЫХ ПОРОДАХ, АССОЦИИРОВАННЫХ С ТРИАСОВЫМИ УГЛЕРОДИСТЫМИ СИЛИЦИТАМИ СИХОТЭ-АЛИНЯ

Казаченко В.Т., Перевозникова Е.В.
Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, vkazachenko@mail.ru

Триасовая кремневая формация Сихотэ-Алиня сложена кремнями, кремневыми аргиллитами, аргиллитами и алевроаргиллитами [Волохин и др., 2003]. В некоторых районах в ее составе присутствуют известняки, мергели, глинистые и кремнистые известняки, а также микститы. В Сихотэ-Алине известны лишь фрагменты формации в меланжевых комплеках юрских (Самаркинский и Наданьхада-Бикинский), а также меловой (Таухинский террейн) аккреционных призм. Особенностью формации является наличие яшм и углеродистых разностей кремнистых и кремнисто-глинистых пород. Они сформировались в узкие интервалы времени, и поэтому являются маркирующими отложениями. Нижняя часть формации сложена “глинисто-кремнистой” толщей [Казаченко, Сапин, 1990]. Она обогащена прослоями углеродистых разностей пород. Возраст “глинисто-кремнистой” толщи отвечает верхам нижнего триаса (оленек) – среднему триасу (средний анизий). Она перекрыта “кремневой” толщей светло-серых плитчатых кремней. В основании толщи присутствует горизонт яшм мощностью более 3 м. Уровень их появления - верхний анизий-ладинский ярус [Волохин и др., 2003]. Вышележащие кремни относятся к карнию и норию. При внедрении гранитоидных интрузий Хунгари-Татибинского плутонического (ранний мел) и Сихотэ-Алинского вулкано-плутонического (поздний мел) поясов породы триасовой кремневой формации испытали контактовый метаморфизм. В основании “кремневой” толщи присутствуют марганцевосиликатные породы и силикатно-магнетитовые руды, которые вместе с яшмами слагают единую пачку или фациально замещающие друг друга линзы и пласты. Марганцевосиликатные породы и силикатно-магнетитовые руды обогащены Au, Ag, Pt и Pd. Они содержат разнообразные рудные минералы, включая самородные формы и твердые растворы этих и многих других металлов [Казаченко и др., 2008; Перевозникова, 2010], образовавшиеся в процессе контактового метаморфизма как за счет вещества протолитов (триасовых металлоносных осадков), так и вследствие привноса вещества триасовых углеродистых силицитов флюидами с высоко- и ультравосстановительными способностями [Перевозникова, 2010]. С триасовыми углеродистыми силицитами в Малиновском (Самаркинский), Ольгинском и Дальнегорском (Таухинский террейн) рудных районах ассоциируют крупные объемы осадочных пород, содержащие системы минерализованных трещин (прожилков). Они отличаются аномально высокой концентрацией благородных и других металлов и присутствием минералов Au, Ag, Pt и Pd. Авторами изучены метаморфизованные углеродистые кремнисто-глинистые породы **“**глинисто-кремнистой” толщи и системы минерализованных трещин в породах **“**глинисто-кремнистой” и “кремневой” толщ Широкопаднинской (Ольгинский рудный район), Высокогорской (Кавалеровский), и Горной (Малиновский) площадей, а также в песчаниках (не выясненного возраста) Горной площади.

Метаморфизованные углеродистые кремнисто-глинистые породы сложены биотитом, кварцем и полевыми шпатами. В небольшом количестве присутствуют апатит, ильменит и титанит. К второстепенным минералам относятся виллиамитовый твердый раствор $(Co_{0.12\text{-}0.50}Ni_{0.88\text{-}0.50})_{1.00}Sb_{1.00}S_{1.00}$, галенит, пирротин, пирит, сфалерит, халькопирит, монацит и барит. Породы содержит графит и включения Co-W твердого раствора. Встречаются микроскопические зерна самородных Ag, Fe и Bi. Присутствует самородный Au-содержащий (до 11.01 масс. %) Ni. Содержание Au и Pt в метаморфизованных углеродистых глинисто-кремнистых породах достигает 1.55 и 0.42 г/т, соответственно.

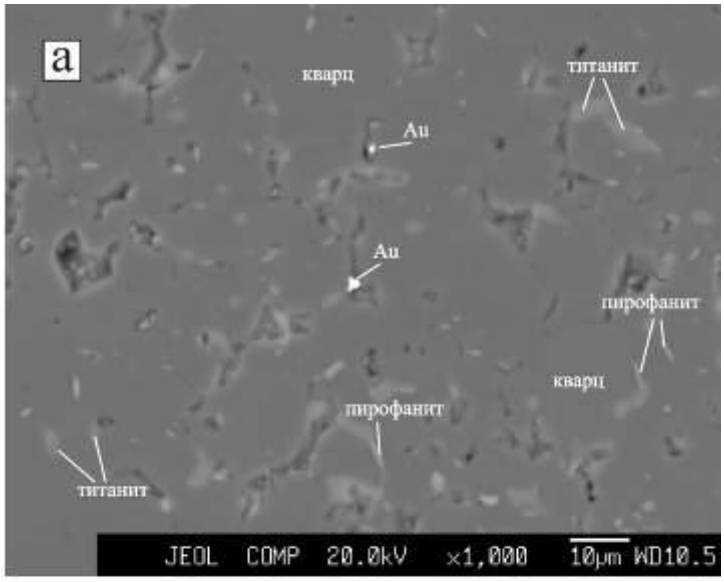
Системы минерализованных трещин в “глинисто-кремнистой” толще сопровождаются маломощными приконтактовыми зонками измененных пород. Мощность прожилков,

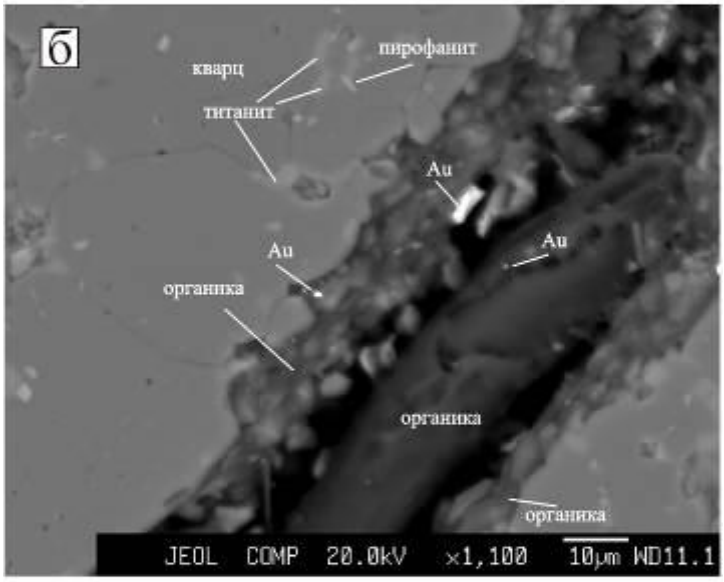
сложенных органическим веществом, кварцем, хлоритом и другими минералами, составляет десятые-сотые доли мм-первые мм. Изменения вмещающих пород выражаются, главным образом, в перекристаллизации кремнистого вещества, перераспределении глинистого материала, образовании хлорита, мусковита, биотита и полевых шпатов. Измененные породы содержат микроскопические гнезда органического вещества. Прожилки и вмещающие их измененные породы содержат микровключения F-апатита, ильменита, рутила и барита. Встречаются также зерна монацита, ксенотима, циркона, фосфатов Ba, Ti и REE, шеелита, вольфрамита, касситерита, Ni-содержащего пирротина, пирита, халькопирита, галенита, сфалерита, тетраэдрита, станнина, кобальтина и герсдорфита. Кроме того, обнаружены хлоантит-смальтин, $(Ni,Co)As_3$, бравоит, никелин, козалит, антимонит, джемсонит, бурнонит, реальгар и киновар. В прожилках и измененных породах присутствуют мельчайшие включения самородных Ni, Sn, Pb, Bi, Cu, Zn, Se, Ti и Fe. Встречаются латуни, бронзы, твердые растворы Ni-Cu-Zn, Fe-Ni-Cr, Co-W, Pb-Bi-Sn, соединения Cu_3Al, Ni_3Si и Ni_3Cr. Экзогенные минералы представлены пиролюзитом, вернадитом, англезитом, котунитом, бастнезитом, крокоитом, пироморфитом, добреитом, гарниеритом, симонколлеитом, ильземанитом, ковеллином, отавитом и другими. Из минералов благородных металлов присутствуют самородная Pt, самородное Au без примесей, никелистое Au, ютенбогаардит, самородное Ag, пираргирит, Ag-тетраэдрит и сульфид Ag. Серебро (до нескольких масс. %), кроме того, содержится в ковеллине и вернадските. Содержания Au и Pt в породах “глинисто-кремнистой” толщи, рассеченных системами прожилков, достигают 3.06 и 4.54 г/т, соответственно.

Системы минерализованных трещин в “кремневой толще” визуально наиболее хорошо фиксируются в яшмах по изменению вдоль трещин коричневой или красной окраски на зеленовато-светло-серую вследствие неравномерного “восстановления” пород. В таких участках гематит и гидрослюда замещены хлоритом или хлоритом и биотитом, а вместо рутила присутствует ильменит или пирофанит. Яшмы представляют собой радиоляриты или глинисто-кремнистые породы с остатками радиолярий, содержащие рутил, гематит, гидрослюду, титанит, апатит с включениями монацита, барит, баритоцелестин, а также ксенотим, циркон, таусонит и другие минералы. Характерным минералом прожилков и “восстановленных” пород является калишпат с небольшим количеством (первые масс. %) Ba. Кроме того, встречаются альбит, гидрослюда, биотит или хлорит. Обычными являются алланит, монацит, касситерит, циркон, рутил, барит и другие минералы. Присутствуют касситерит, шеелит, арсенопирит, халькопирит, сульфиды Fe, кобальтин, герсдорфит, никелин, галенит, сфалерит, тенорит, антимонит и молибденит. Прожилки и “восстановленные” породы содержат органическое вещество, самородные Sn, Cr, Ni, Al, W, Fe, Sb, Bi, Cd, Pb, Cu и Zn, фосфиды Ni_6P и $Fe_5(P,V)$, интерметаллические соединения и твердые растворы Cu, Zn, Sn, Pb, Bi, Sb, As, Fe, Cr, Ti, Ni, Co, V, Mo, Cd, Al и W в разных комбинациях. Встречаются экзогенные англезит, плюмбогуммит, стибиоконит, коркит, ильземанит, халькозин и ванадат $(Ce,La,Nd)VO_4$. Минералы Au представлены самородным Au без примеси других элементов, Au-Ag твердым раствором (рис.), “медистым золотом”, никелистым Au, интерметаллическими соединениями Ni_3Au и Au_3Pd, а также твердыми растворами Au и Ag, Au, Ag и Bi, Au, Ag и Pb. Кроме того, встречается Au-содержащий самородный Ni. Из минералов Ag встречаются самородное Ag, сульфид Ag, пираргирит, Ag- тетраэдрит и хлораргирит. Содержания Au и Pt в породах “кремневой толщи”, рассеченных системами прожилков, достигают 1.18 и 4.18 г/т, соответственно.

Системы минерализованных трещин в песчаниках состоят из многочисленных прожилков, вдоль которых порода интенсивно изменена и содержит гнезда Ø до нескольких см, выполненых экзогенными гидроокислами Mn и, в меньшей мере, Fe. Новообразованные минералы измененной породы и минералы прожилков представлены, в основном, хлоритом, мусковитом, амфиболом и Ba-содержащим калиевым полевым шпатом. В небольшом количестве присутствуют рутил, монацит, F-апатит, циркон и Zn-содержащий барит. В виде мельчайших зерен встречаются галенит, сульфид Ag, пирротин, сфалерит,

халькопирит и арсенопирит. Из других минералов обнаружены Ni- и Cu-содержащее Fe, самородные Pt и Cd, соединения $(Ni,Cr)_3Fe$ и $(Cu,Ni)_5Zn_3$, а также твердые растворы W, Co, Ti и Mo. Экзогенные минералы представлены монтепонитом и ильземанитом.





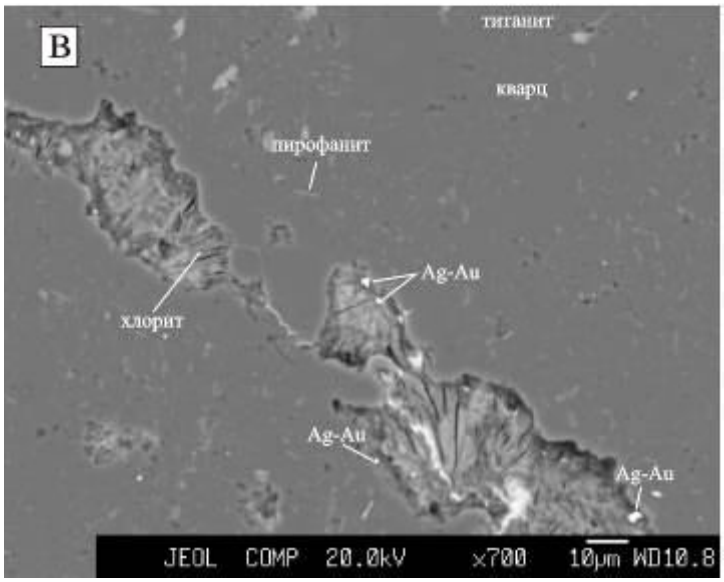


Рис. Зерна самородного золота в измененной яшме Горной площади (а, б – обр. Эк-06-17; в – обр. Эк-06-18).

Таким образом, метаморфизованные углеродистые силициты, а также ассоциированные с ними осадочные породы, рассеченные системами минерализованных трещин, содержат Au-Ag-Pd-Pt минерализацию. Она отличается распространением Pb-, Cu- или Zn-содержащих разновидностей самородных Au, Ag и Pt, “медистого золота”, твердых растворов Au и Ni, ютенбогаардита, сульфида Ag, пираргирита и Ag-тетраэдрита. Au-Ag-Pd-Pt минерализация ассоциирует с органическим веществом, самородными формами, интерметаллидами и неупорядоченными твердыми растворами Pb, Zn, Cd, Ni, Co, Cu, Hg, Sn, Bi, As, Sb, Te, Se, Fe, Al и других элементов. Самородные элементы, неупорядоченные твердые растворы металлов и интерметаллические соединения в осадочных породах, ассоциированных с триасовыми углеродистыми силицитами Сихотэ-Алиня, встречаются совместно с органическим веществом, что свидетельствует об активном участии углерода и, вероятно, водорода, обеспечивавших высоко- и ультравосстановительный характер процессов минералообразования. С этим обстоятельством связаны такие особенности Au-Ag-Pd-Pt минерализации, как широкое представительство “медистого золота” и распространение Ni-, Cu- и Pb-содержащих разновидностей самородного Au и Zn-содержащей платины. Согласно полученным данным, окислительно-восстановительные условия метаморфизма вблизи микротрещин и в остальном объеме осадочных пород, ассоциированных с триасовыми углеродистыми силицитами, резко различались. Можно полагать, что присутствие минеральных форм различных предельно восстановленных металлов обусловлено влиянием органического вещества “глинисто-кремнистой толщи”. Оно связано с удалением из углеродистых пород при нагревании (контактовом метаморфизме) наиболее летучих компонентов, в первую очередь, плохо связанной воды и углеводородов, и возникновению, таким образом, некоторого объема флюида с высоко и ультравосстановительными способностями, мигрировавшего по трещинам в другие породы. Источником металлов в минерализованных микротрещинах являлось, очевидно, органическое вещество “глинисто-кремнистой” толщи. Этот вывод подтверждается повышенными содержаниями “рудных” элементов в углеродистых силицитах [Волохин, Иванов, 2007] и присутствием в контактово-метаморфизованных аналогах углеродистых силицитов Au-Ag-Pd-Pt минерализации и предельно восстановленных форм различных металлов [Мирошниченко, Перевозникова, 2010], впоследствии обнаруженных и в углеродистых силицитах без явных признаков метаморфизма [Волохин, Карабцов, 2016].

Литература

1. Волохин Ю.Г., Иванов В.В. Геохимия и металлоносность углеродистых силицитов триаса Сихотэ-Алиня // Литология и полезные ископаемые. 2007. № 4. С. 406-425

2. Волохин Ю.Г., Карабцов А.А. Минералы в углеродистых силицитах триаса Сихотэ-Алиня // Литология и полезные ископаемые. 2016. № 5. С. 465–484.

3. Волохин Ю.Г., Михайлик Е.В., Бурий Г.И. Триасовая кремневая формация Сихотэ-Алиня. Владивосток: Дальнаука, 2003. 252 с.

4. Казаченко В.Т., Мирошниченко Н.В., Перевозникова Е.В., Карабцов А.А. Минеральные формы благородных металлов в металлоносных отложениях триасово-юрской углеродистой толщи Сихотэ-Алиня // ДАН. 2008. № 421 (3). С. 383-386.

5. Казаченко В.Т., Сапин В.И. Минералогия и генезис железо-марганцевого оруденения Прибрежной зоны Приморья. Владивосток: ДВО АН СССР, 1990. 248 с.

6. Мирошниченко Н.В., Перевозникова Е.В. Интерметаллическое соединение Ni_3Au и твердые растворы золота и никеля в метаморфизованных металлоносных осадках трассовой кремневой формации Сихотэ-Алиня // Тихоокеанская геология. 2010. Т. 29. № 1. С. 60-66

7. Перевозникова Е.В. Марганцевосиликатные породы Южного Сихотэ Алиня: минералогия и генезис. Канд. дисс. Владивосток, 2010. 192 с.

ГЕММОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ДЕМАНТОИДА ПОЛДНЕВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (СРЕДНИЙ УРАЛ)

Карасева Е.С.
Институт геологии и геохимии им. ак. А.Н. Заварицкого УрО РАН, Екатеринбург

Демантоид – ювелирная и самая дорогостоящая разновидность граната андрадита. Уральские демантоиды получили широкую известность в мире благодаря своим геммологическим свойствам: цвету, высокой дисперсии, прозрачности и характерным включениям типа «конский хвост». Добыча производилась из россыпей по речкам Бобровка (одна около г. Нижний Тагил, вторая – около с. Полдневое).

Только в последнем десятилетии началась добыча демантоида на коренном месторождении – Коркодинском. В настоящее время геологоразведочные работы проводятся на Полдневском месторождении - новом и перспективном объекте, расположенном в 7 км севернее Коркодинского месторождения. Оба они приурочены к Коркодинскому гипербазитовому массиву, входящего в состав Главного Уральского разлома.

Демантоиды Коркодинского месторождения поставляются на рынок более 20 лет и хорошо известны в мире. Демантоиды Полдневского месторождения также начинают поступать на рынок и для маркетинговых целей необходимо изучить его геммологические характеристики.

Для изучения геммологических характеристик автору, владельцем лицензии ООО «Маяк», было представлено 49 камней круглой формы, бриллиантовой огранки. По методике Геммологического Института Америки (GIA) определены цветовые характеристики: цвет, тон, насыщенность. Затем цветовые характеристики были оценены по 10-ти бальной системе - по картам цвета [The Guide, 1998].

При изучении предоставленной коллекции выделено 6 основных цветов демантоида Полдневского месторождения, которые представлены в таблице.

Исследование чистоты (дефектности) демантоида проводилось визуально и под лупой 10х, при дневном свете. Камни просматривались со всех сторон, в районе рундиста и шипа. Демантоид относится к II типу качества [The Guide, 1998]. В результате исследований выделены следующие категории качества:

VS – заметные включения: легко просматриваемые при 10х увеличении и иногда заметны невооруженным глазом;

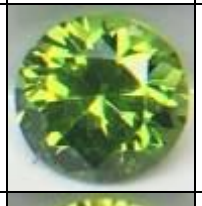
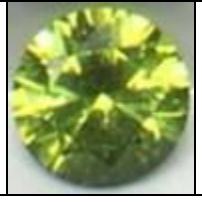
SI_{1-2} – очевидные включения: большие и/или многочисленные при 10х увеличении; у камней SI_1 они обычно заметны невооруженным глазом, у SI_2- очень заметны;

67 % демантоидов Полдневского месторождения относятся к категории VS, 28%- к категории SI_1, и 5 % к категории SI_2.

Типичными дефектами и включениями в демантоиде являются трещины, включения рудных минералов и включение типа «конский хвост». Считается, что включения типа «конский хвост» представлены включениями биссолита или хризотила. Исследования А.Ю. Кисина и В.В. Мурзина показали, что данные включения представлены преимущественно трубчатыми полыми образованиями, иногда содержащими иглы биссолита или хризотила. Появление включений типа «конский хвост» обусловлено спецификой роста кристаллов демантоида [Кисин, Мурзин, 2015].

Таким образом, в результате исследований установлено, что демантоид Полдневского месторождения имеет высокие цветовые характеристики (6-10 баллов по методике GIA). Качество также весьма высокое: VS, SI_1, SI_2. Типичными дефектами являются включения типа «конский хвост», темные рудные минералы и трещины. Судя по результатам проведенных исследований, демантоид Полдневского месторождения будет пользоваться высоким спросом на рынке ювелирных камней.

Таблица. Основные цвета демантоида Полдневского месторождения

№		Размер, мм	Вес, ct	Тон	Насыщенность	Цвет	Оценка цвета
1		3.5	0.195	6	4	vslbG	9
2		3.39	0.175	5	4	G	10
3		3.09	0.175	5	3	slyG	6
4		3.42	0.210	4	4	yG	6
5		3.50	0.225	3	3	styG	2,5
6		3.40	0.195	3	3	YG/GY	2,5

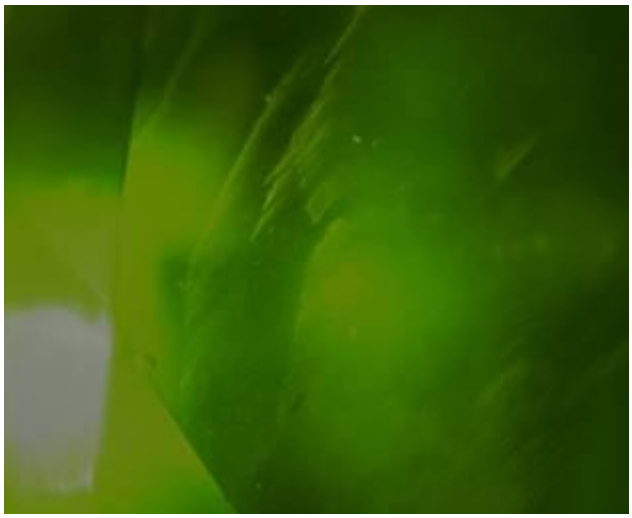


Рис.1. Шторки включения типа «конский хвост», выходящие на поверхность. Ширина изображения 2.5 мм.



Рис. 2. Включение типа «конский хвост», выходящее из центра кристалла. Ширина изображения 2.5 мм.

Литература

1. Александров А.И. Демантоид - хромсодержащий андрадит из Елизаветинской Бобровки (Средний Урал) // Минералогия и петрография Урала. Тр. Свердловского горного института. Вып.106, 1975, С. 140-145.

2. Алферова М.С. Минералогия и условия образования Ново-Каркоинского месторождения демантоида (Средний Урал). Новые данные о минералах. М., 2006. Вып. 41. С. 71-78.

3. Кисин А.Ю., Мурзин В.В. Включения типа «конский хвост» в уральских демантоидах // Месторождения камнесамоцветного и нерудного сырья различных геодинамических обстановок. Мат-лы Всеросс. науч. конф. XVI Чт-я пам. акад. А.Н. Заварицкого. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2015. С. 43-47.

4. The Guide. Reference manual. 1998 by Gemworld International Inc.

МЕТАЛЛОГЕНИЧЕСКИЕ ЭПОХИ ФОРМИРОВАНИЯ ЗОЛОТОРУДНОГО ОРУДЕНЕНИЯ ЧАТКАЛО-КУРАМИНСКОГО РЕГИОНА (ВОСТОЧНЫЙ УЗБЕКИСТАН)

Кирезиди С.В.
ИГТ Госкомгеологии РУз, Ташкент, Узбекистан. skirezidi@gmail.com

В качестве наиболее крупных классификационных единиц выделяются металлогенические эпохи, ограниченные длительностью развития определенных геодинамических обстановок, представленных структурно-вещественными комплексами и геологическими формациями. Металлогенические особенности определяются набором определенных рудных формаций, формирующих месторождения, рудные поля и районы. Каждая рудная формация представлена одним или несколькими золоторудными месторождениями.

Для Чаткало-Кураминского региона выделены семь металлогенических эпох, в которых рассмотрена эволюция золота. Наиболее ранняя эпоха (PR_1-V) связана с рифтогенезом на перикратонном террейне, золото и сопутствующие компоненты накапливаются здесь за счет проявления базальтоидов нижней коры, рифтогенных трахибазальтов, а также развития черносланцевых толщ, аккумулирующих рудогенные элементы.

Во вторую эпоху, соответствующую этапу субдукции (Є-S_2), образуются геологические формации, геохимически специализированные на золото за счет осадочно-метаморфических процессов, формирования аккреционной призмы и частичного плавления субдуцирующей Туркестанской океанической плиты. Выделяется два структурно-вещественных комплекса – аккреционный и субдукционный. Первый характеризуется многокомпонентной черносланцевой формацией, сохранившей признаки палеоокеанических осадков и их металлогенические особенности, которые выражаются в привносе в Срединный Тянь-Шань ряда не свойственных ему ранее рудных компонентов (V, U, Mo, Co, Rb, Pt, и др.), типичных для океанических осадков Туркестанского палеоокеана (Михайлова Ю.В., и др., 2004).

С третьей металлогенической эпохой, обусловленной образованием окраинно-континентального вулканогенно-интрузивного пояса (D_1-D_2) с исключительно коровым магматизмом, связан ряд золоторудных формаций.

Четвертая металлогеническая эпоха (D_3-C_1), с одной стороны соответствует стабилизации тектонического режима молодой квазиплатформы, когда происходило накопление мощных терригенно-карбонатных отложений, вмещающих стратиформные свинцово-цинковые месторождения, в рудах которых содержится золото, серебро, а с другой – характеризуется проявлением мантийных разломов, трассирующих зоны сочленения древних блоков континента. Они контролируют локализацию сурьмяно- и ртутно-золоторудных месторождений.

В следующие три эпохи шло непосредственное формирование промышленных формаций. Так, в пятую эпоху (C_1-C_2) с развитием субдукционно-корового (орогенного) плутонизма проявились три малосульфидные формации золота (халькопирит-молибденит-золоторудная, кварц-пирит-арсенопирит-золоторудная, кварц-(арсенопирит)-пирит-золоторудная).

Шестая эпоха (C_2-C_3) отличается мощным проявлением корового вулканизма, обусловленного взламыванием и погружением в мантию частей субдуцирующей плиты, вызвавшим возрождение магматических очагов в коре, а также всплеск мантийных флюидов. Эта эпоха, наряду с предыдущей, является важнейшей в формировании промышленных золоторудных формаций (кварц-пирит-золоторудная, кварц-карбонат-адуляр-золоторудная, кварц-сульфидно-теллуридно-золоторудная). Данная эпоха (С2-3) является важнейшей, так как в это время по-существу сформировались собственно промышленные золоторудные месторождения. Здесь проявилось несколько золоторудных формаций. Наиболее ранние из них кварц-пирит-золоторудная (межформационные тела

Кочбулака) и кварц-карбонат-адуляр-золоторудная (Чадакское рудное поле). Более поздней является кварц-сульфидно-теллуридно-золоторудная (ведущая в Кочбулаке и второстепенная в Чадаке и др.).

Завершающей явилась седьмая эпоха (C_3-P), которая не является золоторудной. Отличается развитием корово-мантийных вулкано-субвулканических комплексов, сопровождавшихся проявлением в основном сереброрудных формаций с полиметаллической, висмутовой, сурьмяной и другой минерализацией.

1. Халькопирит-молибденит-золоторудная (медно-порфировая) формация. Данная формация содержит такие важнейшие металлы как Cu, Mo, Au, а также целый ряд элементов-примесей Ag, Se, Te, Re, Zn, Pt, Pd, Os, Tl, Ga и др. Она представлена в ряде месторождений Алмалыкского рудного района, который насыщен не только месторождениями меди, но также полиметаллов, золота и более мелкими проявлениями вольфрама, молибдена.

2. Кварц-пирит-арсенопирит-золоторудная формация. О проявлениях самостоятельной кварц-пирит-арсенопирит-золоторудной формации в Кураминском регионе сведений не имеется. Тем не менее, еще в 1981 г. М.М.Мансуров и С.К.Смирнова (Мансуров М.М., и др. 1985) отнесли к данной формации месторождение Такели состав руд которого – кварц, карбонат, ортоклаз, пирит, арсенопирит. Содержание золота в валовых пробах (уч. Гайнаккан) до 9,8г/т, серебра от 51,2 до 2500г/т; в пирите золота 8 и серебра 272г/т, в арсенопирите, соответственно, 14 и 30-120г/т (до 2672). Высокие содержания серебра и присутствие в рудах галенита, сфалерита, тетраэдрита связано с проявлением на месторождении более поздней серебро-полиметаллической формации.

3. Кварц-(арсенопирит)-пирит-золоторудная формация. Данная формация представлена в Кылызалмасайском рудном поле проявилась на уч. Центральный [Голованов и др., 2001], где отложению кварц-пирит-арсенопиритовой ассоциации предшествует внутрирудное дробление. Кварц серый тонкозернистый и белый крупнозернистый. Руды убогосуль-фидные (0,5-5%), преобладают пирит и халькопирит. Характерная особенность пирита – его высокая золото- и сереброносность.

4. Кварц-пирит-золоторудная формация (ранняя в Кочбулаке) связана с субширотными межформационными структурами среди вулканитов С2-3. Золото серебристое в пирите, реже кварце (Мансуров М.М., и др. 1985).

5. Кварц-карбонат-адуляр-золоторудная формация убогосульфидная (основная в Чадаке) находится в субмеридиональных структурах среди вулканитов С2-3. Золото представлено электрумом. Количество рудных минералов составляет 0,5-1% (до 5%). Сульфиды (0,5-1%) представлены в основном пиритом (с постоянной примесью мышьяка 0,n%) высоко золото- и сереброносным. На отдельных участках (Гузаксай, Акбулак) широко в небольшом количестве встречается арсенопирит. Золото (до 98-99%) представлено тонкодисперсной разностью невысокой пробности (540-765‰). Образует вростки в кварце, реже – в адуляре, анкерите, а также в пирите.

6. Кварц-сульфидно-теллуридно-золоторудная формация. Отличается низким золото-серебряным отношением (1:50-100 и выше). Золото высокопробное и в соединении с теллуром. Данная формация характеризуется развитием сульфидов в количестве от 5 до 20-30% (в среднем 10-15%), широким присутствием теллуридов золота, серебра, а также свинца, висмута, меди, ртути, минералов селена. Основными представителями этой формации являются месторождения Кочбулак, Актурпак, здесь эта формация является ведущей. В качестве второстепенной она проявлена на месторождениях Кызылалмасайского, Чадакского рудных полей, на месторождениях Каульды, Кальмакыр.

7. Кварц-серебро-полиметаллическая формация проявлена в пределах Карамазарской глубинной зоны [Антонов, 1986]. Она резко отличается от более ранних золоторудных своей продуктивностью на серебро, которое проявлено в виде разнообразных соединений (самородное, сульфиды, сульфосоли), геохимической связью его со свинцом, цинком, медью, сурьмой, висмутом [Михайлова Ю.В., и др., 2004].

Продукты данной формации накладываются на более ранние золоторудные образования, завершая становление золото-рудных месторождений региона.

В целом развитие золотого оруденения в Чаткало-Кураминском регионе происходило на фоне меняющихся во времени геодинамических обстановок с неоднократной переконцентрацией рудного вещества и было достаточно длительным.

Становление собственно золоторудных месторождений также связано с различными геодинамическими этапами (золоторудными эпохами), рудообразование в которых обуславливалось тектоно-магматической активностью различных уровней литосферы и, соответственно, проявлением определенных золоторудных и сереброрудных формаций. Все это обусловило полиформационность золоторудных месторождений, полигенность и полихронность оруденения [Михайлова Ю.В., и др., 2004].

Литература

1.Голованов И.М. и др. Рудные месторождения Узбекистана. Ташкент: ГИДРОИНГЕО, 2001. С. 201-216, 660 с.

2.Антонов А.Е. Основные формационные типы месторождений серебра, критерии их поисков и прогнозирования. Докт. дисс. Фонды ИМР. Ташкент. 1986.

ИЗОТОПНЫЙ АНАЛИЗ СВИНЦА В АРХЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТАХ

Киселева Д.В.
Институт геологии и геохимии им. ак. А.Н. Заварицкого УрО РАН, Екатеринбург

Методы геохимических исследований широко применяются в археологии для исследования (микро)элементного и изотопного состава и структуры материальных предметов культурного наследия - ископаемых костных и зубных тканей человека и животных, древних орудий труда и предметов из металла, камня, керамики, источников природного сырья для их изготовления.

Начало системных исследований по материаловедению предметов древности (ископаемых металлических и предметов культурного наследия и др.) на Южном Урале эпохи бронзы относится к последним годам прошлого столетия; в центре их внимания стояли как общие проблемы геоархеологии и археологической минералогии, так и вопросы применения естественнонаучных методов в решении археологических задач. В работе [Зайков В.В. и др., 2016] рассмотрены вопросы определения источников благороднометального минерального сырья, разрабатывавшихся в древности, способов передела руд, древней металлургии, реконструкции коммуникаций прошлых эпох, изучения древних рудников и проблем археометаллургии, включая состав шлаков; проанализирован состав металлических изделий из археологических памятников на Южного Урала эпохи бронзы.

При процессе переплавки руды в металл примесные элементы, поступающие из исходной руды и другого сырья, переходят в шлаки, что позволяет установить между ними генетические взаимоотношения. Таким образом, элементный состав руд, шлаков, готовых металлических изделий, а также различных побочных продуктов процесса выплавки является своего рода «отпечатком пальцев», который может быть охарактеризован с применением геохимических методов исследования, таких как рентгенофлюоресцентный анализ (РФА), масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) и др. [Chirikure, 2014]. Масс-спектрометрические методы анализа, кроме элементного, позволяют получать данные и об изотопном составе вещества.

Использование изотопных отношений (ИО) свинца для выявления источников вещества в археологии основано на предположении, что соотношения изотопов ^{207}Pb, ^{206}Pb и ^{204}Pb различных рудных месторождений значимо отличаются друг от друга и могут быть обособлены в виде кластеров точек на графиках в координатах $^{207}Pb/^{204}Pb$ - $^{206}Pb/^{204}Pb$, представляя таким образом «отпечаток пальца» данного месторождения [Chirikure, 2014]. Сравнение такой изотопной метки с ИО свинца в готовом изделии может помочь археологам установить, связаны ли генетически рудное тело и артефакт. Среди потенциальных недостатков такого метода можно назвать перекрывающиеся значения ИО свинца от двух или более источников, смешивание сырья из различных источников, также смешивание при вторичной переработке изделий с различными источниками сырья [Chirikure, 2014]. Но, несмотря на упомянутые ограничения, использование анализа изотопных отношений свинца для выявления источников металла широко распространено в археометаллургических исследованиях.

По причине того, что объектом исследования в изотопном анализе являются весьма незначительные вариации изотопного состава элемента, его основополагающей характеристикой является прецизионность. По основным характеристикам мультиколлекторные магнитосекторные масс-спектрометры с индуктивно-связанной плазмой (МК-ИСП-МС) составляют достойную конкуренцию термоионизационной масс-спектрометрии (ТИМС), признанной эталонным методом изотопного анализа [Vanhaecke et al., 2009].

Применение внутреннего стандарта заключается в добавлении в анализируемый образец стандарта элемента с близкой массой (например, таллий при изотопном анализе свинца), и нормировании результатов всех текущих измерений изотопных отношений Pb

по эталонному значению отношения $^{205}Tl/^{203}Tl$ и с учетом интерференций изотопа ртути 204.

Прецизионность измерения изотопных отношений свинца напрямую зависит не только от корректности учета масс-дискриминации, но и от качества подготовки образцов, а именно степени очистки определяемого элемента, минимально низкого уровня контрольного (холостого) опыта, а также от высокого количественного выхода целевых компонентов в раствор. Подготовка образцов обычно заключается в хроматографическом выделении чистых фракций аналита на ионообменных смолах (BioRad Dowex AG 1x8 – для свинца).

Работа выполнена в рамках темы № 0393-2016-0025 государственного задания ИГГ УрО РАН.

Литература

1. Зайков В.В., Таиров А.Д., Зайкова Е.В., Юминов А.М., Котляров В.А. Благородные металлы в рудах и древних золотых изделиях Центральной Евразии. Челябинск: Каменный пояс, 2016. 320 с.

2. Chirikure S. Geochemistry of Ancient Metallurgy: Examples from Africa and Elsewhere // In Cerling T. and Turekian K. (eds) Treatise on Geochemistry, 2014. Vol. 14. Archaeology and Anthropology. P. 169–189.

3. Vanhaecke F., Balcaen L., Malinovsky D. Use of single-collector and multi-collector ICP-mass spectrometry for isotopic analysis // J. Anal. At. Spectrom, 2009. Vol. 24. P. 863-886.

РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ КЕРАМИКИ ИЗ ПОСЕЛЕНИЯ БРОНЗОВОГО ВЕКА КАМЕННЫЙ АМБАР

Киселева Д.В.[1], Рянская А.Д.[1], Гуляева Т.Я.[1], Карпова С.В.[1,2], Пантелеева С.Е.[3]
[1]Институт геологии и геохимии им. ак. А.Н. Заварицкого УрО РАН, Екатеринбург
[2]УрФУ им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург
[3]Институт истории и археологии УрО РАН, Екатеринбург

Введение

Керамические сосуды и их фрагменты являются одними из наиболее распространенных археологических находок. Обычно они изготовлены из глиняного сырья с различными добавками, которое затвердевает под воздействием высоких температур (обжига). При этом глинистые минералы проходят через ряд сложных термических преобразований (дегидроксиляция, разложение), которые определяют конечные свойства керамических изделий. Появление той или иной стабильной/метастабильной новообразованной фазы в процессе обжига зависит от целого ряда факторов, таких как минералогический состав используемого сырья, его гранулометрический состав, максимальная температура обжига и его длительность, а также окислительно-восстановительные (ОВ) условия атмосферы обжига (печи, костры) [Cultrone et al., 2001].

Исследование минералогического состава керамики является крайне важным для определения максимальных температур обжига и его окислительно-восстановительной (ОВ) атмосферы. Эти параметры, в свою очередь, могут дать ценную информацию о достигнутом технологическом уровне гончарного мастерства древнего общества.

Получить оценки температуры обжига можно и при исследовании минералогического состава керамик путем идентификации специфических минеральных фаз, например, первичных (минералов, присутствующих в исходном глиняном сырье и не подвергающихся каким-либо изменениям в процессе обжига), новообразованных (кристаллических фаз, образующихся при обжиге), а также вторичных (фаз, образующихся в процессах захоронения обожженной керамики). Для этого широко используется рентгенофазовый и рентгенофлюоресцентный анализ, СЭМ, ИК и Рамановская спектроскопия [Oancea et al., 2017; Kılıç et al., 2017].

Цель работы: оценка температуры и ОВ атмосферы обжига по данным рентгенофазового анализа керамики из поселения бронзового века Каменный Амбар (Южный Урал).

Материалы и методы

Исследованы 9 фрагментов керамики синташтинского типа из коллекции укрепленного поселения Каменный Амбар (Южный Урал), раскопки которого осуществлялись в 2005–2013 гг. в рамках российско-германского проекта [Корякова и др., 2011] (рис. 1). Для изученных образцов ранее был проведен технологический анализ, а также исследование элементного состава методом рентгенофлюоресцентного анализа (РФА) [Дубовцева и др., 2016]. Исследованные образцы керамики характеризовались двумя различными типами исходного сырья (ожелезненная глина различной степени запесоченности и илистая глина) и 6 основными рецептурами (Табл.) [Дубовцева и др., 2016].

Перед анализом проводили ручное измельчение проб в яшмовых ступках.

Дифрактограммы получены с использованием рентгеновского дифрактометра SHIMADZU XRD-7000. Условия проведения – фильтрованное медное излучение в диапазоне брэгговских углов 2Θ 3-70˚, скорость съемки 1˚/мин, масса навески - около 2 г. Образцы имели диаметр 25 мм, толщину - не более 2.5 мм. При подготовке проб обеспечивали плоскую и строго параллельную каемке кюветы поверхность образца, избегая, по возможности, возникновения нежелательной текстуры по граням кристаллитов за счет прессования. Предварительный качественный рентгенофазовый анализ проведен по основным рефлексам с использованием базы данных ICDD Powder Diffraction File-4 по ме-

тодике [МИ №88-16360-119-01.00076-2011]. Количественный полнопрофильный рентгенофазовый анализ проведен с помощью программного комплекса SiroQuant (Sietronics, Австралия) в соответствии с работой [Рянская и др., 2015].



Рис. 1. Внешний вид исследованных фрагментов керамики синташтинского типа из укрепленного поселения Каменный Амбар.

Таблица 1. Характеристика исследованных образцов керамики (согласно [Дубовцева и др., 2016]).

№ пп	Шифр пробы	Исходное сырье	Рецепты	Рецептурные добавки	ОВ атмосфера /температура
1	15	Илистая глина	Рецепты с тальком	Тальк, органика, песок	Восст.
2	17	Ожелезненная глина различной степени запесоченности		Тальк	-
3	40		Рецепты с раковиной	Раковина, песок	Восст.
4	7		Смешанные рецепты с тальком и шамотом	Тальк, шамот с примесью раковины	-
5	12		Смешанные рецепты с тальком и раковиной	Тальк, раковина, органика	-
6	19		Смешанные рецепты с тальком, раковиной и шамотом	Тальк, раковина, шамот	-
7	37			Тальк, раковина, тальк-содержащий шамот	Восст. / 750-800°С
8	36		Смешанные рецепты с раковиной и шамотом	Раковина, тальк-содержащий шамот	Оксисл. / 750-800°С
9	35			Раковина, шамот	750°С

Результаты и обсуждение

Результаты рентгенофазового анализа приведены в таблице 2.

Кварц, калий-полевой шпат (микроклин) и плагиоклаз (альбит) являются стабильными даже при высоких температурах (до 1100°С), следовательно, они не могут дать информацию для оценки температуры обжига [Epossi Ntah et al., 2017]. Дегидроксиляция мусковита происходит в довольно широком температурном диапазоне 800-1100°С [Grim et al., 1961]; 950-1000°С по данным [Ouahabi et al., 2015]. Поскольку мусковит обнаружен во всех изученных образцах, можно предположить, что температура обжига керамики не могла превышать 800°С.

Согласно [Rathossi, Pontikes, 2010], при температуре 850°С и выше начинают образовываться новые высокотемпературные минералы, такие как Al, Fe-клинопироксен (фас-

саит $(Ca,Na)(Mg,Fe^{2+},Fe^{3+},Al,Ti)(Si, Al)_2O_6)$), геленит $Ca_2Al_2SiO_7$, анортит $Ca_2Al_2Si_2O_8$ и волластонит $CaSiO_3$). В нашей работе данных минералов обнаружено не было, что согласуется с допущением о температуре обжига, не превышающей 800°С.

Таблица 2. Результаты количественного рентгенофазового анализа исследованных образцов керамики.

Содержание, %	**15**	**17**	**40**	**7**	**12**	**19**	**37**	**36**	**35**
Кварц	28.6	28.7	20.6	20.3	22.4	30.4	17.6	11.3	29.5
Мусковит	13.8	14	8.6	14	17.4	13.6	15.1	11	15.6
Микроклин				3.2	3.1		6.9		
Альбит	15.7	17.3	13	18	14.1	8.9	8.3	23.2	14.8
Хлорит	10.1	1.8	6			7.8	4.5	7.8	
Тремолит			14.9						
Доломит	1.3			0.3		1.8			
Тальк	26.8	32.2	30.6	39.9	28.1	22.1	22.2	38.5	11
Кальцит	1.2		5.5		12.3	14.5	23.8		27.1
Пирит	1.7	4.7	0.7	4.2	2	0.9			
Рутил	0.8	1.2		0.1	0.6		0.8		
Гематит								8.2	
Сидерит							0.8		
Гетит									1.8
Температура/ ОВ атмосфера	≤ 650°С Восст.	≤ 650°С Восст.	≤ 650°С Восст.	650-800°С Восст.	650-800°С Восст.	≤ 650°С Восст.	≤ 650°С Восст.	≤ 650°С Окисл.	650-800°С Окисл.

Кальцит начинает разлагаться между 650 и 750°С и заканчивает между 830 и 870°С [Boynton, 1980] или даже при 900°С [Cultrone et al., 2001; Rathossi et al., 2004]. При этом кальцит в керамике может иметь как первичное (из глинистого сырья или из рецептурной добавки), так и вторичное происхождение (образование в ходе процессов захоронения) [Oancea et al., 2017]. Вторичный кальцит может образовываться в результате воздействия известковых растворов, приводящих к кристаллизации вторичного кальцита, или в результате разложения или преобразования геленита вследствие его выщелачивания в процессе захоронения [Rathossi et al., 2010].

Таким образом, наличие кальцита в ряде исследованных образцов свидетельствует о температурах обжига, не превышающих температуру его разложения (~800°С), что не противоречит наличию мусковита и отсутствию высокотемпературных силикатов. При этом в образце 15 кальцит, вероятно, обусловлен поступлением из сырья (возможно, из ила), а в образцах 40, 12, 19, 37, 35 – из рецептурной добавки раковины.

Следует упомянуть, что в образце 40 отмечено высокое содержание талька (30.6%), что противоречит данным технологического анализа, по результатам которого данный образец отнесен к группе рецептов без талька (добавка раковины и песка).

Нижний температурный предел обжига может быть установлен по наличию хлорита в пробах. По данным [Maritan et al., 2006], разложение хлорита начинается при 500 - 600°С и заканчивается к 650°С. В пробах 15, 17, 40, 19, 37 и 36 установлено содержание хлорита от 1.8 до 10%, следовательно, температура обжига этих образцов не превышала 650°С. В образцах 7, 12 и 35 хлорита не обнаружено, что может свидетельствовать о его разложении при обжиге выше 650°С, но не более 800°С.

В образцах 7 и 36 также не зафиксировано кальцита. Образец 7 по результатам технологического анализа соответствует рецепту с добавлением талька и шамота с примесью

раковины. Отсутствие пиков кальцита на дифрактограмме в этом случае может быть обусловлено либо его перераспределением из шамота, содержащего раковины, приводящем к его слишком малому содержанию в конечном продукте (ниже предела чувствительности), либо отжигу первичной керамики, из которой был изготовлен шамот для добавки, при температурах, превышающих температуру разложения кальцита.

Образец 36 по результатам технологического анализа соответствует рецепту с добавлением раковины и тальк-содержащего шамота. Отсутствие кальцита в его составе не может объясняться вышеуказанными факторами, поскольку содержание кальцита в других образцах рецептов с добавлением раковины составляет от 12 до 27%. Для этого образца допустимо предположить более высокую температуру обжига, при которой произошло разложение кальцита, однако, судя по наличию хлорита, она не могла превышать 650°C. Очень низкое содержание CaO (0.9%) (по данным рентгенофлюоресцентного анализа [Дубовцева и др., 2016]) и высокое содержание талька (38.5%) в данной пробе дает основание предположить ошибочным отнесение образца к рецепту с добавлением раковины и тальк-содержащего шамота по результатам технологического анализа. Скорее, это был рецепт с добавлением талька и шамота (возможно, содержащего раковину).

Считается, что ОВ атмосфера при обжиге придает определенный цвет керамике, что, в свою очередь, обусловлено наличием соединений железа с различными степенями окисления: красноватый оттенок обычно появляется при окислительном обжиге при окислении железа до Fe^{3+}; в восстановительной атмосфере железо восстанавливается до Fe^{2+} и придает серый или черный цвет керамике [Bong et al., 2008]. Такими соединениями могут быть оксиды железа - магнетит Fe_3O_4 и гематит Fe_2O_3 [Kılıç et al., 2017]. При высоком содержании магнетита можно говорить о восстановительной атмосфере при обжиге, а при преобладающем гематите – об окислительной атмосфере [Mohamed Musthafa et al., 2010]. Наличие гетита также может служить индикатором окислительной атмосферы [Epossi Ntah et al., 2017]. В пробах 36 и 35 обнаружен гематит и гетит, следовательно, для них была характерна окислительная атмосфера обжига. Во всех остальных образцах керамики зафиксировано наличие пирита (восстановленная форма железа), а в 37 – сидерита, в котором железо также имеет степень окисления +2. Это дает основание предположить наличие восстановительной атмосферы при обжиге данных керамик.

Обобщенные оценки температур и ОВ атмосферы обжига по данным рентгенофазового анализа приведены в таблице 2.

Заключение

Рентгенофазовый анализ керамики из поселения бронзового века Каменный Амбар (Южный Урал) показал, что в состав керамик входят кварц, слюда (мусковит), хлорит, калий-полевой шпат (микроклин), плагиоклаз (альбит), тремолит, пирит и рутил. Доломит и кальцит могут присутствовать как в сырье для формовки, так и входить в состав добавок-отощителей (раковины и шамот с примесью раковины). Тальк является основным компонентом добавок и обнаружен в больших количествах во всех исследованных пробах. По наличию хлорита, кальцита и отсутствию новообразованных высокотемпературных фаз можно сделать вывод о довольно низкой температуре обжига (для ряда образцов не превышающей 650°C, а для некоторых находящейся в диапазоне 650-800°C). Атмосфера в процессе отжига была преимущественно восстановительная, и лишь для двух образцов – окислительная, о чем свидетельствует наличие окисленных соединений железа (гематита и гетита). Полученные данные не противоречат результатам технологического анализа керамик, а в некоторых случаях позволяют уточнить и дополнить их.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ №16-18-10332 (сбор, подготовка образцов керамики и интерпретация результатов - Пантелеева С.Е.); рентгенофазовый анализ выполнен в ЦКП "Геоаналитик" (Рянская А.Д., Гуляева Т.Я.) в рамках темы № 0393-2016-0025 государственного задания ИГГ УрО РАН.

Литература

1. Дубовцева Е.Н., Киселева Д.В., Пантелеева С.Е. Технологическое исследование керамики синташтинского типа из поселения Каменный Амбар // Уральский исторический вестник, 2016. № 4 (53). С. 99-110.
2. Корякова Л. Н., Краузе Р., Епимахов А.В., Шарапова С.В., Пантелеева С.Е., Берсенева Н.А., Форнасье Й., Кайзер Е., Молчанов И.В., Чечушков И.В. Археологическое исследование укрепленного поселения Каменный Амбар (Ольгино) // Археология, этнография и антропология Евразии, 2011. № 4 (48). С. 61–74.
3. МИ №88-16360-119-01.00076-2011. Горные породы и минералы. Идентификация фазового состава с использованием дифрактометра XRD-7000 фирмы “Shimadzu”. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2011. 9 с.
4. Рянская А.Д., Щапова Ю.В., Гуляева Т.Я., Галахова О.Л., Петрищева В.Г., Горбунова Н.П., Татаринова Л.А. Полнопрофильный рентгенодифракционный анализ фазово-минерального состава пород-коллекторов нефти и газа с использованием программы SiroQuant (на примере искусственных смесей) // ЕЖЕГОДНИК-2014, Тр. ИГГ УрО РАН, вып. 162, 2015. С. 267–275.
5. Bong W.S.K., Matsumura K., Nakai I. Firing Technologies and Raw Materials of Typical Early and Middle Bronze Age Pottery from Kaman-Kalehöyük: A Statistical and Chemical Analysis // Anatolian Archaeological Studies, 2008. XVII. P. 295-312.
6. Boynton R.S. Chemistry and Technology of Lime and Limestone, 2nd ed., New York: Wiley. 1980. 592 p.
7. Cultrone G., Rodríguez-Navarro C., Sebastián E., Cazalla O., de la Torre M.J. Carbonate and silicate phase reactions during ceramic firing // Eur. J. Mineral, 2001. № 13. P. 621–634.
8. Epossi Ntah Z.L., Sobott R., Fabbri B., Bente K. Characterization of some archaeological ceramics and clay samples from Zamala - Far-northern part of Cameroon (West Central Africa) // Cerâmica, 2017. № 63. P. 413-422
9. Grim R.E., Bradley W.F., Brown G., Brindley G.W. (Ed.) The X-ray Identification and Crystal Structures of Clay Minerals. London: Mineralogical Society. 1961. 544 p.
10. Kılıç N.Ç., Kılıç S., Akgül Hülya Ç. An archaeometric study of provenance and firing technology of Halaf pottery from Tilkitepe (Eastern Turkey) // Mediterranean Archaeology and Archaeometry, 2017. Vol. 17. №2. P. 35-48.
11. Maritan L., Nodari L., Mazzoli C., Milano A., Russo U. Influence of firing conditions on ceramic products: Experimental study on clay rich in organic matter // Applied Clay Science, 2006. №31. P. 1–15.
12. Mohamed Musthafa A., Janaki K., Velraj G. Microscopy, porosimetry and chemical analysis to estimate the firing temperature of some archaeological pottery shreds from India // Microchemical Journal, 2010. Vol. 95. P. 311–314.
13. Oancea A.V., Bodi G., Nica V., Ursu L., Drobota M., Cotofana C., Vasiliu A.L., Simionescu B.C., Olaru M. Multi-analytical characterization of Cucuteni pottery // Journal of the European Ceramic Society, 2017. 10.1016/j.jeurceramsoc.2017.07.018.
14. Ouahabi El M., Daoudi L. Hatert F., Fagel N. Modified mineral phases during clay ceramic firing // Clays and Clay Minerals, 2015. Vol. 63. № 5. P. 404–413.
15. Rathossi C, Pontikes Y. Effect of firing temperature and atmosphere on ceramics made of NW Peloponnese clay sediments. Part I: Reaction paths, crystalline phases, microstructure and colour // J. Eur. Ceram. Soc., 2010. № 30(9). P.1841–1851.
16. Rathossi C., Pontikes Y., Tsolis-Katagas P. Mineralogical differences between ancient sherds and experimental ceramics: indices for firing conditions and postburial alteration // Bull. Geol. Soc. Greece, 2010. №2. P. 856–865.
17. Rathossi C., Tsolis-Katagas P., Katagas C. Technology and composition of Roman pottery in northwestern Peloponnese Greece // Appl. Clay Sci., 2004. № 24. P. 313–326.

К ПРОБЛЕМЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГЕОГРАФИИ САМОЦВЕТОВ

Кисин А.Ю.[1,2]
[1]*Институт геологии и геохимии им. ак. А.Н. Заварицкого УрО РАН, Екатеринбург*
kissin@igg.uran.ru
[2]*Уральский государственный горный университет, г. Екатеринбург*

В последние десятилетия прошлого века в мире активизировались попытки установления географического происхождения самоцветов, особенно наиболее высоко ценимых (алмаз, изумруд, рубин, сапфир и др.) [Giuliani et al., 2005, 2017 и др.]. Причина этого кроется, вероятно, прежде всего, в коммерции: есть брендовые месторождения, самоцветы которых продаются по более высоким ценам. Например, рубины с месторождений Могока (бывшая Бирма) считаются лучшими в мире, что дает основание продавцу закладывать в стоимость камня дополнительную сумму. Кашмирские сапфиры также считаются лучшими в мире. Поэтому высококачественные сапфиры с других (не брендовых месторождений) выгоднее продать в Кашмире. И по многим другим самоцветам есть брендовые месторождения. Но для получения дополнительной прибыли при продаже камня необходимо подтвердить его географическое происхождение. Другая возможная причина желания знать географическое происхождение камня – это борьба с контрабандой. Но решаема ли эта задача: установление географического происхождения самоцвета?

В научной литературе при изложении результатов исследований любых природных самоцветов всегда указываются и месторождения, из которых они добыты. Например, изумруды Колумбии, Урала, Эфиопии, Сандваны, Бразилии и др. Конечно все эти изумруды различаются между собой, благодаря тем или иным особенностям генезиса. Традиционно для их диагностики использовались характерные включения в минералах. Подготовлены и изданы специальные фотоатласы включений [Gübelin, Koivula, 1997, 2005, 2008]. Безусловно, это хороший инструмент для определения происхождения камня, прежде всего – генетического. Но здесь есть свои ограничения:

- не во всех природных камнях имеются включения;
- не все включения носят однозначный диагностический характер;
- не все включения и самоцветы в полной мере представлены в фотоатласах, особенно новых месторождений;
- не все включения в минералах хорошо диагностируются, поэтому диагностика таких включений требует использования специальной аппаратуры и высокой квалификации эксперта.

Другой путь установления географического происхождения самоцветов – это особенности его химического состава, точнее – геохимические примеси, присутствующие в малых количествах, но достаточных для установления современными неразрушающими методами (оптическая, инфракрасная, рамановская спектроскопия, катодо- и УФ-люминесценция, микрозондовые методы и др.). Привлекают и изотопные исследования. Современные методы анализа позволяют находить все новые и новые «географические» отличия самоцветов. Но здесь то же есть свои проблемы. Прежде всего – это техническое оснащение геммологических лабораторий: только единицы из них могут позволить себе приобретение современного дорогостоящего оборудования и содержание штата высококвалифицированных специалистов. Вторая проблема – это база данных, которая непрерывно пополняется. И пополняется она, в том числе и недостоверными данными. Причиной тому может быть и недостаточно высокая квалификация аналитиков, и недостоверное происхождение исследованных самоцветов. Например, в публикациях можно видеть, что исследованный камень такого-то месторождения куплен на рынке. Можно ли доверять заявлениям продавца в таком случае? Ответ однозначный – нет. Многие самоцветы брендовых месторождений добыты из аллювиальных россыпей, в которых могут присутствовать камни различного генезиса (например, ювелирные корунды из мраморов, плагиокла-

зитов, амфиболитов, высокоглиноземистых гнейсов и др.). Поэтому для «географической» базы данных предпочтительнее исследования самоцветов из коренных источников.

Есть еще серьезная проблема для использования геохимических методов для установления географического происхождения самоцвета. Геологическое пространство, занятое месторождением, неоднородно и, обычно, сложно построенное. Следовательно, в пределах месторождения возможны значительные вариации «тонкой геохимии» самоцветов. Насколько эти вариации отражены в базе данных - остается неизвестным. Процесс минералообразования самоцветов растянут во времени, а иногда разделен и на этапы. Минералообразующие растворы эволюционируют и во времени и в пространстве. Меняются P-T условия минералообразования. Все это отражается и на самоцветах. Например, на Кучинском проявлении автором выделены з типа рубина и 3 типа благородной красной шпинели в мраморах [Кисин, 1991; Кисин и др., 2016]. На прогрессивном этапе метаморфизма (рост температуры и давления) сначала образовалась шпинель 1 типа (с очень высоким содержанием хрома), а затем рубин 1 типа (то же с высоким содержанием хрома). Переход к регрессивному этапу метаморфизма резко изменил состав флюидов: рубины этого этапа (2 тип) характеризуются низким и очень низким содержанием хрома. Это же характерно и для шпинели 2 типа, образовавшейся вслед за рубином 2 типа. Последующее падение давления и температуры минералообразования также отразилось на составе флюидов: корунд 3 типа, образованный на этом этапе характеризуется большими вариациями содержания Cr, Ti, Fe и других элементов. Шпинель 3 типа, образованная на данном этапе, отличается повышенным содержанием хрома, иногда цинка и марганца. Значительные вариации элементов-примесей отмечены для корундов и шпинелей всех трех типов.

Для большинства месторождений самоцветов подобные исследования не проводились и в базах данных не учитываются.

Подводя итог вышесказанному, отметим следующее. Согласимся с *Hai An Nguyen Bui* и др. (2012), что определение географического происхождения для некоторых самоцветов возможно, а бурное развитие аналитических методов способствует этому. База данных по самоцветам непрерывно повышается. Высококвалифицированные специалисты вытесняются компьютерными программами. Опытные эксперты могут в некоторых случаях определить географическое происхождение самоцвета и даже привести убедительные доказательства правильности этого. Но согласимся с высказыванием Ричарда Лиддикоата [1990], что это должно считаться только «мнением эксперта». И не следует забывать главное преимущество природного камня перед синтетическим аналогом: *он всегда индивидуален*.

Литература

1. Кисин А.Ю. Месторождения рубинов в мраморах (на примере Урала). Свердловск: Изд. УрО АН СССР, 1991. 130 с.

2. Кисин А.Ю., Мурзин В.В., Томилина А.В., Притчин М.Е. Рубин-сапфир-шпинелевая минерализация в мраморах Среднего и Южного Урала: геология, минералогия, генезис // Геология рудных месторождений. 2016. Т. 58. № 4. С. 385-402.

3. Giuliani G., Fallick A.E., Garnier V., France-Lanord C., Ohnenstetter D. Oxygen isotope composition as a tracer for the origins of rubies and sapphires. // Geology. 2005. Vol. 33, № 4, P. 249-252.

4. Giuliani G., Fallick A.E., Boyce A.J., Pardieu V., Pham V.L. Pink and red spinels in marble: trace elements, oxygen isotopes, and sources // The Canadian Mineralogist. 2017. Vol. 55, P. 743-761.

5. Gübelin E., Koivula J. Photoatlas of Inclusions in Gemstones. ABC, Zurich, Switzerland, 1997, P. 532.

6. Gübelin E., Koivula J. Photoatlas of Inclusions in Gemstones. Opinio Publishers, Basel, Switzerland, (2005, Vol. 2, p. 829; 2008, Vol. 3, P. 672).

7. Hai An Nguyen Bui, Fritsch E., Rondeau D. Geographical origin: branding or science? In Color. Spring 2012. P. 30-39.
8. Liddicoat R.T. The Country of Origin Question. // Gems and Gemology. Spring 1990. P. 247.

ГИПСЫ В КОРЕ ВЫВЕТРИВАНИЯ УГЛЕРОДИСТЫХ АЛЕВРОПЕЛИТОВ НИЖНЕГО КАРБОНА, РАЙОН Д. КОСТРОМА (Р. РЕЖ) НА ВОСТОКЕ СРЕДНЕГО УРАЛА

Коровко А.В.[1], Прибавкин С.В.[1], Степанова Т.И.[1], Садыков С.А.[2], Мизенс Г.А.[1], Дуб С.А.[1]

[1]Институт геологии и геохимии им. ак. А.Н. Заварицкого УрО РАН, Екатеринбург
[2]Институт минералогии УрО РАН, Миасс

Основной объем серы в верхней части земной коры сосредоточен в сульфатах (гипс, ангидрит), в меньших объемах в сульфидах. Гипс чаще всего образуется в процессе осадконакопления преимущественно в морских бассейнах. Кристаллизуется он и в ходе гипергенных процессов, в том числе за счет окисления сульфидов. В ограниченных объемах образование гипса связано с гидротермальными процессами.

Гипс-ангидритовые залежи на востоке Среднего Урала (Монастырское месторождение в 42 км к СВ от г. Алапаевск) связаны с пестроцветными отложениями молассоидной эвапоритовой формации межгорных депрессий, существовавших на начальных этапах проявления орогенеза. Они отнесены к карабольской свите C_3kb [Государственная…, 2011], однако возраст этих образований не вполне ясен: ранее они рассматривались в составе фаунистически охарактеризованных отложений московского яруса C_2 [Лагутенко, Постоялко, 1973].

Юго-восточнее Монастырского месторождения, в пределах восточной угленосной полосы, тяготеющей к зоне регионального Монастырского разлома [Государственная…., 1988; Коровко и др., 1997], в процессе проведения работ ГДП-200 маршрутами был обследован участок ранее выявленного в районе д. Кострома [Дорофеев и др., 1946] Ярославского (Костроминского) углепроявления. На левом берегу р. Реж в русле глубоко врезанного ручья были опробованы интенсивно рассланцованные углеродистые алевропелиты (проба Крг-16) [Коровко и др., 1997] (рис. 1). Позже в этих породах было установлено наличие мелких кристаллов гипса таблитчатого и игольчатого облика. Дополнительное обследование этого участка было проведено в 2018 году. Результаты лабораторных исследований получены в ЦКП «Геоаналитик» ИГГ (г. Екатеринбург) и ИМин (г. Миасс) УрО РАН.

Полевые исследования подтвердили, что на левобережье широтного участка р. Реж на южной и юго-восточной окраинах д. Кострома фрагментарно обнажены пакеты тектонических пластин зоны Монастырского разлома (сбросо-сдвига), имеющие С-СЗ простирания и крутые восточные падения. Помимо вулканогенных, вулканогенно-осадочных и осадочных образований девона и карбона в зоне разлома (за пределами рассматриваемого участка) присутствуют и тектонические пакеты, сложенные серпентинизированными ультрабазитами и габбро офиолитовой ассоциации, а также терригенными образованиями триаса? [Государственная…, 1988; Коровко и др., 1997]. Такое сложное строение зоны регионального Монастырского разлома свидетельствует о ее природе как полимиктового меланжа, в который вовлечены и образования мезозоя (триаса).

Таким образом, в районе д. Кострома по левому берегу р. Реж с запада на восток (и вниз по течению) обнажены (рис. 1):

1. выше устья р. Костромиха – пестроцветные песчаники, неравномерно гравийные с прослоями известняков, содержащих фауну московского яруса [Пронин, 1960, с. 92], отнесенные к усмановской свите C_2us [Государственная…, 2011]. Ширина выхода более 300 м;

2. скальные выходы ниже устья р. Костромиха – габбродолериты титаномагнетитовые оливинсодержащие, массивные, гематитизированные, экструзивного облика (обр. Кст18-1-1), в восточной эндоконтактовой зоне участками обильно миндалекаменные и с единичными ксенолитами известняков (обр. Кст18-1-2), брекчированные, карбонатизиро-

ванные. Восточный контакт тектонизирован и эродирован ручьем меридионального простирания. Ширина выхода в плане до 100 м;

3. восточнее ручья и до окончания коренных выходов в уступе высокого берега (с учетом данных горных и буровых работ [Дорофеев и др., 1946]) – пакет интенсивно дислоцированных осадочных пород, состоящий из двух основных пачек: нижней (западной) – кремнисто-карбонатно-углеродисто-глинистой преимущественно темно-серого до черного цвета с шириной выхода до 240 м (обр. Кст18-2, -3) и верхней (восточной) глинисто-карбонатно-обломочной преимущественно серо-табачного цвета с растительным детритом и единичными пластами (до 30-60 см мощностью) каменных углей (скважина Д5 [Дорофеев и др., 1946]) с шириной выхода до 250 м (обр. Кст18-4-9, -11-14). Ранее на основании определений визейского возраста микрофауны в обломках известняков верхней пачки не исключался намюрский (серпуховский) и даже среднекарбоновый возраст осадочных пород [Пронин, 1960, с. 93]. Позже образования этого пакета были отнесены к нерасчлененным отложениям нижнего карбона [Коровко и др., 1997], затем (включая и залегающие западнее экструзивные габбродолериты) к бекленищевской свите C_1bk [Государственная…, 2011]. По результатам работ 2018 г. в обломках известняков валунных полимиктовых конгломератов верхней пачки установлено наличие фауны лишь фаменского яруса верхнего девона (зона Earlandia communis обр. Кст18-8-2, Кст18-13)). В мелкодетритовых спикуловых известняках, слагающих интервал мощностью 2.8 м, определена фауна мелких фораминифер нижнего карбона: *Eotuberitina reitlingerae* M.-Macl., *Earlandia* sp. (ex gr. *minima* (?) (Bir.), *Mediocris* sp., предположительно визейского яруса (обр. Кст18-9, с.ш. 57.79159º, в.д. 62.08681º). Вдоль верхнего контакта этого горизонта известняков субсогласно залегает дайка (мощностью около 1 м) массивных гематитизированных титаномагнетит- и оливинсодержащих нечетко порфировидных неравномерно раскристаллизованных габбродолеритов триаса? с высокими содержаниями титана (1.92 %) и фосфора (P_2O_5 0.66 %) (обр. Кст18-10). Образования верхней пачки имеют крутые (около 80º) падения на В-СВ. Переход между пачками через частое неравномерное переслаивание углеродистых (черного) и безуглеродистых (зелено-серого цвета) преимущественно глинистых пород вскрыт скважинами Д5 и Д6 (рис. 1) в зоне мощностью до первых десятков м.

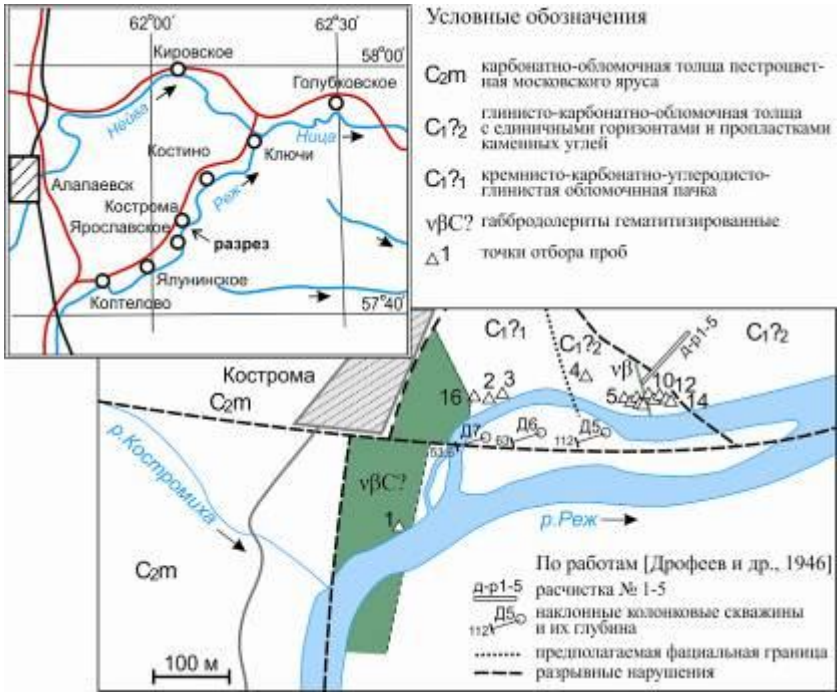


Рис. 1. Схематическое геологическое строение левого берега р. Реж в районе д. Кострома.

Рассматриваемые углеродистые алевропелиты слагают основную часть разреза кремнисто-карбонатно-углеродисто-глинистой пачки, в которой они переслаиваются с полимиктовыми алевролитами и гравелитистыми песчаниками. Их мощность достигает первых метров. В основании разреза присутствуют горизонты метаморфизованных в условиях фации зеленых сланцев светлоокрашенных карбонатно-кремнисто-глинистых алевропелитов, содержащих единичные прослои (до 5 см) темно-серых углеродисто-кремнистых алевропелитов с радиоляриями (обр. Кст18-2-1, с.ш. 57.79153º, в.д. 62.08387º). Выше по разрезу (восточнее) присутствуют горизонты (до 1 м мощностью) серых шламово-детритовых известняков катаклазированных и перекристаллизованных (обр. Кст18-3).

Химический состав гипсоносных образований коры выветривания по свилевато сланцеватым углеродистым алевропелитам черного цвета с карбонат-кварцевыми прожилками (обр. Крг-16, Крг-16-1, Кст18-3-1, с.ш. 57.79161º, в.д. 62.08413º) характеризуется большим значением потерь при прокаливании (17.2 мас. %), высоким содержанием S (1.33-1.89 мас. %), обусловленным присутствием гипса, ОВ, глинисто-гидрослюдистых минералов (табл. 1).

Таблица 1. Химический состав (мас. %) углеродистых гипсоносных алевропелитов

№ пробы	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	ппп	Сумма	S
Крг-16	45.59	1.01	20.02	5.43	0.5	0.097	1.34	6.72	0.55	1.48	0.137	17.2	100.07	1.33
Крг-16-1	44.05	1.14	21.21	6.01	0.5	0.099	1.29	6.27	0.56	1.52	0.149	17.2	100.99	1.89

Минеральный состав пород определен методами рентгеноструктурного и термического анализа. Породы состоят из кварца – 30-35%, каолинита – 14-18%, гидрослюды – 15-18%, гипса – 5-17%, гидрогетита – 5-13%, органического вещества (ОВ) – 3.5-9.1%, кальцита с доломитом – 5-15%. Также присутствует небольшое количество пирита и рутила.

Анализ органического вещества показывает наличие двух типов, обладающих разной степенью углефикации, отражающихся на дериватограммах по температурам выгорания: 315-540 ºС и 540-630 ºС. Изотопный состава углерода ОВ варьирует в диапазоне от -17 до -22‰ (табл. 2) и близок значениям для биомассы [Rollinson, 1999].

Гипсы представлены двумя генерациями, различающимися морфологически и временем формирования: ранней – с таблитчатой, и поздней – с длиннопризматической до игольчатой формой кристаллов (рис. 2). Таблитчатые кристаллографически полностью оформленные кристаллы размером до 0.5-1.5 мм (h:l=1:1-1:3), представленные монокристаллами, характерными двойниками типа «ласточкина хвоста» и сростками, содержат внутри незначительное количество незакономерно («дымообразно») расположенных включений ОВ (рис. 2а, б) и часто покрыты углеродистой «рубашкой». Длиннопризматические (до «обелисковидных») и игольчатые кристаллы (размером до 1.5-3.0 мм, h:l=1:5-1:10) второй генерации формировались однонаправленно, нарастая в том числе и на таблитчатые кристаллы первой генерации. Они содержат многочисленные включения ОВ, распределенного как по зонам роста, так и вдоль двойниковых швов (рис. 2в).

Вариации величин $\delta^{34}S$ гипсов приведены в табл. 2. Эти значения колеблются около нуля в диапазоне от -1.5 до +1.5‰, при этом следует отметить некоторое «смещение» величин $\delta^{34}S$ игольчатых кристаллов гипса второй генерации в сторону отрицательных значений (изотопное облегчение серы).

Изотопный состав $\delta^{18}O$ в таблитчатых и игольчатых кристаллах гипса близок (табл. 3). Расчет изотопного равновесия гипс-вода [Fontes, 1965] указывает на изотопный состав $\delta^{18}O$ воды от -7 до -11‰. Однако нельзя исключать нарушение изотопного состава вслед-

ствие присутствия кислорода в составе ОВ, образующего включения в гипсе. Тем не менее, мы можем предположить, что вода скорее имела атмосферное происхождение [Rollinson, 1999].

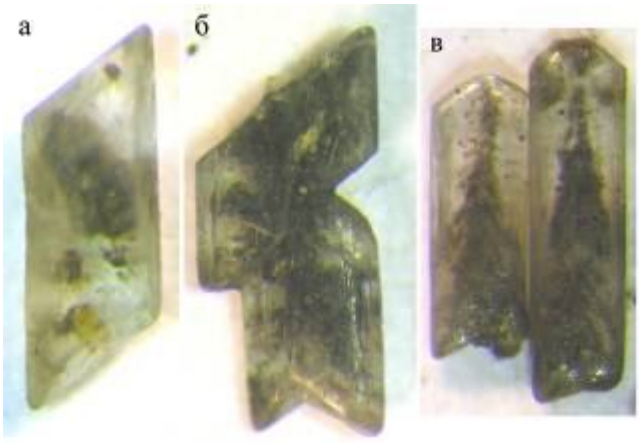


Рис. 2. Формы кристаллов гипса первой (а, б) и второй (в) генераций в углеродистых алевропелитах.

Полученный впервые пока немногочисленный комплекс данных о составе и залегании метаморфизованных углеродистых алевропелитов, в т.ч. и данных об изотопном составе ОВ, гипса, позволяют высказать лишь начальные положения о времени и условиях формирования осадочных образований рассматриваемого разреза и о природе серы.

Табл. 2. Изотопный составов S, O и C гипсоносных углеродистых алевропелитов.

Номер пробы	Порода, минерал	Изотопный состав, ‰		
		$\delta^{13}C$ PDB	$\delta^{34}S$ CDT	$\delta^{18}O$ VSMOW
Крг-16	Алевропелит углеродистый гипсоносный	-17.73÷-19.95		
Крг-16ГП	Гипс таблитчатый		-0.88÷+1.44	-6.66
Крг-16ГП-1	Гипс игольчатый		-1.46÷+0.24	-6.34
Крг-16ГП-3	Углеродистая «рубашка» на кристаллах гипса	-21.19÷-18.73		

Выделение в рассматриваемом фрагменте разреза тектонической зоны нижней и верхней пачек нижнего карбона в определенной мере условно, так как нужны более корректные данные об условиях залегания пород. Накопление глинистого (илистого) материала нижней (?) углеродистой пачки проходило, вероятно, в достаточно глубоководной депрессии, постепенно заполняющейся обломочным материалом, в т.ч. сносимым и с прилегающей суши. В таких обстановках, помимо аноксидной среды, благоприятствующей накоплению высокоуглеродистых отложений, часто возникают и эвксинные условия (современный пример – Чёрное море): за счёт деятельности анаэробных сульфат-редуцирующих бактерий в придонном осадке происходит восстановление серы растворённого сульфата и генерация сероводорода. Этот процесс сопровождается существенным фракционированием изотопов серы, при этом H_2S обогащается лёгким изотопом. При наличии реакционно-способного железа происходит образование гидротроилита ($FeS \cdot nH_2O$) – неустойчивого минерала, с течением времени переходящего в пирит или марказит [Гаврилов, 2010; Розанов, 2018]. Впоследствии зараженные сульфидом железа высокоуглеродистые отложения были метаморфизованы с образованием углеродистых кварц-слюдисто-карбонатных сланцев в т.ч. и турмалинсодержащих. При этом метаморфизм мог иметь контактовый характер вследствие термального воздействия габбродолеритов.

Помимо первично бактериального образования сульфидного вещества сульфидизация сланцев могла произойти и под воздействием интрузии габбродолеритов. Также нельзя исключать и наличие в породах первично осадочных сульфатов.

Широкое развитие кристаллов гипса в коре выветривания наиболее богатых углеродистым веществом сланцев скорее связано с окислением сульфидов, нежели наличием гипса или ангидрита в метаморфизованных осадочных породах разреза, хотя и это не исключено. На связь гипса с зоной гипергенеза сульфидсодержащих отложений прежде всего указывают его морфологические особенности, фиксация сульфида серы на рентгено- и термограммах, изотопные значения серы и кислорода. Последние предполагают его образование в результате окисления сульфида углеродистых отложений пресными водами.

Полученные результаты указывают на необходимость проведения дальнейших исследований для целей корректного определения условий осадконакоплений и метаморфизма, возраста, и металлогенической специализации углеродистых пород района д. Кострома.

Работа выполнена в рамках темы № 0393-2018-0027 государственного задания ИГГ УрО РАН.

Литература

1. Гаврилов Ю.О. Диагенетическая миграция сульфидов в отложениях различных обстановок седиментации // Литология и полезные ископаемые, 2010. № 2. С. 133-150.

2. Государственная геологическая карта СССР масштаба 1:200 000. Серия Зауральская. Лист 0-41-XXI. Ред. Шуб В.С. (авторы Савельева К.П., Никулина Г.С., Синицких Е.С.). Свердловск: УКСЭ, 1988. 131 с.

3. Государственная геологическая карта РФ. Масштаб 1:1 000 000 (третье поколение). Серия Уральская. Лист О-41 – Екатеринбург. СПб.: Картфабрика ВСЕГЕИ, 2011. 492 с. (Минприроды России, Роснедра, ФГУП «ВСЕГЕИ», ОАО «УГСЭ»).

4. Дорофеев П.Н., Латников Ф.У. Геологическое строение участка долины р. Реж между дд. Русаковой и Ветлугиной. Отчет Елкинской (Ярославской) партии УГГУ за 1940-1943 гг. Свердловск: УГГУ, 1946. 10 с.

5. Коровко А.В. и др. Информационный отчет по геологическому доизучению масштаба 1:200 000 и подготовке к изданию Госгеолкарты-200 (новая серия) листов 0-41-XXI и XXVII (Красногвардейская площадь) за 1994-1997 г.г. Г. Верхняя Пышма: ОАО «СУГРЭ», 1997. 130 с.

6. Лагутенко В.Н., Постоялко М.В. К стратиграфии и палеогеографии нижне- и среднекаменноугольных отложений восточного склона Среднего Урала // Стратиграфия и нефтеносность карбона Западного Урала и Приуралья. Пермь, 1973. С. 129-139.

7. Пронин А.А. Карбон восточного склона Среднего Урала // Тр. Горно-геологического ин-та УФАН СССР. Вып. 36. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1960. 230 с.

8. Розанов А.Г. О сульфидах в донных осадках северо-восточной части Черного моря // Доклады АН. 2018. Т. 479. № 3. С. 322-324.

9. Fontes J.-Ch. Fractionnement isotopique dans l'eau de cristallisation du sulfate de calcium // Geol. Rundsch., 1965. Vol. 55. P. 172-178.

10. Rollinson H.R. Using geochemical data: evaluation, presentation, interpretation / Essex: London Group UK Ltd., 1994. 352 p.

ОСОБЕННОСТИ ХИМИЗМА КАРБОНАТНЫХ МИНЕРАЛОВ ВЕРХНЕКАМСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ КАЛИЙНЫХ СОЛЕЙ (ПЕРМСКИЙ КРАЙ)

Коротченкова О.В.
ГИ УрО РАН, Пермь, korotchenkova@mi-perm.ru

Верхнекамское месторождение калийных солей (ВКМКС) находится в Пермском крае (гг. Березники, Соликамск). Структурно оно приурочено к Соликамской впадине Предуральского краевого прогиба и представляет собой линзообразную субгоризонтальную залежь кунгурского возраста, вытянутую в меридиональном направлении, размером 205×55 км [Кудряшов, 2001]. Залежь мощностью до 550 м имеет слоистое строение и снизу–вверх состоит из галитовой зоны (подстилающая каменная соль ПдКС), сильвиновой (СЗ) и карналлитовой (КЗ), последние две в свою очередь представлены переслаиванием калийных и каменной солей. В разрезе месторождения встречаются зоны латеральной смены карналлититов сильвинитами и сильвинитов галититами (зоны разубоживания/замещения), генезис которых остается предметом дискуссии.

Карбонаты, наряду с сульфатами, являются одними из наиболее распространенных минералов нерастворимого остатка соляных пород ВКМКС. Впервые на месторождении они были диагностированы в 1930 г. И.В. Пуаре оптическим методом – в образцах каменной соли им были выявлены ромбоэдры сидерита и магнезита. Поздние более детальные исследования минералов [Дубинина, 1954; Третьяков, Сидоров, 1979; Иванов, Воронова, 1975 и др.] позволили тщательнее определить состав карбонатов, а также выявить их морфологические особенности. В 2000 году Н.М. Джинoридзе с соавторами [Петротектонические…, 2000] обобщил имеющиеся на тот момент данные по изменению состава и распределению карбонатных минералов в пределах месторождения. Для нормального (с минимальным проявлением процессов разубоживания/замещения) разреза соляной толщи установлены следующие закономерности:

– преобладающие карбонатные минералы н.о. соляных пород – доломит и магнезит (в том числе минералы доломит-анкеритового и магнезит-брейнеритового рядов);

– вверх по разрезу соляной толщи (каменная соль–сильвинит–карналлитит) увеличивается доля магнезита;

– отмечается изменчивость состава в пределах ряда и наличие зональных кристаллов;

– карбонатные минералы встречаются главным образом в виде идиоморфных кристаллов ромбоэдрического облика (доломит), пинакоидально-ромбоэдрического (псевдооктаэдрического) (члены доломит-анкеритового ряда) и ромбоэдрически-пинакоидального (магнезит).

В качестве фактического материала послужил керн одной скважины (около 400 пог.м). При петрографических исследованиях была установлена незначительная степень изменения (разубоживания) разреза, что позволяет использовать его в качестве эталонного (нормального) для дальнейших реконструкций условий минералообразования, в том числе в зонах разубоживания/замещения.

Керновый материал подвергался полному послойному растворению в воде с получением нерастворимого остатка (н.о.). Далее проводилось исследование класса 0.25–2 мм с использованием сканирующего электронного микроскопа VEGA 3 LMH (Tescan) с системой рентгеновского энергодисперсионного микроанализа Oxford Instruments INCA Energy 250/X-max 20 (Горный институт УрО РАН, г. Пермь).

Всего для карбонатных минералов было сделано около 1500 микрозондовых анализов, из которых на долю доломита приходится 82 %, кальцита и магнезита – 11 и 7 соответственно. В большинстве из них фиксируется примесь железа и марганца. Причем в

кальците КЗ превалирует марганец (родохрозитовый минал до 6.9 мол. %), в магнезите КЗ – железо (сидеритовый до 11.15 мол. %).

Кальцит встречается по разрезу изредка, но большее количество зафиксировано в пластах В, Г, Д карналлитовой зоны и надсоляных отложениях. Преобладающие формы – острый ромбоэдр и скаленоэдр. Цвет преимущественно бесцветный (надсоляные отложения) и красный различной интенсивности (КЗ).

Магнезит присутствует главным образом в карналлитовой зоне в виде пинакоидальных кристаллов бесцветных, бежевых или белых.

Доломит встречается во всех пластах соляной толщи, но его доля в н.о. заметно увеличивается в средней части карналлитовой зоны (пласты от В до Ж). Именно в этом интервале глубин минерал отличается цветовым и морфологическим разнообразием. Цвет варьирует от бесцветного до красного и коричневого различных оттенков и интенсивности (рис. 1). Средний размер доломитовых кристаллов 0.3–0.5 мм. В морфологическом плане для доломита характерен широкий диапазон комбинаций ромбоэдра (часто нескольких) и пинакоида – от ромбоэдрических, изометричных (бочонковидных, псевдооктаэдрических) до пинакоидальных (листоватых) индивидов (рис. 2). Пинакоидальный габитус наблюдается преимущественно в карналлитовой зоне и вверх по разрезу (к кровле КЗ) его роль возрастает.

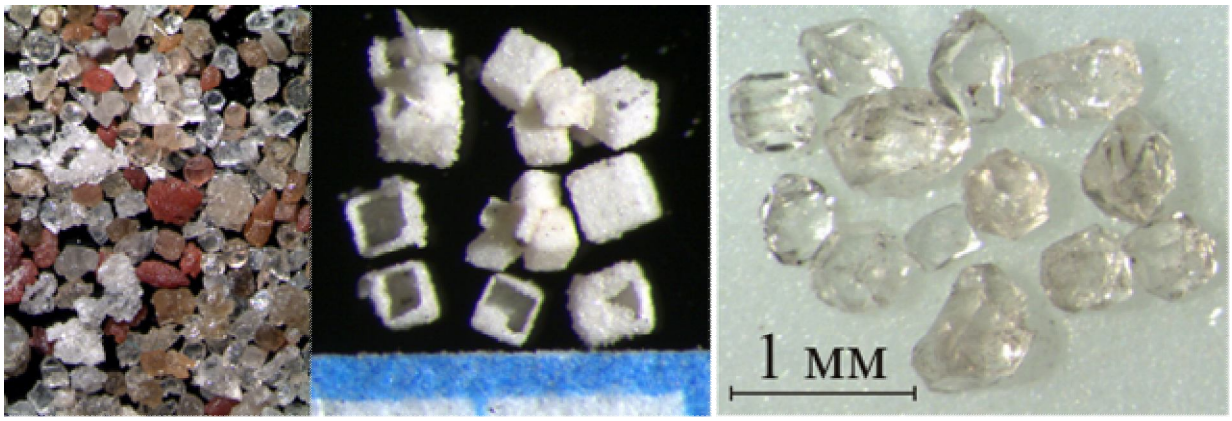


Рис. 1. Различные цвета кристаллов и агрегатов доломита

Поведение примесных железа и марганца незначительно, но различается. В целом по разрезу месторождения (ПдКС, СЗ, КЗ и надсоляные отложения) можно отметить небольшое увеличение содержания марганца в КЗ и в меньшей степени в СЗ, менее выраженное обратное поведение наблюдается для железа – относительно высокие содержания в преимущественно галитовых отложениях (ПдКС и надсоляные) (рис. 3). Более детальное изучение поведения этих элементов в пределах КЗ позволило отметить небольшое увеличение доли марганцевого минала от ее подошвы к пласту Ж (рис. 4.) на фоне очень незначительного уменьшения железистого. Необходимо отметить, что с пласта Ж мощность калийно-магниевых солей значительно снижается и в разрезе увеличивается роль каменных солей.

В сильвинитовой зоне окраска пород красная до сургучно-красной, что обусловлено значительным содержанием красящего оксидно-железистого (гематитового) вещества в сильвинитах. Вероятно, этим фактом объясняется наличие «выскоков» на графике содержаний железа.

В некоторых зернах доломита, особенно пинакоидального облика, отчетливо заметна зональность, обусловленная различным содержанием железа и марганца (рис. 5). На графике видно, что центральная часть зерен более железистая, а краевая – марганцовистая. Аналогичное поведение этих элементов зафиксировано и для борных минералов ряда чемберсит–эрикаит [Коротченкова, 2015].

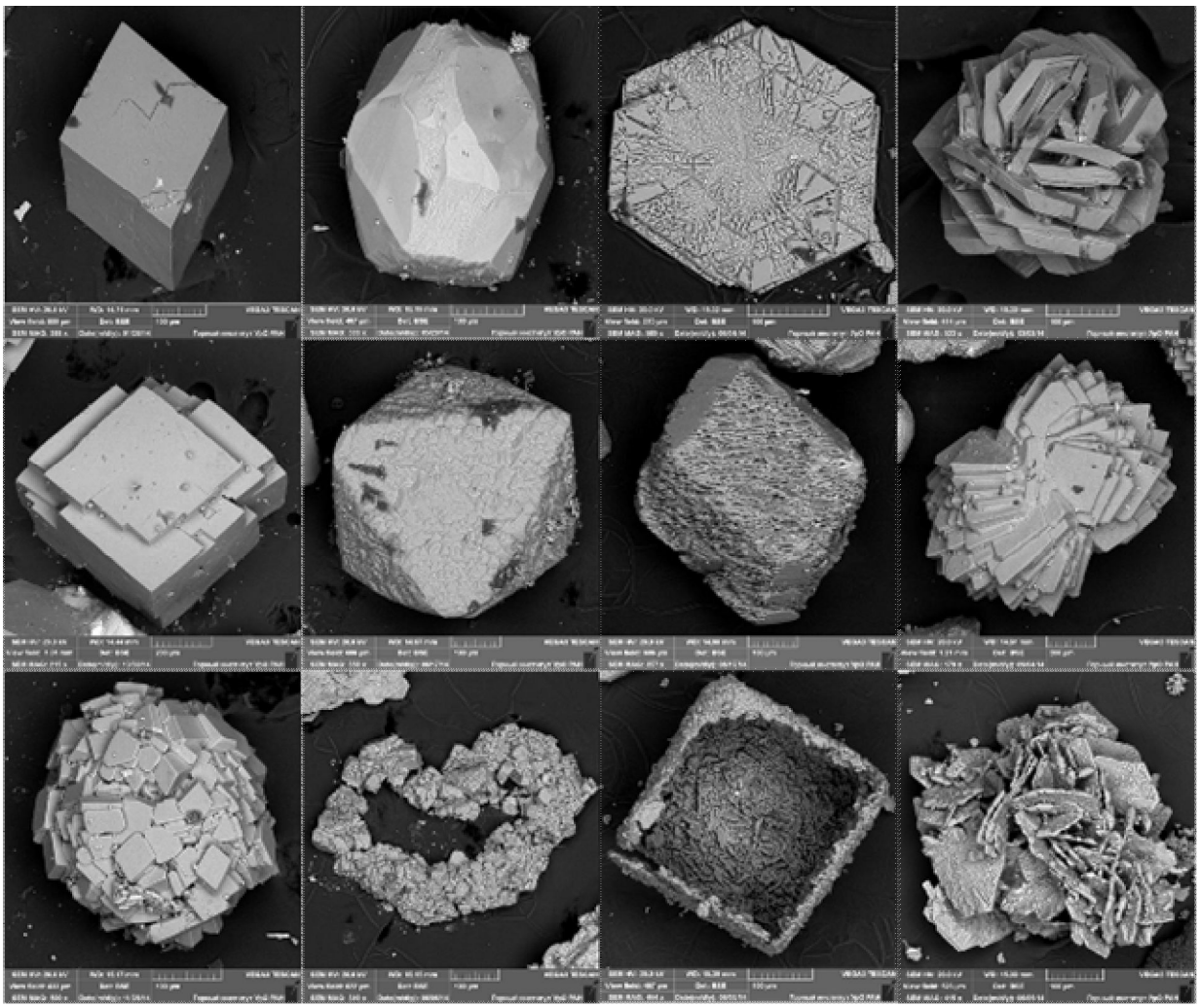


Рис. 2. Морфологическое разнообразие кристаллов и агрегатов доломита

Каких-либо зависимостей между цветом, морфологией и химическим составом карбонатных минералов выявить пока не удалось, однако из графиков видно, что даже в пределах отдельных пластов КЗ для доломитов характерно наличие нескольких генераций. Это же находит подтверждение и в присутствии в н.о. сростков карбонатных минералов с новообразованными сульфидами (пирит, халькопирит и др.), гипсом, кварцем и другими, что указывает, в частности, на постседиментационное проявление процессов сульфатредукции. Предполагается дальнейшая работа с имеющейся базой.

Таким образом, для карбонатных минералов «нормального» (неизмененного или минимально измененного процессами замещения) разреза ВКМКС характерны следующие особенности (с учетом данных предшественников):

– преобладающим и сквозным карбонатным минералом является доломит, а кальцит и магнезит встречаются спорадически, последний главным образом в карналлитовой зоне;

– в химическом составе отмечаются примеси железа и марганца, причем первый больше характерен для магнезита, а второй – кальцита;

– доломиты калийно-магниевых солей (СЗ, КЗ) чуть больше обогащены марганцем, натриевых солей (ПдКС, надсоляные отложения) – железом;

– некоторые доломитовые кристаллы демонстрируют химическую зональность – центральные части более железистые, краевые – марганцовистые;

Исследования, приведенные в данной работе, позволили уточнить содержания и поведение примесных элементов в карбонатных минералах неизмененного разреза с целью дальнейших реконструкций условий минералообразования, в том числе в зонах разу

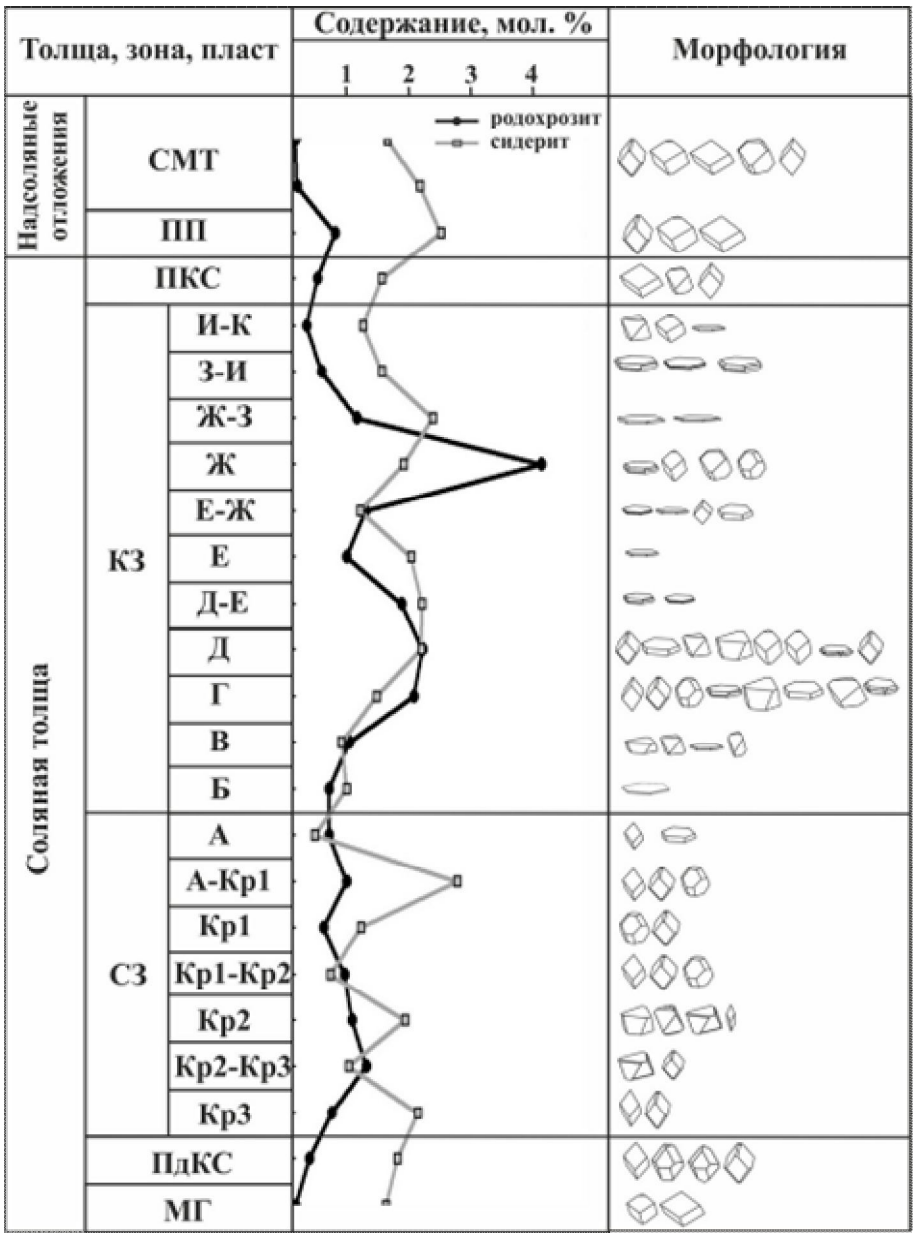


Рис. 3. Морфология кристаллов доломита и содержание в них железа и марганца по разрезу ВКМКС. СМТ – соляно-мергельная толща, ПП – переходная пачка, ПКС – покровная каменная соль, МГ – маркирующий горизонт.

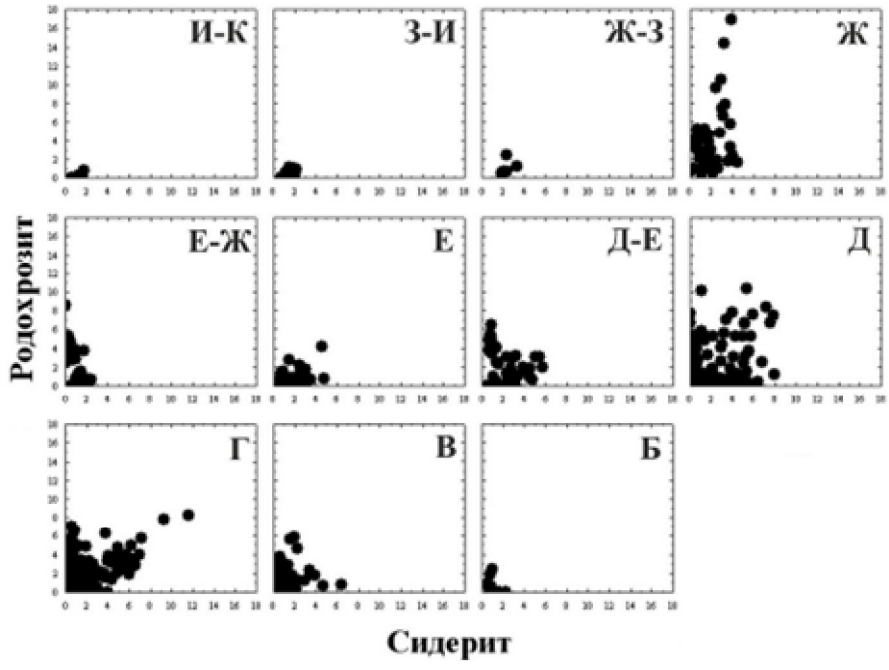


Рис. 4. Содержание сидеритового и родохрозитового миналов (мол. %) в доломитах из карналлитовой зоны

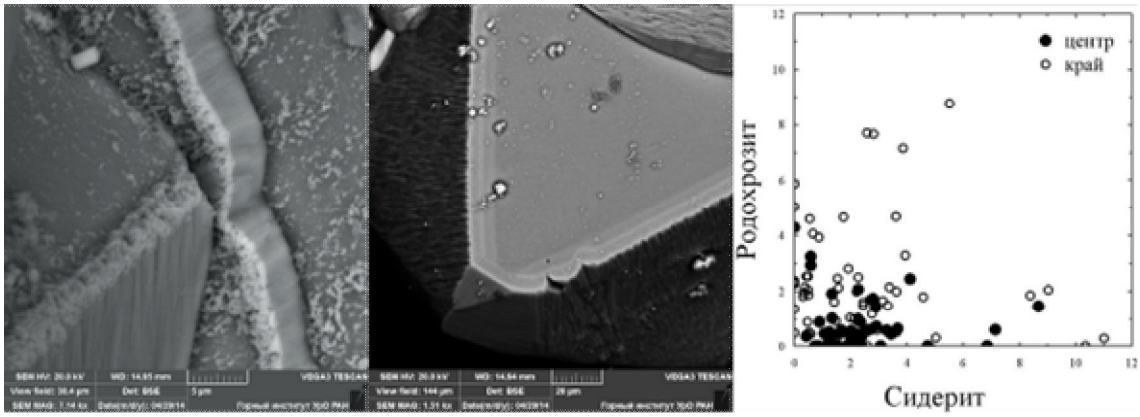


Рис. 5. Химическая зональность доломитовых кристаллови и содержание сидеритового и родохрозитового миналов (мол. %) в центральной и краевой частях.

боживания/замещения. Выявленные особенности, схожие с таковыми в боратах, указывают на вертикальную геохимическую зональность минералообразующей среды ВКМКС.

Работа выполнена при поддержке проекта РФФИ 18-05-00046.

Литература

1. Дубинина В.Н. К минералогии и петрографии Верхнекамского месторождения // Материалы по петрографии районов соленакопления. Тр. ВНИИГ. 1954. Вып. 29. С. 3–128.

2. Иванов А.А., Воронова М.Л. Верхнекамское месторождение калийных солей. Л.: Недра, 1975. 219 с.

3. Коротченкова О.В. Бораты из солей Половодовского участка Верхнекамского месторождения // Стратегия и процессы освоения георесурсов: сб. научн. тр. Вып.13 / ГИ УрО РАН. Пермь, 2015. С. 6–9.

4. Кудряшов А.И. Верхнекамское месторождение солей. Пермь: ГИ УрО РАН, 2001. 429 с.

5. Петротектонические основы безопасной эксплуатации Верхнекамского месторождения калийно-магниевых солей / Н.М. Джиноридзе, М.Г.Аристаров, А.И. Поликарпов и др. СПб; Соликамск, 2000. 400 с.

6. Третьяков Ю.А., Сидоров И.В. Состав сульфатов, карбонатов и гидрослюды в соляных отложениях юго-восточной части Верхнекамского калийного месторождения // Тр. ВНИИГ. Л. 1974. Вып. 71. С. 18–25.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗУЧЕНИЯ КАРБОНАТОВ И СУЛЬФИДОВ ТРУБЧАТЫХ ПОСТРОЕК ИЗ ОТЛОЖЕНИЙ ВЕРХНЕГО ТРИАСА (ЮЖНЫЙ БЕРЕГ КРЫМА)

Лысенко В.И.[1], Котляров В.А.[2]
[1]Филиал МГУ им. М.В. Ломоносова в Севастополе
niagara_sev@mail.ru
[2]Институт минералогии УрО РАН, Миасс, Ильменский заповедник
100126@mineralogy.ru

Исследованиям минералого-геохимических особенностей современных сульфидных построек «чёрных курильщиков» гидротермальных полей Мирового океана и палеозойских трубчатых тел сульфидных месторождений [Лисицын и др., 1990; Масленников, 2006] посвящено огромное количество работ. По последним данным, сульфидные трубы в разных тектонических структурах океанов и месторождений различаются минеральным составом, зональностью строения и геохимией. Общими признаками для них являются: внешняя морфология, сульфидный состав материала построек с незначительной примесью кварца, барита и ангидрита, а также нахождение вблизи гидротермальных полей [Лисицын и др., 1990; Масленников, 2006]. В настоящей статье приводятся данные исследования минералогии трубчатых строений, найденных автором на поверхности лавового палеопотока андезитов в породах верхнего триаса Горного Крыма. Находки имеют большое морфологическое сходство с современными сульфидными трубами «чёрных курильщиков», но отличаются от них минеральным составом и размерами [Лысенко, 2017]. Обнаруженные трубчатые строения позволяют пересмотреть историю развития вулканизма в Горном Крыму.

Целью данной работы является изучение минералогии сульфидов и карбонатов из трубчатых построек на поверхности лавовых палеопотоков для познания их генезиса.

Магматические тела подводных лавовых палеопотоков с описанными находками сульфидно-карбонатных труб находятся в верхней части южного макросклона главной гряды Крымских гор над поселком Тессели [Лысенко, 2017]. Согласно полевым исследованиям автора, большинство сульфидно-карбонатных построек имеют хорошо выраженное направление роста, перпендикулярное поверхности лав и слоистости вмещающей толщи. В основном они имеют вид вертикальных или слабоизогнутых цилиндрических тел длиной до 80 см и диаметром до 10 см [Лысенко, 2017]. Сульфидно-карбонатные постройки имеют довольно резкие контакты с эффузивными и вмещающими породами таврической серии.

По всей длине на срезах сульфидно-карбонатных построек просматривается концентрическая зональность, которая подчеркивается цветовой гаммой карбонатов и сульфидов. Зоны характеризуются прерывистым строением и непостоянной мощностью, чем отличаются от строения концентрических конкреций и стяжений [Лысенко, 2017]. Элементы концентрической вертикальной зональности нарушаются в местах перегиба и раздувов трубчатых тел. С некоторой условностью в поперечном и продольном разрезах сульфидно-карбонатной палеопостроек можно выделить следующие зоны: центральную; промежуточную; боковую и зону бактериального обрастания [Лысенко, 2017].

В центральной части построек находится полоска осветления с прерывистой сульфидной минерализацией. Возможно, что это – «флюидный канал» (рис. 1). В продольном разрезе он имеет волнистое неровное строение и диаметр от 5 до 200 мм [Лысенко, 2017]. «Флюидальный канал» сложен крупно- и средне кристаллическим чёрно-коричневым или зеленоватым карбонатом. В нём встречаются высыпки мелких кристаллов галенита, сфалерита, халькопирита, пирита и псевдоморфозы марказита по пирротину (рис. 2). Часто сульфидные раздувы в центральной части имеют размеры до 2.0 см и представлены

сростками крупнокристаллического пирита. В пространстве между его кристаллами встречаются вкрапленники галенита, халькопирита, сфалерита, пирротина и марказита. Реже встречаются пятна и прожилки белого цвета хорошо раскристаллизованного накрита, образование которого обычно связано с гидротермальными процессами. Границы центральной зоны с промежуточной довольно неровные и расплывчатые. Промежуточная зона имеет более светлую окраску и сложена главным образом сферолитами карбонатов, а также редкими включениями сфалерита, халькопирита, ангидрита, барита, кварца и пирита. Сферолиты карбонатов предположительно образованы сообществом метанотрофных прокариот и архей [Лысенко, 2017]. Кроме этого, в этой зоне встречаются обломки туфов андезитов, пепловый материал вулканического стекла и многочисленные трубочки червей, выполненные карбонатом и сульфидами. Контакты промежуточной зоны с боковой очень резкие и прямолинейные.

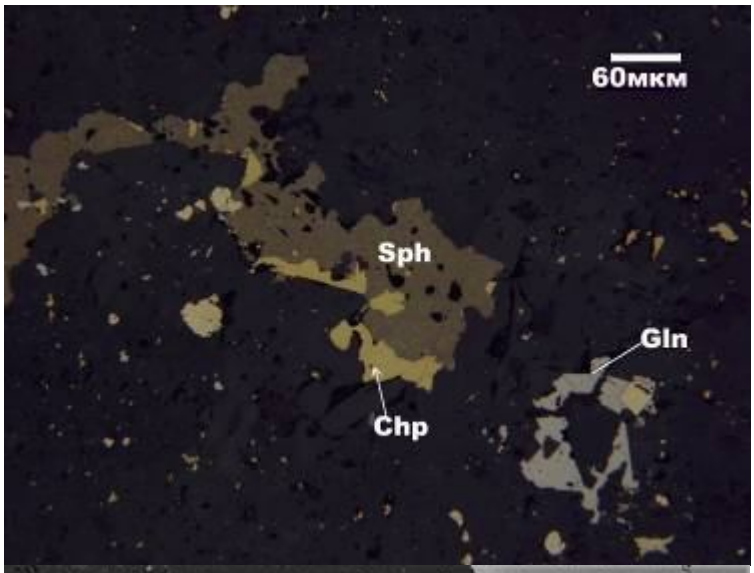


Рис. 1. Галенит (Gln), халькопирит (Chp) и сфалерит (Shp) в зоне «сульфидного канала».

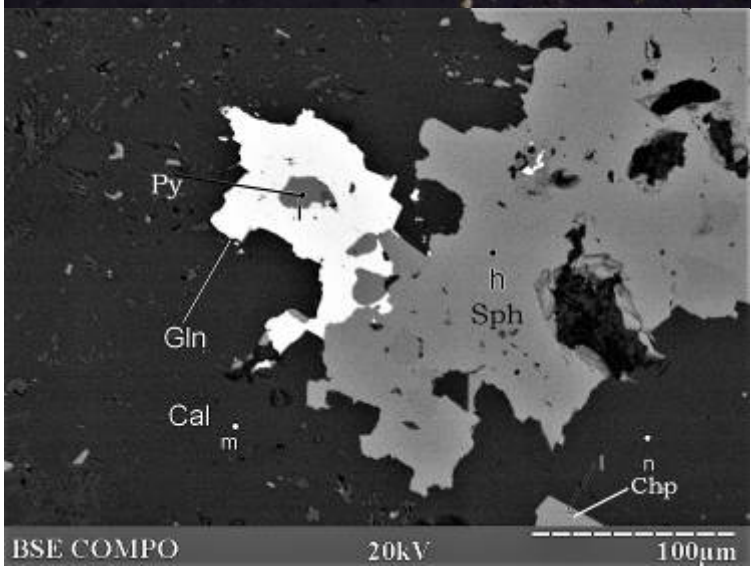


Рис. 2. Сульфидная минерализация галенита (Gln), халькопирита (Chp), сфалерита (Shp) и пирита (Py) в центральной зоне сульфидно-карбонатной постройки.

Боковая зона сложена крупнокристаллическим черно-коричневым, реже серовато-зеленым полупрозрачным карбонатом. Её мощность в разных местах постройки меняется от 2.0 до 20.0 мм. В некоторых частях наблюдаются полосы осветления, параллельные боковой поверхности. Сульфидная минерализация в этой зоне представлена редкой вкрапленностью пирита и псевдоморфозами марказита по пирротину. Её граница с внешним слоем бактериального обрастания довольно резкая и волнистая. Зона бактериального обрастания часто состоит из нескольких слоев, разделенных примазками глинистого материала, и имеют общую мощность от 2.0 до 25.0 мм. Серые и черно-коричневые сферолиты

карбоната составляют 40-60% общего объёма зоны обрастания [Лысенко, 2017]. Они являются цементом пеплового и алевролитового материала, который принимает участие в строении этой зоны.

Изучение карбонатов и сульфидов было продолжено с помощью растрового электронного микроскопа РЗММА-202М, снабжённого рентгеновским энергодисперсионным спектрометром, а исследование элементов примесей в сульфидах определялись методом лазерной абляции на масс-спектрометре Agilent 7700x с индуктивно связанной плазмой (LA-ICP-MS). Данные работы выполнялись в Институте минералогии УрО РАН, г. Миасс.

Выше отмечалось, что карбонаты хорошо различаются по цвету и морфологии кристаллов. Цветовая окраска связана с наличием в них битумов и хлоритов, что подтверждается растворением карбонатов в кислоте. В центральной зоне основная часть карбонатов представлена кальцитом с примесью Mn, Fe и Sr. Их приведенные формулы по данным анализов можно изобразить в виде $(Ca_{0,95}Mn_{0,04}Fe_{0,01})CO_3$ и $(Ca_{0,87}Mn_{0,10}Fe_{0,02}Sr_{0,01})CO_3$. Повышенные содержания марганца (2.2-5.2 %) и железа (0.51-0.97) указывают, что формирование карбонатных построек происходило с участием глубинных флюидов. Высокие концентрации стронция (0.11%) в сферолитовом карбонатном материале связаны с процессами бактериального хемосинтеза. По результатам анализов в флюидном канале выявлены отдельные кристаллы анкерита [$Ca_{0,95}$ $(Fe_{0,67}Mg_{0,24}Mn_{0,09})CO_3$ и $Ca_{0,95}$ $(Fe_{0,67}Mg_{0,24}Mn_{0,09})CO_3$]. На связь образования анкерита с гидротермальными процессами указывают высокие содержания Mn и Fe. Находку церуссита вблизи галенита можно было бы объяснить выветриванием материала постройки, но при этом необходимо отметить что, отсутствуют следы окисления других сульфидов в образце и довольно высокие содержания меди (2.9 %) в минерале.

В крымских сульфидно-карбонатных постройках не встречаются выделения колломорфного и фромбоидального пирита. Обычно он представлен в виде отдельных кристаллов или их сростков, имеющих кубический и пентагондодекаэдрический габитус. Довольно часто верхняя часть концовки флюидных каналов запечатана крупными кристаллами пирита кубической формы. При травлении кислотой просматривается зональность пирита. Отдельные кристаллы пирита характеризуются повышенными содержаниями никеля (0.76-1.17%). По данным определения методом LA-ICP-MS для пирита характерны высокие содержания следующих элементов примесей: As (166-2870 г/т), Pb (39.5-303 г/т), Se (12.1-127.5 г/т), Sb (7.45-49.7 г/т), Te (5.4-23.0 г/т), Mn (5.6-25.1 г/т), Ag (0.53- 2.08 г/т) и Bi (0.067-2.27 г/т). По результатам геохимического опробования таблитчатый марказит резко отличается от пирита более повышенными концентрациями As (1032-1640 г/т), Se (50.3-345.5 г/т), Zn (0.2-302.5 г/т), Sb (119.2-247.3 г/т), Cu (6.7-147.3 г/т), Pb (28.5-121 г/т), Te (11.2-75.3 г/т), Ni (0.08-120.0 г/т), Ge (1.6-2.9 г/т), Bi (0.47-2.78 г/т) Ag (0.83- 2.28 г/т) и Au (0.058-0.217 г/т).

Сфалерит образует крупные выделения в центральной и боковых зонах, а также его мелкие пятна встречаются в крупных кристаллах пирита. Его выделения покрыты тонкой эмульсионной плёнкой халькопирита (халькопиритовая болезнь). Поэтому анализы сфалерита характеризуются повышенными содержаниями Fe (10.34-12.21%) и Cu (11.09-13.56%), а его приведённая формула $Zn_{0,69}Fe_{0,17}Cu_{0,15}S_{0,98}$. В нём отмечаются повышенные концентрации Cd (500.1-565.2 г/т), As (1.8-469.3 г/т), Hg (81.1-268.3 г/т), Pb (117.2-232.3 г/т), Co (156.1-186.5 г/т), Sn (12.2-105.3 г/т), Se (59.6-100.8 г/т), In (71.9-99.2 г/т), Ag (15.4-26.0 г/т) и Au (0.052-0.099 г/т). Высокие содержания ртути указывают на средние температуры гидротермальных процессов.

Галенит и халькопирит встречаются в виде мелкой вкрапленности совместно со сфалеритом, а реже с пиритом. Значительная их часть находится в центральной зоне вблизи флюидного канала. По результатам анализов, выполненных на растровом электронном микроскопе РЗММА -202М, состав халькопирита: Cu (34.31-34.39%), Fe (30.48-31.06), S (34.71-34.9), а галенита – Pb (86.22-87.79%), S (12.03-13.21%). Данные результаты почти не отличаются от теоретических содержаний этих элементов в минералах.

Отдельные кристаллы псевдоморфоз марказита по пирротину и их сростки довольно часто встречаются в центральных и боковых зонах сульфидно-карбонатных построек (рис. 3). Обычно они имеют удлиненную призматическую форму размером до 10 мм. Довольно часто эти псевдоморфозы встречаются совместно с пепловым материалом вулканического стекла. Возможно поэтому, марказит, образующий псевдоморфозы по пирротину, содержит повышенный спектр химических элементов с высокими концентрациями: As (2362-4580 г/т), Mn (5.3-1251.3 г/т), Ni (151.2-1141.1г/т), Cu (229.5-1128.2 г/т), Co (62.1-739.2 г/т), Zn (18.7-407.5 г/т), Sb (111.4-230.6 г/т), Pb (180.2-177.5 г/т), Te (8.9-129.0 г/т), Se (67.7-125.4 г/т), Ag (11.8-94.0 г/т), Bi (8.5-37.6 г/т), Mo (0.8-11.6 г/т), Au (1.35-10.81 г/т), Tl (0.7-4.93 г/т) и Ge (1.97-2.46 г/т). В нём повышенные содержания представлены среднетемпературной (Pb, Ag, Au, Sb, As) и высокотемпературным (Se, Sn, Bi, Te, Ni, Co) ассоциациям, что возможно связано с процессами охлаждения лавового потока. По данным анализов имеется некоторая взаимосвязь между содержанием золота с серебром, селеном, сурьмой и ртутью. Возможно, эта минерализация связана с глубинными гидротермальными процессами.

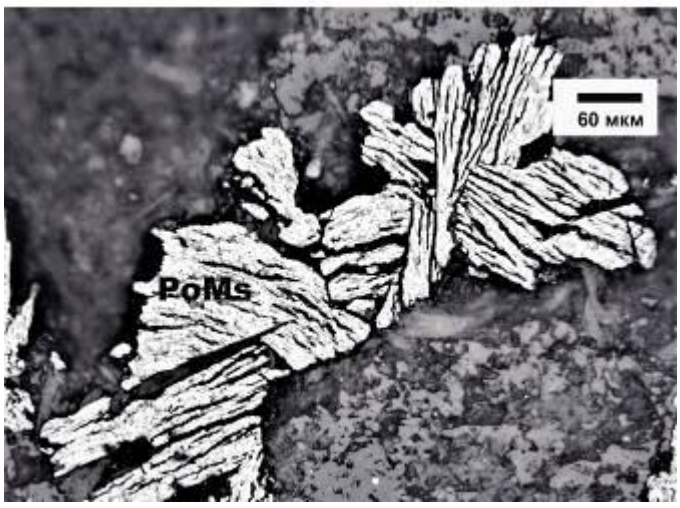


Рис. 3. Сростки кристаллов псевдоморфоз марказита по пирротину (PoMs).

Большой разброс в содержаниях и значительные концентрации химических элементов в сульфидах возможно связаны с их зональных строением, присутствием микровключений акцессорных минералов и импульсным характером поступления глубинных флюидов.

Результаты изучения минералогии карбонатов сульфидов сульфидно-карбонатных построек района Тессели свидетельствуют о том, что их образование происходило во время остывания лавового потока одновременно с формированием вмещающей толщи пород таврической серии [Лысенко, 2017]. Присутствие накрита, анкерита и аномальные содержания в сульфидах Au, Ag, As, Cu, Zn, Pb и Sb указывают, что в образовании сульфидно-карбонатных построек принимали участие гидротермальные процессы вулканизма. По размерам и внешней морфологии крымские строения сравнимы с диффузерами, которые являются наростами на трубах «чёрных курильщиков» [Лисицын и др., 1990]. Возможно, в будущем, будут сделаны находки строений более крупных размеров и с другим минералогическим составом вблизи центров палеоизвержения. Минеральный состав крымских построек окрестностей посёлка Тессели имеет значительное отличие от диффузеров «черных курильщиков» [Лисицын и др., 1990] и палеогидротермальных труб сульфидных месторождений [Масленников, 2006], что связано с различным составом флюидов и физико-географическими условиями их образования. Главными породообразующими минералами в наших постройках являются антраконит, кальцит, анкерит, а в некоторых местах пирит. Кроме этого в них встречается редкая вкрапленность ангидрита, барита, кварца, галенита, сфалерита, халькопирита и псевдоморфозы марказита по пирротину. Из-за особенностей состава флюидов внешняя

зона крымских построек сложена карбонатом бактериального хемосинтеза, а у диффузеров «черных курильщиков» - сульфидами колломорфной текстуры. Результаты геохимических исследований карбонатов и сульфидов подтверждают глубинный генезис флюидов вулканических извержений, которые использовали прокариоты и археи для создания сульфидно-карбонатных построек на поверхности лавовых палеопотоков андезитов.

Возможно, подобные сульфидно-карбонатные постройки будут найдены на современных лавовых потоках андезитов на дне морей и океанов, а также в других горных регионах.

Автор благодарит за консультации и оказанную помощь в проведении анализов профессора и член-корреспондента РАН В.В. Масленникова (Институт Минералогии УрО РАН. г. Миасс).

Литература

1. Лисицын А.П., Богданов Ю.А., Гурвич Е.Г. Гидротермальные образования рифтовых зон океана. М.: Наука, 1990. 256 с.
2. Лысенко В.И. Находка следов триасового палеовулканизма в западной части южного берега Крыма / Металлогения древних и современных океанов-2017. Дифференциация и причины разнообразия рудных месторождений. Миасс: ИМин УрО РАН, 2017. С.37-42.
3. Масленников В.В. Литогенез и колчеданообразование. Миасс: ОАО «Челябинский дом печати», 2006. 383 с.

КВАРЦЕВОЖИЛЬНАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ ОДНОГО ИЗ ЗОЛОТОРОССЫПНЫХ РАЙОНОВ ЛЯПИНСКОГО АНТИКЛИНОРИЯ (ВОСТОЧНЫЙ СКЛОН ПРИПОЛЯРНОГО УРАЛА)

Майорова Т.П.[1,2], Сокерина Н.В.[1]

[1]Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, sokerina@geo.komisc.ru

[2]Сыктывкарский государственный университет им. Питирима Сорокина, Сыктывкар, mayorova@geo.komisc.ru

К Ляпинскому антиклинорию Приполярного Урала приурочены две сопряженные провинции – кварцево-жильная (хрусталеносная) с несколькими месторождениями кварца и горного хрусталя [Кузнецов, 1998] и золотоносная рудно-россыпная [Благородные металлы…, 2004]. На западном склоне расположен Кожимский рудно-россыпной район с известными месторождениями и проявлениями золота, связанными с кварцевыми жилами, которые локализуются в метаморфических сланцах пуйвинской свиты верхнего рифея, обрамляющих ядро Хобеизской антиклинали [Благородные металлы…, 2004]. Ляпинский россыпной район на восточном склоне Приполярного Урала охватывает ядерную часть Хобеизской антиклинали, сложенную глубокометаморфизованными породами няртинского комплекса нижнего протерозоя, и частично ее крыла с рифейскими толщами [Пыстин, 1994]. Одним из участков этого района является Яроташорская золотороссыпная площадь, включающая россыпи ручьев Жильный, Надежд, Нинин – левых притоков руч. Яроташор, и других. Она сложена породами няртинского комплекса, гранатсодержащими биотитовыми и двуслюдяными гнейсами, амфиболитами, кристаллическими и хлорит-серицитовыми сланцами. При промышленной отработке россыпей в долинах этих водотоков вскрыты плотики россыпей, представленные, преимущественно, дислоцированными гранатсодержащими биотитовыми и хлорит-серицитовыми сланцами няртинского комплекса с многочисленными кварцевыми жилами. В пределах площади широко развиты как согласные, так и секущие кварцевые жилы, в которых встречается сульфидная минерализация (пирит, реже другие сульфиды). Наряду с этим, в россыпях часто встречается неокатанное золото в сростках с кварцем и рудными минералами. В Ляпинском россыпном районе и на Яроташорской площади предыдущими исследованиями установлены многочисленные точки и зоны минерализации с золотосодержащей полисульфидной, полиметаллической, малосульфидной типами минерализации. В том числе единичные знаки золота установлены в кварцевых жилах. Нами изучены текстурно-структурные особенности, минеральный состав и флюидные включения в согласных и секущих кварцевых жилах Яроташорской золотороссыпной площади с целью установления условий их образования и выявления признаков их золотоносности.

Жилы, согласные сланцеватости и плойчатости кристаллических сланцев, сложены молочно-белым или серовато-белым кварцем с отдельными зернами прозрачного или дымчатого кварца, мелко-среднезернистым, реже с участками крупнозернистого прозрачного или дымчатого кварца на контакте с вмещающей породой. Часто встречаются каверны, выполненные гидроксидами железа, изредка пирит и пирротин. Форма зерен кварца довольно разнообразна, чаще встречаются вытянутые индивиды или неправильной формы, реже изометричные. Границы между зернами неровные, извилистые. Наблюдается ориентированность зерен по направлению их удлинения, которая иногда подчеркивается чешуйками серицита. Как правило, погасание зерен прямое, иногда из-за пластических деформаций пятнистое, в редких случаях блоковое.

В секущих жилах кварц молочно-белый средне-крупнозернистый с участками (или зернами) крупно-гигантозернистого прозрачного или дымчатого кварца. Иногда в этих жилах встречаются небольшие гнезда с друзами кристаллов горного хрусталя. Часто присутствуют каверны, заполненные гидроксидами железа и бурыми охрами. Зерна кварца, как правило, имеют удлиненную форму и ориентированы по удлинению. Границы ров-

ные, ступенчатые, иногда извилистые. Хорошо видны трещины, часто залеченные биотитом или ожелезненные. Важным показателем является присутствие пластических деформаций и катаклаза, вследствие которых первичный кварц равномерно разбит на фрагменты линзовидной или неправильной формы размером до 0.2–0.6 мм, что подтверждается волнистым и полосчатым погасанием, а также блокованием. Нередко вдоль границ относительно крупных зерен наблюдается грануляция, на что указывают образованные цепочки или скопления чаще мелких, реже средних зерен кварца.

Как согласные, так и секущие кварцевые жилы содержат незначительное количество акцессорных минералов (менее 1%). Наиболее распространенными и часто встречающимися являются хлорит, биотит, апатит, титанит. В согласных жилах установлен широкий набор минералов: ильменит, альмандин, эпидот, циркон, мусковит, гематит, турмалин, барит (редко), сульфиды (пирит, пирротин, халькопирит, галенит), золото (ед.зн.), магнетит, гидроксиды железа. В секущих жилах в дополнение к ним встречаются единичные зерна лейкоксена, анатаза и корунда, но не обнаружены халькопирит и галенит.

В тяжелой фракции шлихов с плотиков россыпей Яроташорской площади в индивидуальных зернах, совместно с неокатанным и слабо окатанным золотом, в сростках с ним, а также в виде микровключений установлены сульфотеллуриды и теллуриды висмута, самородный висмут, висмутин, мальдонит, самородки серебра, кобальтин (глаукодот), арсенопирит [Mayorova, Kuznetsov, 2017].

Для определения физико-химических параметров кварцеобразования использовались методы декрепитации и изучения флюидных включений в кварце согласных и секущих жил.

Декрептограммы кварца, полученные на несерийной вакуумной установке в режиме с откачкой, имеют сложный вид и состоят из ряда довольно широких пиков. Основное газоотделение происходит в интервале 270-700ºС, но процесс продолжается и при температуре выше 700ºС за счет проявления диффузных процессов выхода молекулярно-дисперсной воды и воды из микровключений. На кривых газоотделения выделяется 4 почти однообразных пика в интервалах 70(80)–220(240)ºС, 270(280)–420(440)ºС, 420(440)–560(540)ºС, 560–680(700)ºС с максимумами 120-140ºС, 325-340ºС, 480ºС, 620-640ºС. Интенсивность пиков варьирует, но минимум газовыделения всегда отмечается в области 70(80)–220(240)ºС. Как в согласных, так и в секущих жилах газонасыщенность кварца, оцененная по площади, очерчиваемой кривыми, колеблется в значительных пределах – от 18 до 238 усл.ед./25 мг пробы, что не позволяет различить их по данному признаку. Однако можно предположить, что совпадение пиков температурных максимумов декрепитации кварца может указывать на принципиальную идентичность температурных условий кварцеобразования [Ройзенман, 2008].

В кварце согласных и секущих жил Яроташорской площади установлены первичные и первично-вторичные двухфазные (жидкость+газ), реже трехфазные (жидкость+ жидкая CO_2+ газ) флюидные включения.

В мелкозернистом кварце согласных жил включения встречаются редко. Первичные включения располагаются обособленно. Объем газового пузырька не превышает 30-40 об.%. Включения имеют разнообразную форму. Температура их гомогенизации равна 255-380°С. Гомогенизация происходит в жидкую фазу. Температура эвтектики составляет -32 и -27°С и -23°С, что больше характерно для хлоридов натрия и магния. Соленость изменяется в интервале 10-14 мас. % NaCl экв.

В крупнозернистом кварце секущих жил наблюдается много флюидных включений. Первичные включения располагаются поодиночке или мелкими группами и встречаются крайне редко. Включения двухфазные, газовый пузырек занимает 30-40 об.%. Форма их разнообразная, часто с элементами огранки. Температура гомогенизации лежит в интервале 310-385°С (6 замеров). Температура эвтектики водно-солевого раствора изменяется от -37 до -27°С (4 замера), что вероятно свидетельствует о том, что в составе

включений растворены хлориды магния и натрия. Соленость включений 8 – 12.5 мас. % NaCl экв.

Первично-вторичные включения располагаются обычно в трещинах, не выходящих за пределы зерна, иногда небольшими группами. Включения имеют разнообразную форму, размер не превышает 70 мкм. По составу первично-вторичные включения разделяются на две группы. Одна группа включений при комнатной температуре содержит фазу жидкой углекислоты. Объем газовой фазы в них варьирует в широких пределах (10-70 об. %), что свидетельствует о гетерогенном состоянии захваченного во включения флюида. Температура плавления CO_2 изменяется от -57 до -61.2°С (21 замер), что указывает на присутствие существенного количества примесей метана и азота. Гомогенизация углекислоты происходит в жидкую фазу при температурах от +5 до +24°С (8 замеров). Полная гомогенизация включений наблюдается в интервале 200-225°С (3 замера) также в жидкую фазу. Распространены аномальные включения (гетерогенного захвата) с температурой гомогенизации 240-325°С (9 замеров). Гомогенизация углекислоты в этих включениях происходит в интервале от -4.2 до +28°С (13 замеров). Гомогенизация углекислоты и полная гомогенизация в таких включениях происходит как в жидкую, так и в газовую фазу. Температура эвтектики водно-солевого раствора изменяется в интервале -37 – -27°С, что свидетельствует о преобладании в составе солей хлоридов магния и натрия. Соленость не определена вследствие образования газогидрата, плавление которого наблюдается при температурах до +10°С. Общий температурный диапазон полной гомогенизации включений с углекислотой, преимущественно в жидкую фазу, составляет 200-325°С.

Во второй группе первично-вторичных включений углекислота не фиксируется. Объем газового пузырька в них 5-15 об. %. Температура гомогенизации варьирует в интервале 190-260°С (13 замеров). Температура эвтектики водно-солевого раствора -37 — -27°С (13 замеров), что также свидетельствует о преобладании в составе солей хлоридов магния и натрия, соленость 8 – 11 мас. % NaCl экв. (9 замеров).

Валовый состав флюидных включений определен методом газовой хроматографии. В составе включений абсолютно преобладает вода, в газовой фазе присутствуют углекислый газ, в меньших количествах азот и метан, содержание других газов незначительное. Крупнозернистый кварц секущих жил отличается более высокой концентрацией газовой составляющей, чем мелкозернистый кварц согласных жил. Флюиды включений в крупнозернистом кварце в целом отличаются более высокой долей азота (среднее 11.64 мол.%) и более окисленным состоянием: отношение CO_2/CH_4 для крупнозернистого кварца преимущественно варьирует в интервале 30–70, для мелкозернистого – в интервале 5–15. Значения углекислотно-водного коэффициента (CO_2/H_2O) в целом по всей выборке низкие, в среднем 0.02 и 0.04. Максимальные значения коэффициента – 0.07 и 0.1, т.е. (CO_2/H_2O) равно 1:15 и 1:10 для состава флюида включений в кварце согласных и секущих жил соответственно. Это свидетельствует о низкой золотоносности жильного кварца, не превышающей первых сотен мг/т.

Состав газов в индивидуальных включениях определен методом рамановской спектроскопии. В мелкозернистом кварце согласных жил, где обнаружены только первичные включения, в одних из них преобладает азот (до 100 мол.%), в других – углекислый газ (до 76.58 мол.%), метан не фиксируется. В крупнозернистом кварце секущих жил в первичных включениях доля CO_2 существенно ниже (до 68.94 мол.%), но значительно повышена доля азота (до 43.41 мол.%) и незначительна метана (0.02-0.37 мол.%). В первично-вторичных трехфазных включениях преобладает CO_2 (до 97.38 мол.%), азот (среднее 3.67 мол.%, аномальное значение 19.5 мол.%) и метан (среднее 2.10 мол.%) содержатся в подчиненных количествах. Наибольшая доля углекислого газа отмечается в первично-вторичных включениях, содержащих жидкую углекислоту. В первично-вторичных двухфазных включениях преобладает азот (среднее 76.68 мол.%), углекислый газ и метан содержатся в подчиненных количествах (в среднем 15.72 и 7.61 мол.% соответственно).

Полученные данные, включающие анализ структурно-текстурных особенностей кварца согласных и секущих жил Яроташорской золотороссыпной площади, изучение флюидных включений в кварце – температур их гомогенизации и других параметров, валового и индивидуального состава включений, позволяет на данном этапе восстановить эволюцию минералообразующей среды в процессе кварцеобразования.

Образование согласных кварцевых жил происходило в температурном интервале 380-255°С из окисленных хлоридных магний-натровых растворов умеренной солености (до 14 мас. % NaCl экв.) с примерно равными долями углекислого газа и азота. Вопрос об участии метана, который обычно связывают с метаморфическими процессами, в кварцеобразовании и место его локализации в кварце остается неясным, поскольку в индивидуальных включениях он не фиксируется, т.к. его содержание ниже предела чувствительности рамановского спектрографа, а в валовом составе газов включений его доля в среднем сопоставима с долей азота (5.49 и 5.24 мол.% соответственно).

Процесс образования секущих жил был более сложным, на что указывает наличие пластических деформаций, катаклаза и грануляции кварца. Он проходил в более широком температурном интервале от 385 до 190°С. При высоких температурах (385-310°С) состав минералообразующего флюида аналогичен таковому в согласных жилах: растворы хлоридные магний-натровые (с примесями других солей), умеренной солености (до 12.5 мас. % NaCl экв.) с примерно равным соотношением углекислого газа и азота при отсутствии метана или его незначительном количестве.

При понижении температуры до 325-200°С в составе минералообразующего флюида резко усиливается роль углекислого газа, что фиксируется по наличию жидкой углекислоты в составе флюидных включений, возрастает содержание азота, появляется метан примерно в равной доле с азотом, возрастает окисленность раствора (отношение CO_2/CH_4 равно 30-40). Вместе с тем, солевой состав раствора и его соленость сохраняются.

При достижении температуры в 260°С, вероятно, еще раз происходит изменение физико-химических параметров гидротермального раствора, выражающееся в резком уменьшении содержания углекислого газа, существенном возрастании азота и метана, раствор становится менее окисленным (отношение CO_2/CH_4 равно 24). Наличие аномальных включений гетерогенного захвата, образовавшихся, по-видимому, в результате вскипания растворов, в интервале 240-325°С, свидетельствует о нестабильной тектонической обстановке кварцеобразования, что подтверждается и присутствием явлений катаклаза в секущих кварцевых жилах.

В Кожимском районе к золоторудным объектам, связанным с секущими кварцевыми жилами, относят золото-кварцевое проявление Синильга. Между термобарогеохимическими параметрами флюидных включений в кварце этого проявления и секущих жил Яроташорской площади (завершающая стадия формирования) наблюдается большое сходство в температурном интервале гомогенизации включений (290-325°С и 190-385 С соответственно), солености (12-19 и 9.5-17.5 мас. % NaCl экв.) и составе растворов (преобладают хлориды натрия и магния) флюидных включений, составе газов и их соотношении преобладает CO_2, ($CO_2 >> N_2 > CH_4$), повышенной газонасыщенности [Сокерина и др., 2013]. Наиболее яркой особенностью является повышенное содержание CO_2 и наличие жидкой углекислоты во флюидных включениях. Сходство согласных жил обоих районов определяется низким содержанием CO_2, преобладанием среди газов азота, отсутствием метана и флюидных включений с жидкой углекислотой [Сокерина и др., 2013].

На основании полученных данных и истории формирования жильного кварца Приполярного Урала [Кузнецов, 1998] можно выделить два этапа и три основных стадии образования кварцевых жил в породах няртинского комплекса нижнего протерозоя Яроташорской золотороссыпной площади.

Согласные жилы мелкозернистого кварца в глубокометаморфизованных породах няртинского комплекса, вероятно, принадлежат к позднепротерозойскому этапу развития

территории и сформировались в широком температурном интервале – 255-380°С. Образование более поздних секущих жил с крупнозернистым кварцем происходило, по-видимому, в позднекаменноугольный-раннепермский этап тектоногенеза. Их формирование было сложным, длительным, стадийным и протекало в общем интервале температур 190-385°С. В этом процессе можно выделить начальную высокотемпературную стадию (310–385°С) и завершающую более низкотемпературную (200–225°С). При этом соленость и состав растворов, сформировавших как согласные, так и секущие жилы, оставались примерно одинаковыми, несмотря на длительный перерыв во времени их образования, а содержание и состав газовой составляющей изменялся весьма существенно. Завершающая стадия формирования крупнозернистого кварца секущих жил отличается обогащенностью растворов углекислым газом и наличием флюидных включений с высокоплотной углекислотой.

По мнению многих исследователей, преобладание углекислого газа в составе флюида и наличие в кварце включений с высокоплотной углекислотой, как свидетельство «углекислотной волны» в минералообразующем процессе [Ройзенман, 2008], для многих месторождений является достаточно надежным показателем золотоносности кварцевых жил. В связи с этим, можно предположить, что на Яроташорской золотороссыпной площади потенциально продуктивной на золото является заключительная стадия формирования секущих кварцевых жил.

Работа выполнена по теме НИР госзадания (ГР№ АААА-А17-117121270036-7) ИГ Коми НЦ УрО РАН и при частичной финансовой поддержке проекта № 18-5-5-57 УрО РАН (ГР № АААА-А17-117121140076-3).

Литература

1. Кузнецов С.К. Жильный кварц Приполярного Урала. СПб: Наука, 1998. 203 с.

2. Благородные металлы западного слона севера Урала и Тимана / С.К. Кузнецов, М.Б. Тарбаев, Т.П. Майорова, М.Ю. Сокерин, Г.В. Чупров. Сыктывкар: Геопринт, 2004. 48 с.

3. Сокерина Н.В., Шанина С.Н., Зыкин Н.Н., Исаенко С.И., Пискунова Н.Н. Условия формирование золоторудной минерализации на проявлении Синильга, Приполярный Урал (по данным изучения флюидных включений) // ЗРМО. 2013. Ч. 142. № 6. С. 88-104.

4. Пыстин А.М. Полиметаморфические комплексы западного склона Урала. СПб.: Наука, 1994. 208 с.

5. Ройзенман Ф. М. Теория богатого рудообразования под воздействием «углекислотной волны». М.: Издательство МЮИ, 2008. 84 с.

6. Mayorova T., Kuznetsov S. Native Gold paragenesis with bismuth and tellurium minerals in Subpolar Ural placers (Russia) // 17th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2017: Conference proceedings / Science and Technologies in Geology, Exploration and Mining: Geology, Mineral processing. 29 June – 5 July, 2017. Albena, Bulgaria. V. 17. Iss. 11. P. 359-366.

МИНЕРАЛОГИЯ, МИКРОТОПОХИМИЯ И ТИПОХИМИЗМ СУЛЬФИДНЫХ КОНКРЕЦИЙ КОЛЧЕДАННЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Масленников В.В., Целуйко А.С., Аюпова Н.Р., Сафина Н.П., Мелекесцева И.Ю., Третьяков Г.А., Ярославцева Н.С.
Институт минералогии УрО РАН, Миасс

В Институте минералогии УрО РАН изучение минералогии, типохимизма и микротопохимии сульфидных конкреций направлено на решение фундаментальной проблемы теории рудообразования, связанной с объяснением причин разнообразия продуктов сульфидного аутигенеза в рудах и осадках месторождений колчеданного семейства. Одна из задач данных исследований – определение форм нахождения, концентраций и закономерностей распределения микроэлементов, а также изотопов серы в сульфидных конкрециях рудокластитов и вулканогенно-осадочных горизонтов колчеданных месторождений, принадлежащих к различным рудно-формационным типам. Другая задача связана с созданием минералого-геохимических и физико-химических моделей формирования сульфидных конкреций в колчеданообразующих системах в зависимости от исходных составов рудокластов и примесей вулканогенно-осадочного материала в сравнении с другими типами сульфидного аутигенеза.

Методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и лазерной абляцией (ЛА-ИСП-МС) проведен сравнительный анализ концентраций микроэлементов в морфогенетических типах пирита и других халькогенидов сульфидных конкреций в кластогенных рудах и околорудных осадках колчеданных месторождений Урала, принадлежащих к различным рудно-формационным и седиментационным типам [Масленников и др, 2017а, 2017б; Сафина и др., 2017; Целуйко и др., 2018]. Показано, что наибольшее количество типичных пиритовых конкреций возникает в рудокластитах, смешанных не только с органическим веществом (Сафьяновское на Урале, Артемьевское на Рудном Алтае), но и с обломками серпентинитов (Дергамыш, Ишкининское на Урале), карбонатами (Талган на Урале), а также с гиалокластititами (Юбилейное на Урале). Сульфидные конкреции широко представлены в апосульфидных яшмах (госсанитах) (Лаханос, в Понтидах, Яман-Касы на Урале). В последнее время продолжаются работы по минералогическому (электронный зонд) и ЛА-ИСП-МС видам анализов состава сульфидных конкреций Урала (Учалинское, Новый Шемур), Понтид (Кюре), Восточной Тувы (Кызыл-Таштыг), Марокко (Драа-Ласфар, Хаджар), Иберийского пояса (Тарсис) и Центрального Казахстана (Жайрем, Ушкатын), а также САХ (Семенов-2, Менез Гвен). Особое внимание уделено микротопохимии сульфидных конкреций.

На медно-цинково-колчеданном месторождении *Лаханос* (Понтиды) марказит-пиритовые конкреции концентрируются в апосульфидных иллит-гематитовые яшмах – госсанитах. Конкреции имеют зональное строение: выделяется ядро пойкиллитового пирита (зона А), последовательно окруженное каймами метакристаллического пирита (зона В) и марказита (зона С). Каждая зона характеризуется своими минералогическими особенностями, которые отражаются в результатах ЛА-ИСП-МС-микротопохимии поверхности среза конкреции. Предполагается, что на начальной стадии источником вещества для роста конкреции служили продукты гальмиролиза гиалокластитов, содержащих примесь сульфидного материала. В диагенетическом ядре конкреции концентрируются химические элементы характерные для пойкилитов иллита (Si, Al, K, Mg, V, Cr), рутила (Ti, W), апатита (Ca, Mn, U), галенита (Pb, Bi, Sb, Ag), сульфосолей висмута (Bi, Cu, Pb), борнита (Cu, Bi, Ag), тетраэдрит-теннатита (Cu, As, Sb), халькопирита (Se, Te, Cu), самородного золота (Au, Ag, Hg) и барита. В пойкилитовом пирите повышены содержания изоморфных форм Co и Ni, в ассоциации с которыми угадываются признаки теллуридов висмута. Зона В, сформированная, вероятно, в стадию позднего диагенеза или раннего катагенеза, обеднена большинством элементов-примесей, за исключением Cu, Pb и Ag. Формирование

зоны С, вероятно, в стадию позднего катагенеза, сопровождалось насыщением марказита некоторыми элементами, высвободившимися в поровый раствор на ранней стадии катагенеза (Cd, In, Tl, As, Sb, Mo, Ni).

В дистальных сульфидных турбидитах, черных сланцах и вулканомиктовых песчаниках *Сафьяновского* месторождения широко распространены конкреции, сложенные несколькими разновидностями пирита, иногда с включениями халькопирита, кварца, сфалерита, галенита, блеклых руд и энаргита. Многие пиритовые конкреции состоят из пористого ядра токодисперсного пойкилитового пирита (зона А), частично превращенного на периферии в зернистые агрегаты ангедрального пирита (зона В). Ядро обросло каймой субгедрального пирита (зона С). По данным ЛА-ИСП-МС микротопохимии в центре ядра (зона А) концентрируются элементы как колчеданной (Cu, Zn, Pb, In, Cd, Sn, Fe, S, Co, Ni, Se, Au, Sb и Bi), так и гиалокластогенной составляющих (Si, K, Al, Mg, Ga, V). В зоне В доминируют элементы колчеданной ассоциации. Зона С обеднена элементами-примесями за исключением As (до 0.6 мас.%). По сравнению с пиритовыми конкрециями, встречающимися в сульфидных турбидитах, в данной конкреции на порядок выше максимальные содержания (г/т): Au (до 33) и Ni (до 600). Предполагается, что в дополнение к растворявшимся рудокластам и гиалокластам еще одним источником Au и Ni для пиритовых конкреций, локализующихся в черных сланцах, служило органическое вещество.

Сульфидные конкреции *Юбилейного* медноколчеданного месторождения встречаются в сульфидсодержащих алевропелитах рудоконтролирующего вулканогенно-осадочного горизонта рудной залежи №2. По результатам ЛА-ИСП-МС- микротопохимии конкреций представлена многостадийная модель минералого-геохимической эволюции аутигенной пиритовой минерализации, рассеянной в алевропелитах. На стадии диагенеза осадка формировались округлые микрозернистые пиритовые (пирит-Д) конкреции. В пирите-Д фиксировались как гиалокластогенные (Ti, V, Mn, Co, Ni), так и халькофильные (Cu, Ag, Au, Pb, As, Bi, Sb, Te, Bi) микроэлементы за счет реликтовых микровключений гиалокластов и рудокластов, соответственно. В позднедиагенетическую стадию или, вероятно, на стадии катагенеза микрозернистые конкреции пирита частично замещались и/или обрастали крупнозернистым поликристаллическим или монокристальным субгедральным пиритом-М, иногда находящимся в ассоциации с пирротином, халькопиритом и сфалеритом. При формировании каймы нерудный матрикс породы полностью замещался пиритом-М без сохранения реликтовых включений рудных и нерудных минералов. Пирит-М, лишенный включений, в большинстве своем обеднен элементами-примесями. На завершающей стадии формирования каемок пирита-М, вероятно, в условиях метагенеза, отлагались укрупненные зерна новообразованных минералов, таких как кварц, хлорит, слюды, сфен, галенит, теллуриды Bi, Au, Ag, Pb, Hg и самородное золото. В кремнистых алевропелитах месторождения выявлены необычные халькопиритовых конкреции, в ядрах которых затравкой служили алтаит, теллуровисмутит, сфалерит, гессит, галенит и самородное золото.

Сульфидные конкреции кобальт-медно-колчеданного месторождения *Дергамыш* представлены ядрами мелкозернистого пирита или субгедрального пирротина, содержащими реликты серпентина. Эти конкреции нередко окружены радиальными агрегатами крупнозернистого пирита и частично замещены поздним пирротином. По мере формирования сульфидных конкреций содержания в них Co, Ni и As существенно уменьшаются. Еще меньше содержания этих элементов в псевдоморфном пирротине, формирование которого завершается с появлением кобальт-никелевой сульфоарсенидной минерализации. Эти элементы входят в состав окружающих аутигенных минералов, таких как никелин, герсдорфит, пентландит и самородное золото. В результате микротопохимического картирования методом ЛА-ИСП-МС установлено, что Co и Ni в радиальных сростках кристаллов пирита распределены зонально-секториально. Центральные части кристаллов обогащены Co и обеднены Ni по сравнению с тонкой внешней каймой. Распределение As в пирите характеризуется повышенными содержаниями в центральных зонах пиритовых кри-

сталлов и его пониженных содержаниях в зоне, которая «примыкает» к пористому пирротиновому ядру, и в тонкой краевой зоне. Сурьма и Se также концентрируются в пирите. Их повышенные содержания характерны для краевых частей кристаллов. Повышенные, но прерывистые содержания Tl устанавливаются в узкой краевой части кристаллов пирита. Повышенные концентрации Mo, Ti и U образуют прерывистую оторочку вокруг конкреции на контакте с нерудными минералами.

Своеобразными условиями локализации отличаются сульфидные конкреции *Талганского* месторождения, содержащиеся в околорудных карбонатно-кремнистых отложениях. Конкреции образованы тонкодисперсным растрескавшимся пиритом, частично замещенным халькопиритом, сфалеритом и кварцем. Вокруг конкреций всегда присутствует кайма зернистого пирита. По мере эволюции содержания микроэлементов в пирите и халькопирите снижаются. В пористом пирите ядра конкреций выявлены многочисленные включения галенита, редкие – сфалерита, халькопирита, теннантита и барита. Нерудная составляющая ядра конкреции обычно соответствует составу кварц-кальцит-хлоритовой цементирующей массы пиритовых слойков и представлена включениями кальцита, железо-магнезиального хлорита, иллита, рутила, шеелита, а также ксенотима и карбонатов/фторкарбонатов РЗЭ паризит-бастнезитового ряда. Установлено, что веществом для роста конкреции служили продукты преобразования рудокластитов с примесью гиалокластического и карбонатного материала. В диагенетическом ядре конкреции концентрируются химические элементы, характерные для включений галенита (Pb, Bi, Sb, Ag, Te), халькопирита (Cu), теннантита (Cu, As, Ag), сфалерита (Zn, Cd, In), электрума (Ag-Au), а также элементы-примеси Co, Ni и As, изоморфно входящие в структуру пористого пирита. Многочисленные прожилки и пятна более позднего плотного пирита в промежуточном слое конкреции указывает на частичное растворение пористого пирита и заполнение пустот более поздним пиритом в условиях катагенеза. Для этого слоя индикаторным является обеднение Pb, Te, Bi, Zn, Cd и In, вплоть до крайне минимальных значений, вероятно свидетельствующее о прекращении диффундирующих растворов осадок-конкреция. Поздние кристаллы пирита наружного слоя содержат минимальные количества элементов-примесей, кроме Sb. Процесс формирования конкреций завершился образованием нерудной оторочки, состоящей из хлорита, нарастающего на кристаллы пирита.

На *Артемьевском* месторождении (Рудный Алтай) конкреции фрамбоидального пирита встречаются в сульфидных песчаниках и углеродистых пелитолитах. Обнаружены псевдоморфозы пирротина по конкрециям фрамбоидального пирита и марказита. Позже пирротина появлялся субгедральный крупнозернистый пирит, сопровождающийся арсенопиритовой и кобальтовой минерализацией. Так же, как и на Сафьяновском месторождении, фрамбоидальный пирит содержит значительные количества элементов-примесей: Mn (179-503 г/т), Co(81-1041 г/т), Ni (37-182 г/т), Tl (143-1528 г/т), Pb (0.7-7 %), Ag (533-5255 г/т) и является концентратором Au (66-199 г/т). Содержания этих элементов-примесей на один-два порядка понижаются в среднезернистых растрескавшихся марказитовых конкрециях, содержащих реликтовые структуры фрамбоидального пирита. Минимальные концентрации микроэлементов характерны для позднего пирротина.

Таким образом, получены принципиально новые данные по минералого-геохимической зональности сульфидных конкреций, сформированных в различных по составам осадках колчеданных месторождений, принадлежащих к различным рудно-формационным типам. Каждый рудно-формационный и седиментологический тип колчеданных месторождений характеризуется своими специфическими минеральными разновидностями конкреций. Для атлантического типа характерны пирротин-пиритовые конкреции с халькопиритом и кубанитом, содержащие включения сульфоарсенидов кобальта и никеля. На месторождениях уральского и понтийского типов пиритовые и халькопиритовые конкреции обогащены разнообразными теллуридами. Пиритовые и халькопиритовые конкреции месторождений кипрского типа почти полностью лишены редких минералов. Пиритовые

и сфалеритовые конкреции месторождений типов куроко, алтайского и филизчайского содержат микровключения галенита и сульфосолей и более поздних Fe-Ni-Co сульфоарсенидов. Во всех типах конкреций встречаются самородное золото или электрум. Концентрации микроэлементов в сульфидных конкрециях находятся в зависимости от морфогенетического типа пирита. Будет показано, что содержания Te, Au, Ag, Bi, Cu, Zn, Ni, As, Sb уменьшаются в морфогенетическом ряду аутигенных разновидностей пирита: фрамбоидальный > тонкозернистый > радиальный мелко – и крупнозернистый > субгедральный. В этом же ряду возрастает количество Se, иногда Co, а также элементов литогенной группы (U, W, Ti).

Установлена отчетливая зависимость концентрации халькофильных элементов и золота от состава вмещающих пород и рудокластитов. В слоях углеродистых алевропелитов содержания микроэлементов всегда выше, чем в соседних слоях вулканомиктовых песчаников. Наибольший интерес представляет зональное распределение, характеризующее минералого-геохимическую эволюцию аутигенной системы сульфидообразования. В наиболее сложном случае в ядрах зональных конкреций концентрируются реликты исходных рудокластов, включая колломорфный пирит и псевдоморфозы пирита по пирротину, а также раннедиагенетические сегрегации фрамбоидального пирита. В большинстве случаев в ядре зональных конкреций пирита концентрируются Mn, Tl, Pb, Te, Au, Ag, Ni. В сложных случаях такие ядра обрастают радиально лучистыми агрегатами марказита и пирита, содержащими в значительных количествах Tl и Ni.

В процессе исследований удалось выделить три основные группы конкреций по значениям изотопного состава серы пирита: 1) конкреции, характеризующиеся легким изотопным составом серы, сформировались в раннюю стадию диагенеза ($\delta^{34}S$ от –9 до –22 ‰, 2) конкреции поздней стадии диагенеза с тяжелым изотопом серы ($\delta^{34}S$ от +9 до +22 ‰; 3) конкреции, с промежуточным изотопным составом ($\delta^{34}S$ от 0 до ±4‰). Будет показано, что первые две группы сформировались при диагенезе осадков, содержащих органическое вещество и при участии морской воды и бактерий, тогда как в третьем типе преобладают конкреции колчеданоносных горизонтов и их состав обусловлен изотопным составом исходных рудокластитов, растворившихся в стадию гальмиролиза.

Изучение литифицированных рудокластитов на современных колчеданоносных гидротермальных полях показало, что современные сульфидных конкреции, также как их древние аналоги, отражают процессы диагенетической дифференциации химических элементов, которая выявляется методом ЛА-ИСП-МС микротопохимии [Melekestseva et al., 2018].

На основе применения новых алгоритмов программы “Selector”представлены варианты минералого-геохимических и физико-химических моделей формирования сульфидных конкреций в колчеданообразующих системах в зависимости от исходных составов рудокластов и примесей вулканогенно-осадочного материала в сравнении с другими типами сульфидного аутигенеза. Расчеты подтверждают, что основное количество пиритовых конкреций в месторождениях атлантического, кипрского и уральского типов может быть связано с процессами взаимодействия исходных пирротиновых рудокластов с морской водой. Пирротин-пиритовые конкреции возникают в присутствии обломков ультрамафитов (атлантический тип). Для возникновения халькопиритовых конкреций и сегрегаций наиболее благоприятные условия создают примеси базальтовой, в меньшей степени кислой гиалокластики. В карбонатных отложениях, обогащенных органическим веществом, кроме пиритовых конкреций появляется возможность концентрирования аутигенного сфалерита и галенита. Показано, что состав аутигенных сульфидов, а также физико-химические условия их формирования зависят не только от исходного состава растворяющихся рудокластов, но и от кислотно-основных свойств примесного осадочного материала.

Основной результат – создание системы минералого-геохимических моделей сульфидного аутигенеза в различных по составу сульфидных осадках, принадлежащих к различным рудно-формационным типам колчеданных месторождений и ее верификация на

основе физико-химического моделирования. На основе этой системы моделей разработаны новые критерии прогнозирования колчеданных месторождений применительно к различным обстановкам седиментогенеза. Сравнение одноименных морфогенетических разновидностей пирита показало, что содержания халькофильных элементов и золота в сульфидных конкрециях рудоконтролирующих и надрудных вулканогенно-осадочных горизонтов колчеданных месторождений выше, чем в конкрециях безрудных толщ, связанных с другими обстановками аутигенного сульфидообразования.

Работы выполнены при финансовой поддержке РФФИ (проект 17-05-00854).

Литература

1. Масленников В.В., Аюпова Н.Р., Масленников С.П., Мелекесцева И.Ю., Целуйко А.С., Архиреева Н.С. Сульфидные конкреции колчеданных месторождений: условия нахождения, типохимизм и факторы формирования // Металлогения древних и современных океанов-2017. Миасс: Имин УрО РАН, 2017а. С. 43–47.

2. Масленников В.В., Аюпова Н.Р., Артемьев Д.А., Целуйко А.С. Микротопохимия марказит-пиритовой конкреции в иллит-гематитовых госсанитах медно-цинково-колчеданного месторождения Лаханос (Понтиды, Турция) по данным ЛА-ИСП-МС // Минералогия, 2017б. № 3. С. 48–70.

3. Сафина Н.П., Масленников В.В., Артемьев Д.А., Архиреева Н.С. Микротопохимия и типохимизм пиритовой конкреции из углеродистых пелитолитов Сафьяновского колчеданного месторождения (Средний Урал) // Минералогия, 2017. № 4. С. 22–35.

4. Целуйко А.С., Масленников В.В., Артемьев Д.А. Микротопохимия конкреций пирита в кремнистых алевропелитах Юбилейного медноколчеданного месторождения (Южный Урал) по данным ЛА-ИСП-МС // Литосфера, 2018. № 4. С. 621–641.

5. Melekestseva I., Maslennikov V., Safina N., Nimis P., Maslennikova S., Beltenev V., Rozhdestvenskaya I., Danyushevsky L., Large R., Artemyev D., Kotlyarov V., Toffolo L. Sulfide breccias from the Semenov-3 hydrothermal field, Mid-Atlantic Ridge: authigenic mineral formation and trace element pattern // Minerals, 2018. Vol. 8(8). P. 1–22.

МИНЕРАЛОГО-ПЕТРОГРАФИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ОРУДЕНЕНИЯ СЕРЕБРЯНСКОГО КАМНЯ

Михайлов В.В.[1], Степанов С.Ю.[2], Ханин Д.А.[3,4]
[1]Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург
mvvsevolodovich@yandex.ru
[2]Институт геологии и геохимии им. А.Н. Заварицкого, Екатеринбург
[3]Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва
[4]ИВиС ДВО РАН, Петропавловск-Камчатский tamontenok49@yandex.ru

Введение. Серебрянский массив, сложенный клинопироксен-роговообманковыми габбро является объектом исследований на протяжении уже почти 300 лет по причине обнаружения медного оруденения в XVIII веке. Первое описание руд и вмещающих их пород дано академиком И.И. Лепехиным в 1743 г. Позднее исследованием пород массива занимался А.А. Ефимов. В своих работах [Ефимов, 2006, 2010] он сделал выводы о том, что массив заслуживает внимания в связи с высокими содержаниями палладия и платины. Однако до сих пор не установлены участки, представляющие промышленный интерес. Не определены также и минералы концентраторы платиноидов. Ввиду данных обстоятельств, в контурах выхода габбрового тела были проведены поисковые работы, направленные на выявление медного оруденения [Бобров и др., 1978].

По результатам полевых работ 2017 года были выделены оруденелые габбро с аномальными концентрациями благородных металлов. Результаты исследований послужили основой для подготовки данной публикации. Цель исследования – минералого-геохимическая характеристика габбро, обладающих повышенными содержаниями благородных металлов.

Геологическое строение. Кытлымский плутон, частью которого является Серебрянский массив – одно из звеньев Платиноносного пояса Урала [Ефимов, Ефимова, 1967; Иванов, 1997]. Плутон разделён на две ассоциации: западную – дунит-клинопироксенитовую и восточную – габбро-норитовую. Серебрянский массив сложен клинопироксен-роговообманковыми габбро с различными структурно-текстурными особенностями. Для поля их развития характерно обилие габбро-пегматитовых и анортозитовых тел, широкое развитие шлиров роговой обманки [Ефимов, 2010]. Массив имеет отчетливую концентрически-зональную структуру, выраженную в морфологии элементов их строения и ориентированностью полосчатых текстур (рис. 1). С учётом преобладания разных типов пород площадь массива разделена на зоны [Бобров и др., 1978]:

1. Центральная зона с преобладанием меланократового габбро с рудной минерализацией;
2. Внутренняя зона с преобладанием мезократового габбро с убогой титаномагнетитовой минерализацией;
3. Краевая зона развития лейко–, мезократового габбро без рудной минерализации;
4. Зона габбро-норитов.

Переходы между зонами постепенные. Приуроченность центральной зоны массива к его прикровельной части привела к широкому распространению позднемагматических процессов. В этой зоне развиты такситовые габбро с пегматоидной, гигантозернистой структурой, шлиры роговой обманки, анортозиты.

Методика исследований. Основой для проведения исследований послужили штуфные образцы и задирковые пробы. Из штуфных образцов были изготовлены препараты для микроскопических исследований (шлифы и аншлифы). Содержание химических элементов в задирковых пробах были определены с помощью масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS, центральная аналитическая лаборатория ФГБУ «ВСЕГЕИ», прибор – ELAN-6100 DRC, аналитики – В.А. Шишлов, В.Л. Кудряшов). Со-

став минералов был получен с помощью рентгеноспектрального микроанализатора с волновыми спектрометрами Camebax SX50 (МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва, аналитик Д.А. Ханин).

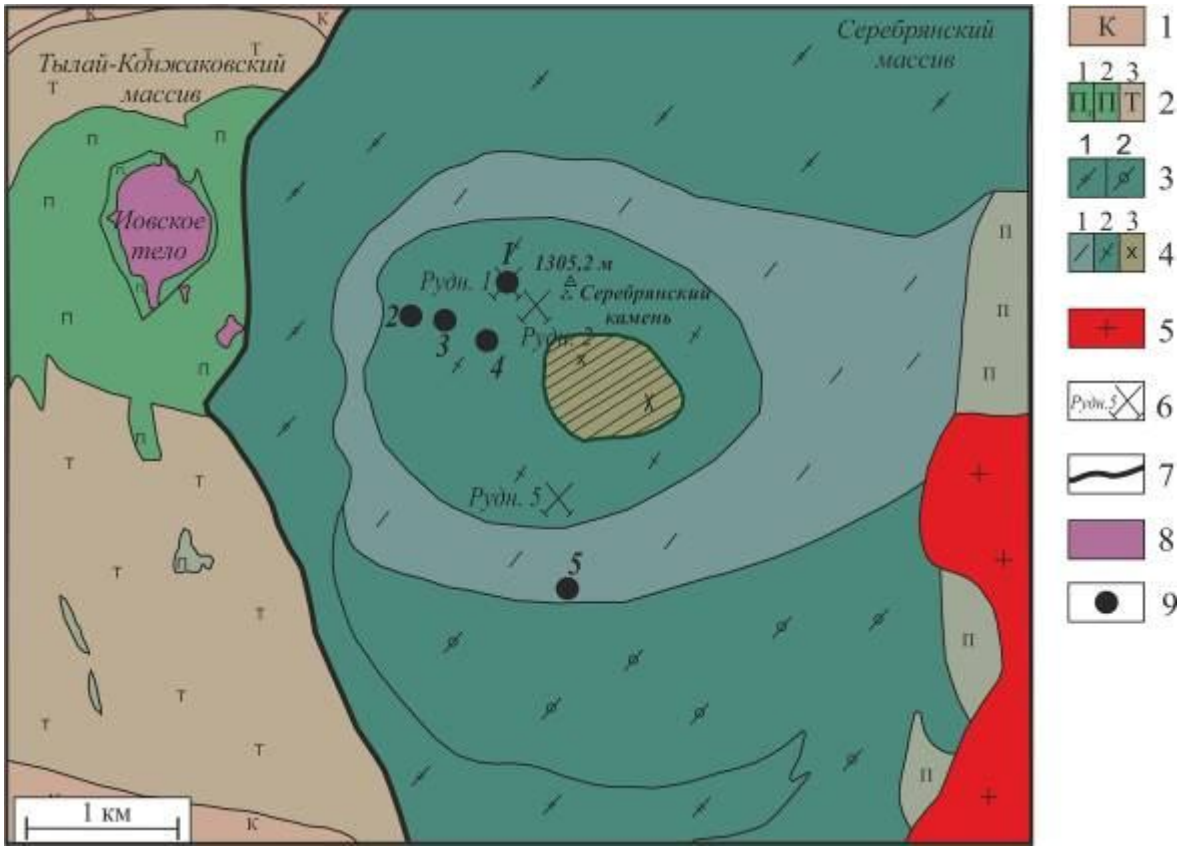


Рис. 1. Геологическая карта Серебрянского камня. 1 – Кытлымиты, 2.1 – оливиновые пироксениты, 2.2 – пироксениты, 2.3 – тылаиты, 3.1 – габбро-нориты, 3.2 – оливиновое габбро, 4.1 – центральная зона, 4.2 – внутренняя зона, 4.3 – внешняя зона, 5 – плагиограниты и кварцевые диориты, 6 – старые медные рудники и их номера, 7 – древний горячий тектонический шов, 8 – дуниты Иовского тела, 9 – точки отбора штуфных проб и их номера (1 – ИТ-22, 2 – ИТ-23, 3 – ИТ-24, 4 – ИТ-25, 5 – ИТ-26).

Петрографические особенности пород. Серебрянский массив сложен габбро с различным количественным соотношением плагиоклаза (анортита), амфибола, клинопироксена и магнетита. Среди пород, слагающих Серебрянский массив, широко распространены лейкократовые, мезократовые и меланократовые габбро, а также анортозиты. *Лейкократовые габбро* на 70% сложены плагиоклазом, оставшиеся 30% приходятся на амфибол и клинопироксен. В подчиненном количестве распространён магнетит. Сульфидной минерализации в этом типе габбро обнаружено не было. Микроструктура данной породы призматически зернистая, от средне- до грубозернистой. Текстура массивная. *Мезократовые габбро* пользуются наибольшим распространением на территории массива. Их состав характеризуется примерно равным количеством плагиоклаза и амфибола, вкрапленностью ксеноморфного магнетита, подчиненным наличием сульфидов. Микроструктура породы призматически зернистая, при значительном обогащении магнетитом – сидеронитовая. Текстура чаще массивная, реже такситовая. Яркой особенностью данной породы является присутствие симплектитов амфибола с клинопироксеном и магнетитом. *Меланократовые габбро* на 70% состоят из амфибола, плагиоклаз распространён в подчиненном количестве. Структура породы отчётливо сидеронитовая. Текстура такситовая. В этом типе габбро широко распространены шлиры амфибола. Шлиры по своему положению в массиве можно разделить на два типа: залегающие согласно субпараллельной ориентировке амфи-

бола и “вкрест”. Согласные сегрегации мелко- среднезернистые, характеризуются присутствием большого количества резко ксеноморфных по отношению к амфиболу сульфидов меди, в отличие от крупнозернистых несогласных пустых шлиров. *Анортозиты***.** Порода сложена плагиоклазом на 90%, на 10% магнетитом. Структура сидеронитовая. Текстура массивная.

Таким образом, оруденение в габбро Серебрянского камня пространственно сопряжено с меланократовыми габбро, содержащими многочисленные шлировые обособления, сложенные преимущественно амфиболом. Целесообразно остановиться на более детальной характеристике породообразующих минералов этой разновидности габбро. Состав плагиоклаза из меланократовых габбро довольно выдержан – анортит An_{85-90}. Индивиды плагиоклаза характеризуются слабо проявленной зональностью. Клинопироксен относится к диопсидовому ряду с фассаитовым уклоном (MgO 13-14.2 мас. %). Амфибол по составу отвечает $(Na_{0,63}\ Ca_{1,71})_{2,34}\ (Mg_{2,58}\ Fe_{1,94}\ Al_{0,14})_{4,66}\ (Si_{5,96}Al_{2,04})_8O_{22}\ (OH)_2$ и наиболее близок к магнезиогастингситу. Титаномагнетит присутствует во всех разновидностях пород в количестве от первых процентов до десятков процентов. Для него характерно высокое содержание V_2O_3 до 0.98 %. Стоит отметить ассоциирующую с титаномагнетитом зеленую шпинель, в которой находится небольшое количество ZnO до 4.45 %.

Комплексное оруденение. С меланократовыми габбро связана серия месторождений и рудопроявлений. Например, проявление Серебрянский Рудник, находящееся в 3 км к югу от главной вершины, на западном склоне южного отрога. Представляет собой выработку в скале размером 10×4×5 м. Этим рудником отрабатывались шлиры горнблендита мощностью от нескольких до 20 см, прослеживаемые на 2.5 м, приуроченные к амфибол-пироксеновым габбро с вкрапленностью халькопирита, борнита, магнетита. Общая мощность рудной зоны достигает 10 м, по простиранию она прослеживается на 15 м. По данным химических анализов, содержание меди в рудах составляет от 0.64 до 3.58 %, золота — до 0.8 г/т, серебра — до 10 г/т, платины — до 0.2 г/т. В ходе проведения ГДП-200 на Кытлымской площади (2008 г.) были отобраны бороздовые пробы из шлиров горнблендита и габбро «серебрянской ассоциации» с вкрапленностью халькопирита. Пробирным анализом в них установлены повышенные содержания металлов платиновой группы, в частности содержание палладия до 3.5 г/т, рутения до 1.7 г/т. В статье А.А. Ефимова [Ефимов, 2006] приведены другие сведения о содержании рудных элементов. Так, для ряда проб рудных габбро содержание Cu может достигать 6.5 мас. %. Содержания благородных металлов характеризуются весьма низкими значениями по сравнению с данными, приведёнными в пояснительной записке к листу ГГК. Анализ сульфидных концентратов, в среднем составляющих 2.5–3% от объёма пробы, позволил установить средние содержания благородных металлов: Pd – 10–15 г/т, Pt – 1.2–1.3 г/т, Au – 1.6–2.1 г/т. Полученные значения при пересчёте на общий объём породы в рудах дают крайне низкие содержания благородных металлов, что не соответствует литературным данным и результатам наших исследований.

В ходе наших исследований в полевой сезон 2017 года были отобраны задирковые пробы с 5 участков, в число которых входят выходы медной зелени в борту новой технологической дороги от трассы Карпинск – Кытлым до Иовского дунитового карьера, а также отвалы старых горных выработок. В целом, отбирались пробы с видимой мелкой вкрапленностью сульфидных минералов (табл. 1). Для пяти проб были получены средние содержания Au – 0.27 г/т (Min – 0.005, Max – 0.871), Pd – 0.54 г/т (Min – 0.007, Max – 2.008), Pt – 0.242 (Min – 0.055, Max – 1.094). В пробах среднее содержание благородных металлов составило 1.05 г/т, при максимальном значении для пробы ИТ-24 – 2.93 г/т.

Сульфиды в наиболее богатых типах руд слагают 10–15% от объёма породы (рис. 2а), и равномерно в виде изометричных зёрен и их срастаний распределены по объёму породы. Размер зёрен сульфидных минералов может варьировать от 0.1 мм до 1.3 мм, при среднем значении 0.6 мм. Из числа сульфидов преобладает борнит, часто содержащий халькопиритовый распад в виде многочисленных пластинчатых индивидов. В подчинён-

ном количестве среди сульфидов обнаруживается халькопирит в виде отдельных единичных зёрен. Широко распространены случаи формирования тонких кайм, сложенных халькозином, вокруг зёрен борнита. В ряде образцов широко распространены мирмикитовые срастания халькозина и борнита. Халькозин иногда замещается ковеллином.

Таблица 1. Содержание благородных металлов г/т в рудах Серебрянского камня.

Номер образца	Au	Pd	Pt	ΣБМ
ИТ-22	0.005	0.007	1.094	1.106
ИТ-23	0.292	0.559	0.037	0.888
ИТ-24	0.871	2.008	0.055	2.934
ИТ-25	0.166	0.069	0.015	0.250
ИТ-26	0.028	0.048	0.008	0.084
Ср. знач	0.272	0.538	0.242	1.052

Золото обнаружено в виде мелких единичных знаков в срастании с продуктами вторичного преобразования сульфидных минералов. В краевой части одного из зёрен халькозина обнаружено включение теллурида палладия размером около 5 мкм (рис. 2).

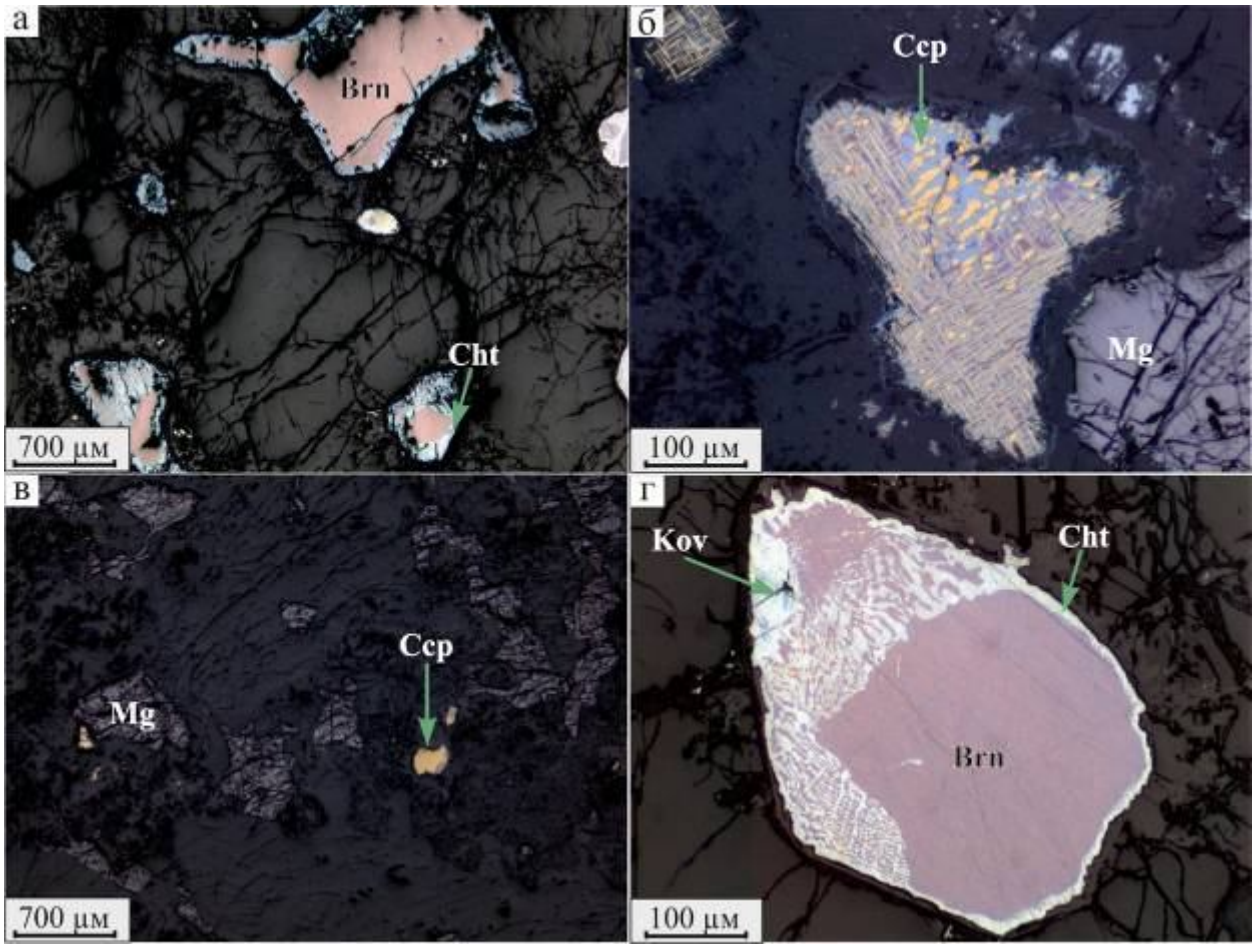


Рис. 2. Сульфидная минерализация габбро Серебрянского камня. Сокращения для минералов: Brn – борнит, Ccp – халькопирит, Cht – халькозин, Kov – ковеллин, Mg – магнетит.

Обсуждение результатов. Тесная пространственная и генетическая связь оруденения с габбро характерна для Волковского месторождения детально описанного в работе [Аникина, Алексеев, 2010]. В исследованных габбро Серебрянского массива плагиоклаз, в отличие от Волковского месторождения, слабо подвержен вторичным изменениям. От

клинопироксена рудовмещающих пород Волковского оруденения клинопироксен из габбро Серебрянского массива отличается меньшим содержанием TiO_2 и практически полным отсутствием Na_2O и постоянством содержания MgO и FeO. Изученные амфиболы, по сравнению с аналогичными минералами Волковского месторождения, не образуют явных интерстициальных обособлений и кайм, по химическому составу является более железистыми и менее глиноземистыми с низкими содержаниями TiO_2 (0.53-0.65 мас. %). В целом же, выявленные отличия несущественны. Аналогичен набор и главных рудных минералов, а также минералов концентраторов благородных металлов.

Анализ средних значений содержания благородных металлов в оруденелых габбро позволяет говорить о довольно высоких содержаниях этих элементов. В случае проведения поисковых работ, направленных на детализацию полученных результатов, возможно ожидать выявления рудной зоны с бортовым содержанием благородных металлов более 1,5 г/т.

Заключение. При рассмотрении минерализованных габбро Серебрянского камня как потенциальных комплексных руд с возможностью извлечения Cu и благородных металлов, перспективы выявления крупного месторождения с учётом геологического строения габбрового массива и характера распределения рудных минералов в габбро являются довольно высокими. Главная особенность такого рода месторождений – большие запасы с выдержанными рудными телами при относительно низких содержаниях ценных компонентов, по аналогии с крупными медно- или золото-порфировыми объектами, связанными с гранитоидным или андезитовым магматизмом.

Литература

1. Аникина Е.В., Алексеев А.В. Минералого-геохимическая характеристика золото-палладиевого оруденения в Волковском габбро-диоритовом массиве (Платиноносный пояс Урала) // Литосфера, 2010, №5, С. 75-100.
2. Бобров В.И., Корионов В.Н., Галактина Н.В., Корионова Н.Я., Гордеев С.М. Отчет о результатах комплексных поисковых работ на медно-титаномагнититовые и титаномагнетитовые руды в районе Серебрянского камня. Уральское территориальное геологическое управление, 1978, том I, С. 111.
3. Ефимов А.А. Итоги столетнего изучения Платиноносного пояса Урала // Литосфера, 2010, № 5, С. 134-153.
4. Ефимов А.А. Платино-палладиевое медно-титаномагнетитовое оруденение в габбро Серебрянского камня // Региональная геология и металлогения, № 28, 2006, С. 112-115.
5. Ефимов А.А., Ефимова Л.П. Кытлымский платиноносный массив. М.: Недра, 1967. 336 с.
6. Иванов О.К. Концентрически-зональные пироксенит-дунитовые массивы Урала: (Минералогия, петрология, генезис). Екатеринбург: Изд-во: Урал.ун-та, 1997. 488 с.

ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА И ЭВОЛЮЦИЯ МИНЕРАЛОВ ГРУППЫ ПИРОХЛОРА ИЛЬМЕНО-ВИШНЕВОГОРСКОГО МИАСКИТ-КАРБОНАТИТОВОГО КОМПЛЕКСА (ЮЖНЫЙ УРАЛ)

Недосекова И.Л.[1], Прибавкин С.В.[1], Шарыгин В.В.[2]
[1]Институт Геологии и Геохимии УрО РАН, Екатеринбург, vladi49@yandex.ru
[2]Институт Геологии и Минералогии СО РАН, Новосибирск, sharygin@igm.nsc.ru

Ильмено-Вишневогорский комплекс (ИВК) – один из крупных щелочных карбонатитовых комплексов мира с месторождениями и рудопроявлениями редкометального, редкоземельного и керамического сырья. Ещё в начале XIX века в Ильменских горах разрабатывались многочисленные копи – рудопроявления редких металлов, связанные с редкометальными пегматитами. В 1924 году в Ильменских горах И. Менге были открыты ниобиевые минералы (колумбит и эшинит), а в 1928 году Г. Розе был описан пирохлор [Менге, 1830]. В 40х годах XX века работами поисково-разведочной экспедиции М.Г. Исакова в миаскитах Вишневогорского массива была открыта первая рудная зона Вишневогорского месторождения ниобия (зона 140), сложенная пирохлоровыми карбонатитами. В конце 50х годов был организован Вишневогорский ГОК и начата промышленная разработка Вишневогорского месторождения. В последующие 50 лет поисково-съемочными работами Уральской ГСЭ, Вишневогорской ГРП были открыты более 10 месторождений и рудопроявлений ниобия и редких земель, связанные с карбонатитами ИВК [Левин и др., 1997].

Ильмено-Вишневогорский комплекс находится на стыке Среднего и Южного Урала, в осевой части Сысертско-Ильменогорского антиклинория, который представляет собой блок докембрийского фундамента (микроконтинент), залегающий среди палеозойских (O-D) океанических и островодужных комплексов. ИВК простирается с севера на юг более чем на 150 км с максимальной шириной 4-6 км и состоит из двух миаскитовых плутонов (20-25 × 6 км) – Вишневогорского и Ильменогорского, соединенных Центральной щелочной полосой (ЦЩП), сложенной фенитами, нефелиновыми сиенитами (миаскитами), силикокарбонатитами и карбонатитами с REE-Zr-Nb минерализацией (Рис.1). Щелочные (нефелин-микроклиновые) пегматиты встречаются в эндо- и экзоконтактах миаскитовых массивов. В обрамлении миаскитовых интрузий залегают ультраосновные массивы с REE-Nb карбонатитами (Булдымский, Спирихинский и др.) (см. Рис. 1).

Наиболее крупные месторождения пирохлоровых карбонатитов находятся в северной части комплекса, в зоне эндо- и экзоконтакта Вишневогорского миаскитового интрузива. Вишневогорское месторождение приурочено к с-з эндоконтакту Вишневогорского массива (зона 147) и седловидной залежи миаскитов (зона 140) (см. рис. 1). Кроме того, отдельные зоны Вишневогорского месторождения связаны с карбонатитами в фенитовом ореоле Вишневогорского интрузива (зоны 125 и 135). В породах ЦЩП разведаны Потанинское ниобиевое месторождение, Ишкульское, Светлоозерское, Байдашевское, Увильдинское Nb рудопроявления [Левин и др., 1997].

Карбонатиты образуют пластообразные тела и дайки протяженностью в сотни метров и мощностью до 10 метров в миаскитах Вишневогорского массива и в породах ЦЩП. Ранние карбонатиты (Севиты I) – массивные и брекчиевидные разности кальцитового состава, содержащие автолиты – перемещенные округлые включения миаскитов и миаскит-пегматитов и минералы миаскитов (нефелин, полевые шпаты, биотит), а также акцессорные черный (гатчеттолит) и красно-бурый пирохлор, циркон, ильменит, апатит, магнетит, пирротин, пирит. Поздние карбонатиты (севиты II) образуют гнезда и жилы в телах ранних карбонатитов и нефелиновых сиенитах, а также образуют штокверки и жильные тела выполнения в экзоконтактовых фенитовых ореолах миаскитовых интрузивов. Поздние карбонатиты – крупнозернистые, с крупными (до 10–20 см) кристаллами биотита, апатита, полевых шпатов, пирохлора, акцессорным ильменитом, пирротином, пиритом.

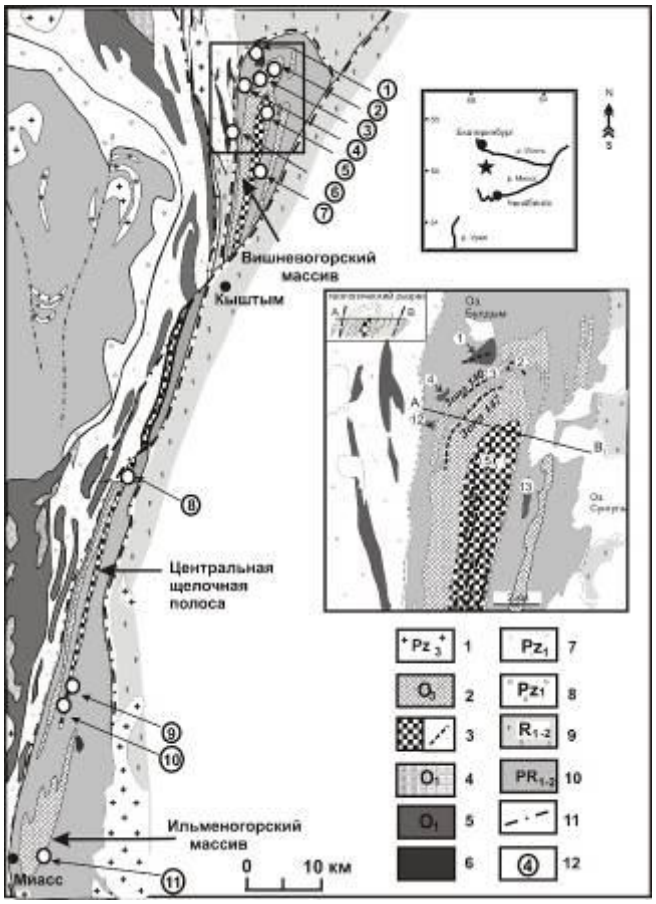


Рис. 1. Схема геологического строения Ильмено-Вишневогорского щелочно-карбонатитового комплекса, по материалам [Левин и др., 1997; Золоев и др., 2004].
1 – граниты (Pz_3); 2, 3 – ильмено-вишневогорский комплекс (O_3): 2 – миаскиты Вишневогорского и Ильменогорского массивов, 3 – зоны метасоматитов, карбонатитов, силикатно-карбонатных пород Центральной щелочной полосы; 4 – габбро офиолитовой формации (O_1); 5 – гипербазиты офиолитовой формации (O_1); 6 – метаультрабазиты булдымского комплекса (PR?); 7 – вулканогенно-осадочные породы Тагило-Магнитогорского мегасинклинория (Pz_1); 8 – сланцы гранато-слюдяные и эклогиты восточной периферии Уфалейского блока (Pz_1); 9 – плагиосланцы и кварциты обрамления Сысертско-Ильменогорского блока (R_{1-2}); 10 – плагиогнейсы, гранитные мигматиты, кристаллические сланцы, амфиболиты, кварциты Сысертско-Ильменогорского и Уфалейского блоков (PR_{1-2}); 11 – тектонические разломы и несогласия; 12 – основные месторождения и рудопроявления Nb и РЗЭ, связанные с карбонатитами (цифры в кружках): 1 – Булдымское (Nb и РЗЭ), 2, 3 – Вишневогорское (Nb) (2 – зона 125; 3 – зона 140, 147), 4 – Спирихинское (РЗЭ), 5 – Светлинское (Nb), 6 – Каганское (РЗЭ), 7 – Потанинское (Nb), 8 – Увильдинское (Nb), 9 – Байдашевское (Nb), 10 – Ишкульское (Nb), 11 – Ильменское, копь 97 (Nb и РЗЭ), 12 – Халдихинское, 13 – Сунгульское.

Nb-REE месторождения и рудопроявления карбонатитов установлены в ультрабазитовых массивах – Булдымском, Спирихинском и Халдихинском и др., залегающих в обрамлении миаскитовых интрузивов [Левин и др., 1997; Поляков, Недосекова, 1990]. Наиболее крупное из них – Булдымское месторождение Nb и TR. Ранние карбонатиты образуют протяженные (сотни метров) жильные тела в фенитизированных ультрабазитах (флогопит-рихтеритовых и флогопитовых метасоматитах). Ранние карбонатиты доломит-кальцитового состава (севиты III) – массивные, крупнозернистые, содержат тетраферрифлогопит, рихтерит, акцессорные пирохлор, циркон, магнетит, ильменит, пирротин, пирит. Поздние доломитовые карбонатиты (бефорситы IV) содержат редкоземельные акцессорные минералы – монацит, эшинит, REE-пирохлор, ферсмит, а также флогопит (замещающийся хлоритом), винчит, апатит, магнетит, ильменит, циркон, стронцианит.

Рудная ниобиевая минерализация ИВК представлена минералами группы пирохлора, реже встречаются колумбит, эшинит, ферсмит, ильменорутил, чевкинит-(Ce) [Левин и др., 1997; Лебедева, Недосекова, 1993; Недосекова и др., 2009]. Основным рудным минералом редкометальных месторождений ИВК является пирохлор. Пирохлор присутствует во многих разновидностях пород – в миаскитах и сиенитах, особенно в их пегматоидных разностях, в миаскит-пегматитах, сиенит-пегматитах, щелочных метасоматитах (альбититах, фенитах и др.) и карбонатитах. В наиболее значительных количествах пирохлор встречается в карбонатитах – как ранних, так и поздних стадий карбонатитообразования (сёвитах I и сёвитах II, севитах III, соответственно) [Левин и др., 1997; Золоев и др., 2004; Недосекова, 2007; Недосекова и др., 2017].

В миаскитах и сиенитах пирохлор представлен октаэдрическим кристаллами темно-бурого, иногда оранжевого цвета размером 0.01-0.1 мм. В пегматоидных разностях размеры пирохлора увеличиваются до 0.5 см, а в пегматитах – до нескольких см. Распределение пирохлора неравномерное: в пегматитах и альбититах он образует струевидные скопления и мелкую рассеянную вкрапленность (размеры кристаллов от 2-3 мм до нескольких см). В силикокарбонатитах и ранних карбонатитах (севитах I) пирохлор встреча-

ется в виде мелких округлых зерен черного цвета (U-(Ta)-пирохлор) (рис. 2а). В поздних карбонатитах (сёвитах II) пирохлор красно-бурого и желтого цвета образует кристаллы правильной формы октаэдрического и кубооктаэрического габитуса размером 0.05-1.5 см (рис. 2б).

а) б)

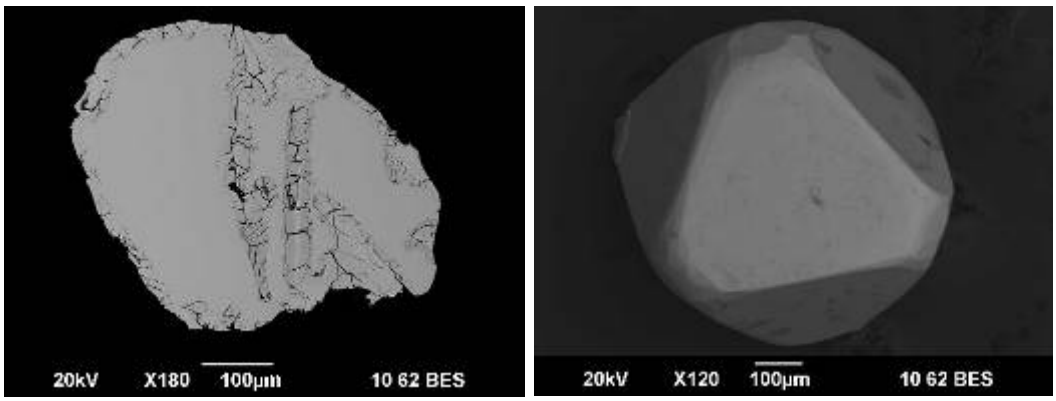


Рис. 2. Пирохлор из карбонатитов Ильмено-Вишневогорского комплекса.
а) U-(Ta)-содержащий пирохлор (обр. 748-10, севит I, Увильдинское рудопроявление);
б) Sr-REE-содержащий пирохлор (обр. 331, севит II, Вишневогорское месторождение).

В доломит-кальцитовых карбонатитах (севитах III) Булдымского массива пирохлор образует красно-бурые октаэдрические кристаллы и зерна размером 0.5-10 см. В ассоциирующих флогопит-рихтеритовых метасоматитах встречается мелкая вкрапленность бурого пирохлора (метакристаллы?), а в слюдитах отмечается гатчеттолит (округлые зерна черного цвета с зеленовато-черными каймами размером 0.1-0.5 см) и темно-бурый REE-пирохлор, образующий крупные кристаллы (до 15 см) в срастании с кристаллами эшинита-(Ce).

Химический состав пирохлоров ИВК изучен на микрозонде CAMEBAX в ИГМ СО РАН, Новосибирск, при 60 нА и 20 кВ, размер пучка зонда - 2 µm (аналитик В.В. Шарыгин) и на микрозонде Cameca-100 в ИГГ УрО РАН (аналитик Д.А. Замятин).

В результате проведенных исследований установлены несколько минералов группы пирохлора, формирование которых связано с определенными эволюционными стадиями функционирования щелочно-магматической системы и метаморфических преобразований комплекса.

Согласно последней номенклатуре группы пирохлора (надгруппа пирохлора) (на основе преобладающего катиона или аниона в позициях B = Nb, Ti, Ta; A = Ca, Na, REE, Y, Sr, Ba, Mn, Mg, U, Th и Y =O, OH, F) [Atencio et al, 2010] пирохлоры ИВК могут быть классифицированы как U-(Ta)-содержащие оксикальциопирохлоры, а также фтор- и оксикальциопирохлоры (в том числе Ta-, REE_{Ce}- и Sr-содержащие разновидности). Среди U- и Sr-REE-содержащих разностей встречаются кенопирохлоры (с вакансией в позиции A более 50 %) и гидропирохлоры. Составы пирохлоров представлены на тройных диаграммах, характеризующих заполнение A, B и Y позиций (рис. 3).

U-(Ta)-содержащие оксикальциопирохлоры (15-24 мас. % UO_2; 1-14 мас. % Ta_2O_5) встречаются в ранних карбонатитах (севитах I) и силикокарбонатитах ЦЩП (Потанинское месторождение, Увильдинское рудопроявление) [Левин и др., 1997]. Содержания CaO и Na_2O составляют соответственно 10.5-14 и 6.4-4.9 мас. %, TiO_2 – 8.5-12.5 мас. %. Содержания F невысоки – 1.5-2.5%. Этот тип пирохлоров, вероятно, образуется раньше, чем другие типы пирохлоров, на позднемагматической стадии кристаллизации, о чем свидетельствуют реликтовые ядра U-содержащего пирохлора в его более поздних генерациях [Левин и др., 1997].

Фторкальциопирохлоры с максимальными содержаниями Nb_2O_5 (65-69 мас. %) имеют наиболее стехиометричные составы: CaO (15.77-16.7 мас. %), Na_2O (7.2-7.76 мас.

%), TiO_2 (2.96-4.4 %) с низкими содержаниями микропримесей (< 0.n %) и высоким F (5.0-5.62%). Широко развиты в пегматоидных разностях миаскитов, полевошпатовых жилах и кальцитовых карбонатитах седловидной залежи миаскитов Вишневогорского массива (см. рис. 1), а также в доломит-кальцитовых карбонатитах (севитах III) Булдымского массива. Этими пирохлорами сложены основные рудные зоны Вишневогорского (зоны 140 и 147) и Булдымского месторождения.

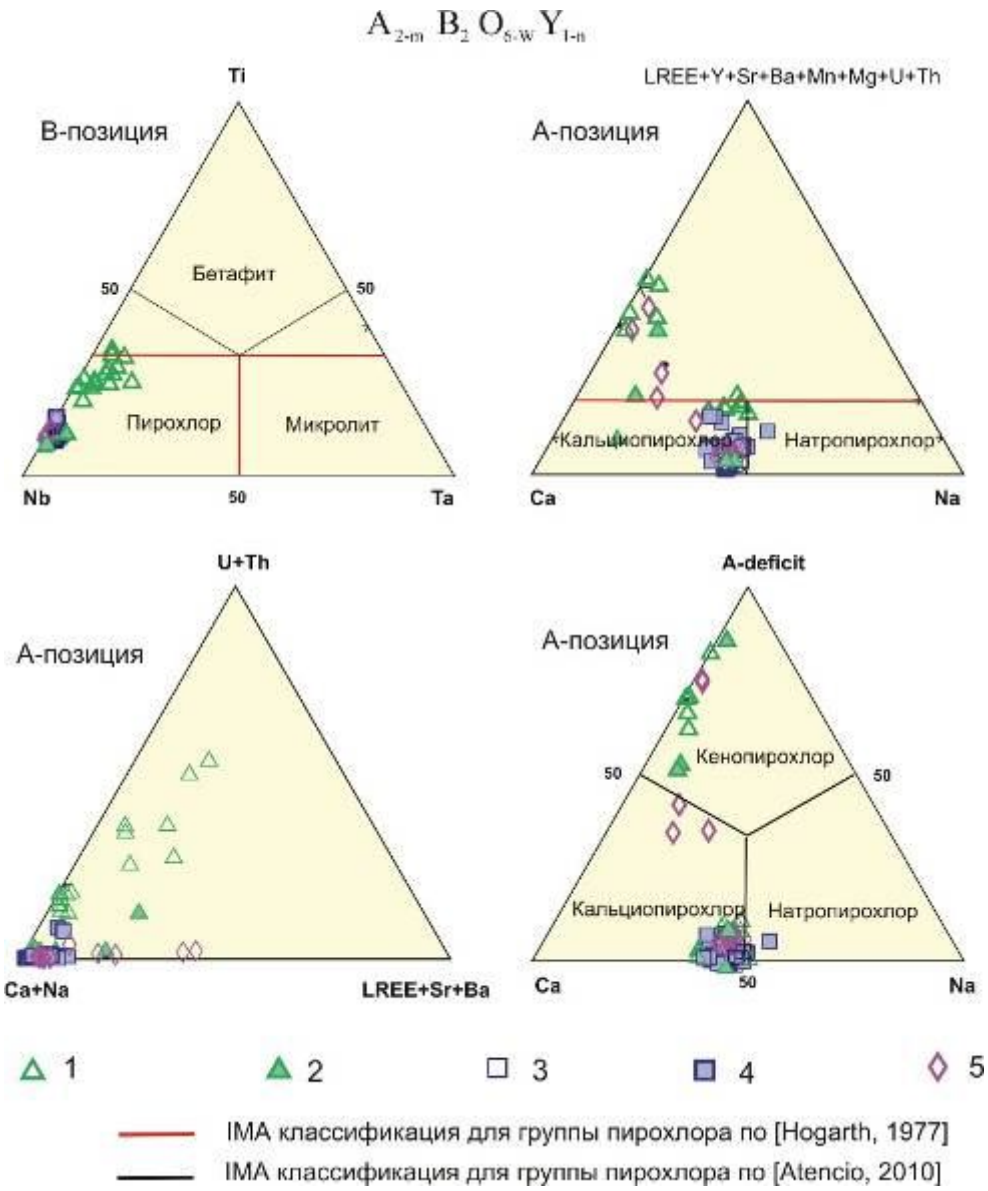


Рис. 3. Составы пирохлоров на треугольных диаграммах, отражающих заполнение B- и A- позиций в структуре пирохлора (ф. ед.).
1 – U-(Ta)-содержащие оксикальциопирохлоры, 2 – Ta-содержащие фторкальциопирохлоры, 3 – фторкальциопирохлоры, 4 – REE-Sr-содержащие фторкальципирохлоры, 5 – Sr-REE-содержащие фторкальципирохлоры

Ta-содержащие фторкальциопирохлоры (1.5-5 мас. % Ta_2O_5; 0-4.2 мас.% UO_2) встречаются в нефелиновых пегматитах Вишневогорского массива (Вишневогорское месторождение, рудная зона 147), а также в рудах Потанинского месторождения. В них также высокие содержания F (4.6-5.2%), и несколько более высокие содержания Sr, REE, Th (до 1.5 %). Формирование *Ta-содержащих разновидностей* пирохлора связано с пегматитовой стадией кристаллизации.

Sr-REE-содержащие фторкальциопирохлоры и оксикальциопирохлоры (3-6 мас.% $LREE_2O_3$; 1.5-4.5 мас.% SrO) образуются в поздних карбонатитах Вишневогорского массива и его экзоконтактового ореола, в пироксен-полевошпатовых жилах (Зона 125 Вишневогорского месторождения), а также широко развиты в поздних карбонатитах Потанинского месторождения. Эти разновидности пирохлора часто неоднородны и содержат реликты более ранних генераций пирохлора. Вероятно, что формирование этих разновидностей пирохлоров происходит на завершающих стадиях эволюции комплекса, а также может быть связано с этапом метаморфических преобразований коллизионной стадии.

Необходимо отметить, что в пирохлорах ИВК (особенно в U-(Ta)-содержащих разностях) часто проявлены вторичные изменения, вероятно, связанные с воздействием флюида (см. рис. 2а), которые сопровождаются выносом Na, Ca, F и появлением вакансий в А-позиции – до 90 %, а также привносом H_2O, Si, Fe, Ta, Ti, Th, REE и Sr, и приводящие к составам кенопирохлоров и гидропирохлоров (см. рис. 3).

Проведенные исследования минералов группы пирохлора свидетельствуют о многоэтапном формировании редкометалльной ниобиевой минерализации ИВК. Наиболее ранние этапы рудообразования связаны с раннекарбонатитовой стадией и кристаллизацией U(Ta)-содержащих пирохлоров в породах ЦЩП. Фторкальциопирохлоры, которыми сложены основные рудные зоны Вишневогорского месторождения, вероятно, формируются на завершающей стадии функционирования щелочно-карбонатитовой магматической системы. Следующие этапы рудообразования (масштабные процессы преобразования ранних генераций и кристаллизация REE-Sr разностей пирохлоров) широко проявлены на Вишневогорском и Потанинском месторождении и могут быть связаны с ремобилизацией и переотложением щелочно-карбонатитового и редкометалльного вещества на постколлизионном этапе эволюции комплекса.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 17–05–00154.

Литература

1. Золоев К.К., Левин В.Я., Мормиль С.И., Шардакова Г.Ю. Минерагения и месторождения редких металлов, молибдена, вольфрама Урала. Екатеринбург, 2004. 336 с.

2. Лебедева И.О., Недосекова И.Л. О процессе эшинитизации пирохлора из карбонатитов Булдымского массива (Вишневые горы, Урал) // Зап. ВМО, 1993. № 2. С. 69–75.

3. Левин В.Я., Роненсон Б.М., Самков В.С и др. Щелочно-карбонатитовые комплексы Урала. Екатеринбург: Уралгеолком, 1997. 272 с.

4. Менге И. Минералогические наблюдения, сделанные во время путешествия по Ильменским горам // Тр-ды минер. об-ва, 1830. С. 232-271.

5. Недосекова И.Л. Новые данные по карбонатитам Ильмено-Вишневогорского комплекса (Ю. Урал, Россия) // Геология Рудных Месторождений, 2007. Т. 49. № 2. С. 146–164.

6. Недосекова И.Л., Владыкин Н.В., Прибавкин С.В., Баянова Т.Б. Ильмено-Вишневогорский миаскит-карбонатитовый комплекс: происхождение, рудоносность, источники вещества (Урал, Россия) // Геология Рудных Месторождений, 2009. Т. 51. №2. С. 157–181.

7. Недосекова И.Л., Замятин Д.А., Удоратина О.В. Рудная специализация карбонатитовых комплексов Урала и Тимана // Литосфера, 2017. Т. 17. № 2. С. 60-77.

8. Поляков В.О., Недосекова И.Л. Минералогия апогипербазитовых фенитов и карбонатитов южной части Ильменских гор // Минералы месторождений и зон техногенеза рудных районов Урала. Свердловск: УрО АН СССР, 1990. С. 24–35.

9. Atencio D., Andrade M.B., Christy A.G., Giere R., Kartashov P. M. The pyrochlore supergroup of minerals: nomenclature // The Canadian Mineralogist. 2010. Vol. 48. P. 673–698.

10. Hogarth, D.D. Classification and nomenclature of the pyrochlore group // American Mineralogist, 1977. Vol. 62, P. 403–410.

ТАНТАЛО-НИОБАТЫ ИЗ БЕРИЛЛ – ФЛОГОПИТ – ПОЛЕВОШПАТОВОЙ ЛИНЗЫ НА МЕДВЕДЕВСКОМ РЕДКОМЕТАЛЬНОМ МЕСТОРОЖДЕНИИ (СРЕДНИЙ УРАЛ).

Обоскалов Р.А.[1], Попов М.П. [1,2]

[1]Институт геологии и геохимии им. ак. А.Н. Заварицкого УрО РАН, Екатеринбург

[2]Уральский государственный горный университет, Екатеринбург

Медведевское редкометальное месторождение было открыто в 1960-х гг. Его площадь составляет около 5 км^2. Оно находится в 30 км на северо-восток от г. Нижняя Салда (Средний Урал). Сейчас месторождение законсервировано и, в настоящее время, представляет собой серию задернованных магистральных канав и шурфы.

Медведевское редкометальное месторождение (рис. 1) локализовано в теле Талицкого ультраосновного массива, представленного апоперидотитовыми массивными серпентинитами. Наблюдаемая мощность серпентинитов составляет около 1.5 км. Массив вытянут в субмеридиональном направлении и залегает в переслаивающейся метаморфической толще, сложенной амфиболовыми, кварц-серицитовыми, кварц-хлоритовыми, хлорит-эпидотовыми и реже альбитовыми сланцами. В восточной части метаморфический комплекс граничит со среднезернистыми биотитовыми гранитами Гаевского массива, являющегося северным продолжением Мурзинского массива. В северной части серпентиниты граничат с местами альбитизированными пегматоидными гранитами, залегающими субпараллельно границам массива. Серпентиниты флогопитизированы.

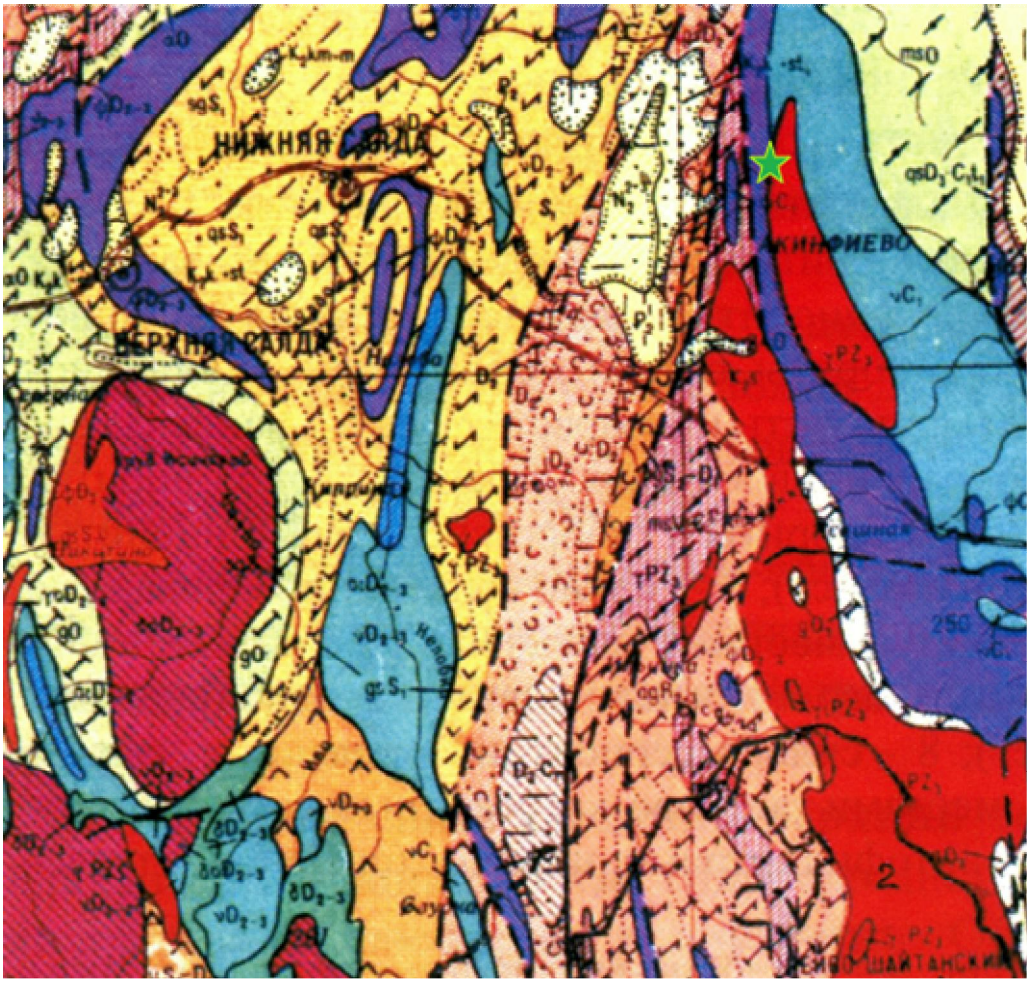


Рис.1. Геологическая карта района (звездочкой отмечено Медведевское редкометальное месторождение).1:200000.

В флогопитовых слюдитах залегает серия полевошпатовых линз, имеющих, как правило, северо-восточное простирание. Мощность линз варьирует в широких пределах, достигая нескольких десятков метров в северной части Талицкого массива. Линзы содержат, помимо полевого шпата, слюду и берилл темно-зеленого цвета. При этом содержание берилла может достигать 15% от объема породы [Бидный, 2012].

Пегматиты на месторождении представлены слабодифференцированными микроклин-альбитовыми и альбитовыми жилами. Минералогические и структурные особенности пегматитовых тел объясняются различными условиями кристаллизации и удаленностью от материнского очага. Пегматиты внутренних зон Гаевского массива по составу и строению близки к нормальным. Пегматиты, локализованные в экзоконтакте, в том числе и в серпентинитах Талицкого массива, отличаются от пегматитов внутренних зон повышенным содержанием редкометальных и редкоземельных элементов (ниобия, тантала, бериллия, иттербия, лития и др.). Главными породообразующими минералами всех видов пегматитов являются: микроклин, олигоклаз, альбит, кварц, мусковит. Тела имеют средне- и грубозернистую структуру, иногда переходящую в блоковую. В резкоподчиненном значении наблюдаются участки с графической структурой. Эндоконтактные части жил сложены маломощной зоной альбит-олигоклаза, интенсивно серицитизированной, часто каолинизированной. Нередко альбит-олигоклазовая зона полностью замещена мусковит-кварц-альбитовым комплексом. По простиранию пегматитовые жилы прослеживаются до 600 метров, имея в основном субширотное простирание. Мощность жил варьируется от 0.5 до 12 метров, уменьшаясь на выклинивании до 0.1-0.3 м [Гальцин, …].

При проведении полевых работ 2016г. была осмотрена берилл – флогопит – полевошпатовая линза, мощностью 0.4 м., из которой было отобрано несколько образцов (рис. 2). Линза находится в слюдите и сложена флогопитом, КПШ, альбитом. В линзе отмечены кристаллы берилла размером от 1 до 3 см.



Рис. 2. Отбор образцов из берилл- флогопит - полевошпатовой линзы.

Для изучения минерального состава линзы нами был выбран образец с постепенным переходом от полевошпатовой зоны к слюдитовой. Из него было сделано 3 полированных шлифа (рис. 2).

При изучении шлифов берилл – флогопит – полевошпатовой линзы под электронным микроскопом нами были обнаружены кристаллы тантало - ниобатов. Для первой и

второй зоны характерны идиоморфные, призматические, зональные кристаллы. Их размер колеблется от 0.01х0.10 до 0.06х0.45мм.

Для третьей зоны характерны ксеноморфные кристаллы. Их размер варьируется от 0.02х0.04 до 0.35х0.40мм. Внутри кристаллов включений мало или они вовсе отсутствуют.



Рис. 3. Образец берилл-флогопит-полевошпатовой линзы с постепенным переходом от полевошпатовой до слюдитовой зоны.

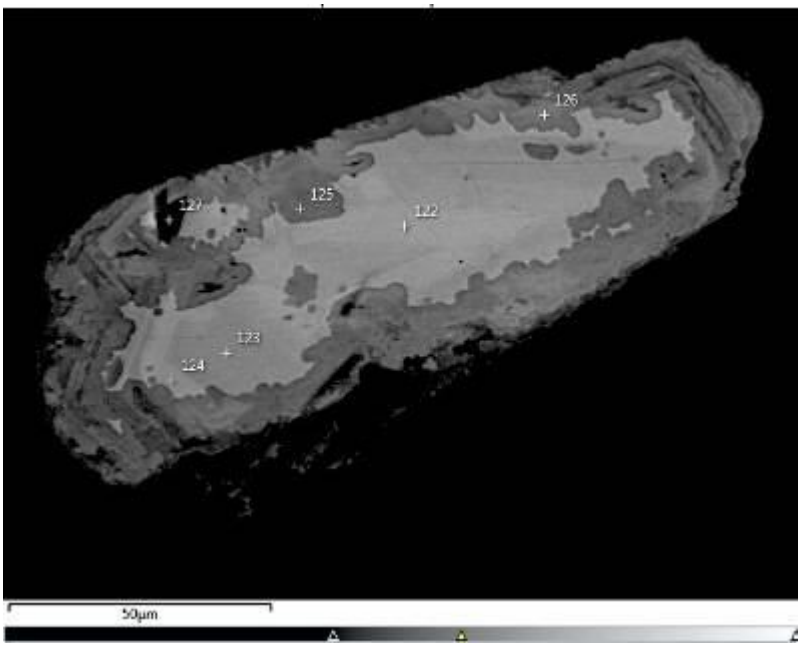


Рис. 4. Кристалл танталониобата из зоны 1.

Таблица 1.

Точка/ Элемент	Зона 1					Зона 2			Зона 3	
	Точка 122	Точка 123	Точка 124	Точка 125	Точка 126	Точка 134	Точка 135	Точка 136	Точка 156	Точка 157
Fe	8.07	10.32	9.72	8.29	2.98	9.58	9.17	4.85	9.73	9.36
Mn	0.72	0.37	0.35	0.67	0.77	0.30	0.39	0.51	0.56	0.53
Nb	26.27	35.00	32.84	32.64	33.83	37.16	33.31	33.96	36.21	33.96
Ta	32.66	22.87	23.69	23.50	24.91	20.56	24.27	22.75	21.43	21.53
Y	11.34	14.38	10.20	13.13	12.19	15.74	12.80	7.84	13.37	11.47
Th	6.56	3.65	3.82	4.25	4.63	4.02	4.22	4.99	2.62	3.21
U	5.68	7.78	9.77	9.43	8.86	4.21	6.60	10.81	9.28	13.73
W	1.94	-	1.69	2.37	2.03	3.12	2.23	-	1.63	2.33
Ti	2.23	2.21	1.53	1.09	1.53	2.15	1.91	1.82	2.26	1.86
Sc	1.22	1.01	1.02	1.46	1.23	1.38	1.32	1.16	0.73	0.56
Sm	1.44	1.06	1.91	0.92	2.02	0.82	1.42	2.20	0.99	-
Nd	0.87	-	2.03	-	1.54	-	1.07	1.92	-	-
Gd	-	-	-	0.91	1.68	-	-	1.87	-	-
Al	0.50	0.57	0.65	0.59	0.49	0.40	0.51	0.72	0.47	0.54
Mg	0.51	0.56	0.51	0.74	0.60	0.55	0.58	0.43	0.72	0.70
Ca	-	0.22	0.27	-	0.70	-	0.19	4.16	-	0.22
Сумма	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

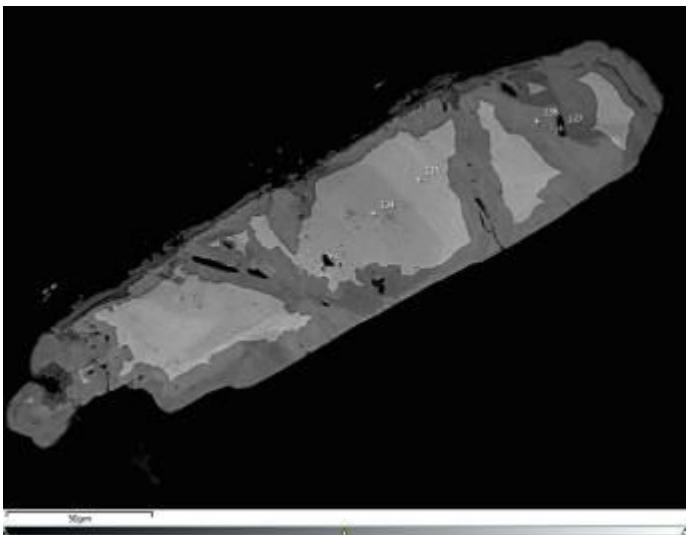


Рис. 5. Кристалл тантало-ниобата из зоны 2.

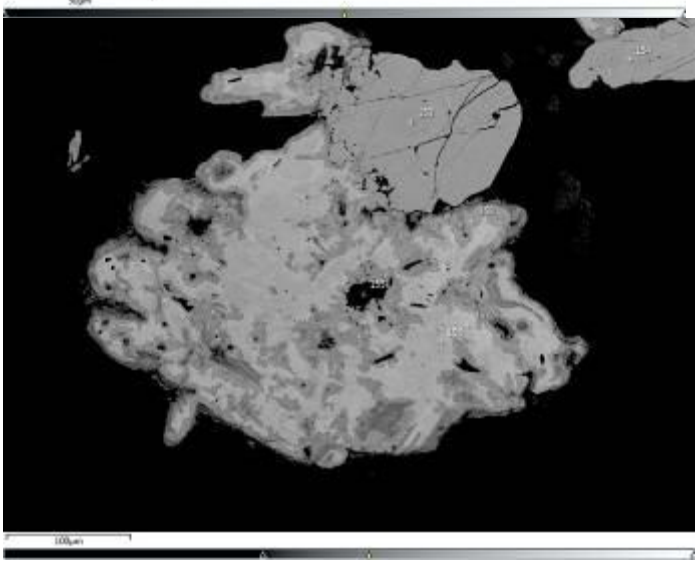


Рис. 6. Кристалл тантало-ниобата из зоны 3.

Предварительно состав тантало - ниобатов был изучен на сканирующим электронном микроскопе Jeol JSM-639LV с приставкой EDS X-max 80 (рис. 3-5). Результаты приведены в таблице 1. По данным анализов можно сделать вывод о том, что для тантало-ниобатов первой зоны характерны повышенные содержания тантала в центре кристаллов, а края ниобиевые. В зонах 2-3 такого не наблюдается; отмечены лишь незначительные колебания с преобладанием ниобия. Содержание урана в среднем растет от зоны 1 в сторону зоны 3. Торий же имеет обратную зависимость и наименьшее содержание в зоне 3.

Это первые данные по составу зональных тантало - ниобатов с Медведевского редкометального месторождения. Исследования будут продолжены.

Литература

1. Бидный А.С. Минералогия, возраст и генезис проявлений берилла Уральской изумрудоносной полосы. Автореферат. 2012 год.

2. Гальцин Ю.П. Поисковые работы на изумруд в пределах Нижнее – Салдинской и Шилово – Коневской площадей. Отчет Центральной партии за 1995-2000гг.

ПОЛИХРОННОСТЬ И ПОЛИГЕННОСТЬ КАК ДИАЛЕКТИЧЕСКИЕ КРИТЕРИИ РАЗРАБОТКИ СОВРЕМЕННОЙ ГЕНЕТИЧЕСКОЙ КЛАССИФИКАЦИИ КВАРЦЕВО-ЖИЛЬНЫХ ОБРАЗОВАНИЙ

Огородников В.Н.[1,2], Поленов Ю.А.[2], Савичев А.Н.[1,2]
[1]Институт геологии и геохимии им. ак. А.Н. Заварицкого УрО РАН, Екатеринбург
[2]Уральский государственный горный университет, Екатеринбург
polenov_yu@mail.ru

Россия относится к числу стран, которые не только широко используют в промышленности кварцевое сырье, но и имеют собственную сырьевую базу. Минерально-сырьевая база кварца России, используемого в высокотехнологичных производствах, традиционно объединяет месторождения пьезооптического кварца, горного хрусталя, гранулированного, прозрачного и молочно-белого жильного кварца. Обеспеченность различными видами кварцевого сырья неоднозначна [Борисов и др., 2004].

Начало систематического исследования кварца на Урале связано с именем профессора СГИ Г.Н. Вертушкова [1966; 1970]. В результате совместной работы коллектива кафедры минералогии Свердловского горного института и геологов производственных организаций в период с 1961 по 1966 гг. был разработан метод полевых наблюдений и лабораторных исследований жильного кварца – кварцеметрическая съемка, эффективность которой доказана ее использованием в течение более 50 лет.

Кварцеметрическая съемка представляет собой комплекс работ, позволяющий выявить типы кварца и установить закономерности их распределения на исследуемой площади, и включает в себя следующие элементы [Вертушков и др., 1966]:

1) изучение свойств жильного кварца, которые позволяют количественно характеризовать объект исследования;

2) выделение и описание типов жильного кварца;

3) изучение свойств жильного кварца конкретного геологического региона и отнесение того или иного образца к определенному типу кварца;

4) генетическое истолкование результатов.

Первоначально, жильный кварц в пределах Уфалейского мигматитового комплекса делился на два структурных типа [Вертушков и др., 1970].

1. Гигантозернистый массивный кварц: а) стекловидный; б) молочно-белый.

2. Гранулированный кварц: а) однородный «кыштымский тип»; б) неоднородный «уфалейский тип».

К первому типу относятся первичные структуры, обусловленные процессами роста индивидов, ко второму типу – структуры вторичные, возникшие в процессе метаморфических преобразований жильного кварца. Гранулированный кварц возник в процессе метаморфизма исходного гигантозернистого кварца [Вертушков, 1955; Вертушков и др., 1970].

По мнению Е.П. Мельникова [1988], многоэтапность формирования гнейсово-мигматитовых комплексов обусловливает совмещение в одной зоне различных типов кварцевых жил, относящихся к разным возрастным семействам. В развитие этих воззрений Л.Е. Серковой [1990] была предложена уточненная классификация промышленно-генетических типов кварцевых образований, где кроме уфалейского и кыштымского типов, уже появляются пугачевский, слюдяногорский и щербаковский.

Подводя итоги прошедшего периода, можно сказать, что описано и дано объяснение, часто совершенно по-разному, большинству наблюдаемых в природном жильном кварце текстурных и структурных особенностей. Остается актуальной проблема классификации жильного кварца на базе последних достижений и максимально приближенной к практике геологоразведочных работ.

На первоначальном этапе изучение кварцевых жил Уфалейского кварценосного района (Южный Урал) авторами велось с практической целью для оценки возможности

использования жильного кварца для получения высококачественного кварцевого стекла. По мере накопления результатов исследования различных типов кварца, появилась возможность их применения для расшифровки генезиса кварцево-жильных образований. Это чрезвычайно важно, поскольку природная чистота жильного кварца является следствием генезиса кварцевых жил, и должна быть использована в качестве критерия прогнозирования и оценки объектов минерального кварцевого сырья.

Изучение авторами онтогении кварцево-жильных образований Кочкарского, Теренсайского, Березовского, Уфалейского, Астафьевского и других кварцево-жильных рудоносных полей Урала [Поленов, 2008; Огородников и др., 2007, 2014] позволило выделить среди кварцевых жил несколько типов, которые следует рассматривать как самостоятельные формации и субформации кварцево-жильных образований. Каждая из них имеет свой механизм образования и занимает определенную геологическую позицию [Поленов, 2008; Коротеев и др., 2010; Огородников и др., 2018]. На площади Уфалейского кварценосного района выделены следующие минерально-технологические типы жильного кварца (см. табл.): метаморфической дифференциации, слюдяногорского, уфалейского, егустинского, пугачевского, кыштымского и щербаковского.

Прожилки метаморфической дифференциации являются результатом процессов регионального метаморфизма от гранулитовой до амфиболитовой фации, который зафиксирован в пределах уфалейского метаморфического комплекса в докембрии, в карельскую эпоху тектоно-магматической активизации.

Слюдяногорский минерально-технологический тип жильного кварца является результатом собирательной перекристаллизации с укрупнением зерна ранних прожилков метаморфической дифференциации, располагающихся в долгоживущей Слюдяногорской шовной зоне, заложенной в конце среднего рифея в результате процессов рифтогенеза (гренвильская эпоха складчатости — 1000 ± 50 млн лет). В результате собирательной перекристаллизации в условиях высокотемпературной амфиболитовой фации при температурах 650-800ºС, при относительно высоком давлении (6-10 кбар), образуется кварц гетеробластового, средне-, крупнозернистого строения. Этот тип кварца характеризуется высокой степенью прозрачности кварца (Т % > 80%), низкими значениями потерь при прокаливании (ППП) <1 %, но при этом характеризуется высокими содержаниями структурных элементов-примесей, что объясняет отсутствие заинтересованности промышленности в данном типе кварца.

Кварцево-жильные образования **уфалейского типа,** сложенные мелкозернистым полупрозрачным кварцем, приурочены к Слюдяногорско-Теплогорской шовной зоне, а их метасоматический генезис связан с альбититами и ураноносными карбонатитами докембрийского возраста (байкальская эпоха складчатости). Генетической особенностью этой разновидности кварца является полигенный характер его образования, сформированного под влиянием нескольких последующих этапов геологического развития Уфалейского метаморфического комплекса (венд-палеозойского возраста). Для данного типа вторичнозернистого кварца нельзя применять термин гранулированный кварц, так как механизм образования зерен первоначально метасоматический. Целесообразно данный тип структур кварца уфалейского типа называть гетерогранобластовым. Высокобарические (Р = 6-9 кбар) и высокотемпературные (Т = 550-650ºС) условия образования обусловили высокую степень прозрачности кварца (Т% = 50-75%), низкие значения потерь при прокаливании (ППП = 0,007%) и относительно невысокое содержание микропримесей.

Микро- тонкозернистый кварц егустинского типа относится к относительно высокотемпературному (Т = 500-650ºС) метасоматическому кварцу, который развивается только по разновидностям кварца слюдяногорского и уфалейского типов в условиях высокого давления (Р > 6 кбар). Этот тип кварца генетически связан с развитием поздних редкометальных и редкоземельных карбонатитовых метасоматитов с апатитом, так называемых «нельсонитов».

Таблица. Генетическая типизация жильного кварца Уфалейского кварценосного района.

Геодинамический режим, мегацикл	Родоначальный магматический комплекс (возраст)	Генетический формационный тип кварцевых жил	Минерально-технологический тип	Тип кварца по структурным особенностям	Эталонные кварцевые жилы
Метаморфизм карельского мегацикла (2,05-1,75 млрд лет)	Гранито-гнейсы уфалейской свиты (1,85-1,8 млрд лет)	Метаморфогенный, первично-зернистый	Прожилки метаморфической дифференциации	Светло-серый, мелко-, среднезернистый (1-3 мм)	-
Рифтогенез рифейского мегацикла (1,35-1,0 млрд лет)	Чусовской комплекс субщелочных гранитоидов, «гигантомигматиты» (881 млн лет)	Метаморфогенный, вторично-зернистый, перекристаллизованный	Слюдяногорский	Серый, полупрозрачный, средне-, крупнозернистый, грануломорфный (2-10 мм)	Кварцевая жила № 170
Байкальский (кадомский) коллизионный мегацикл (620-500 млн дет)	Битимский комплекс щелочных гранитов, альбититы, карбонатиты (579-533 млн лет)	Гидротермально-метасоматический, первично-зернистый	Уфалейский	Молочно-белый, мелкозернистый (1-2 мм)	Кварцевая жила № 175, Беркутинская
Раннепалеозойская ТМА шовных зон (500-450 млн лет)	Козловогорский комплекс щелочных гранитоидов-сиенитов (476-457 млн лет)	Гидротермально-метасоматический, первично-зернистый	Егустинский	Серый, слабо дымчатый, тонкозернистый, льдистоподобный (0,05-1 мм)	Кварцевые жилы № 191, 192, 414, 2136
Ранняя коллизия палеозойского мегацикла (360-320 млн лет)	Нижнеуфалейский комплекс гранитоидов (316-317 млн лет)	Гидротермальный, первично-зернистый, гигантозернистый	Пугачевский	Молочно-белый, полупрозрачный, крупно-, гигантозернистый	Кварцевые жилы П-3, П-21, П-88
Поздняя коллизия палеозойского мегацикла (310-240 млн лет)	Кизильский комплекс микроклиновых гранитов (267 млн лет)	Метаморфогенный, вторично-зернистый, гранулированный	Кыштымский	Светло-серый, полупрозрачный, гранулированный, среднезернистый (3-5 мм)	Кварцевая жила № 101
Поздняя коллизия палеозойского мегацикла (310-240 млн лет)	Кизильский комплекс микроклиновых гранитов (267 млн лет)	Гидротермальный, первично-зернистый, гигантозернистый	Щербаковский	Бесцветный, дымчатый, стекловидный, гигантозернистый	Кварцевая жила № 3, Щербаковская

Высокая фтористость растворов привела к очищению зерен кварца от включений и к образованию особо чистого кварца, сделала его «льдистоподобным». Светопропускание в этом кварце 68-92%, он характеризуется наиболее более низким содержанием примеси алюминия.

Слюдяногорский, уфалейский и егустинский минерально-технологический типы жильного кварца были образованы в докембрии в гнейсово-амфиболитовой толще в абис-

сальных, низкоградиентных условиях на глубинах более 20 км, что обусловило их высокобарические и высокотемпературные условия образования и преобразования.

Жилы выполнения **пугачевского типа** сложены массивной разновидностью кварца от крупной до гигантозернистой структуры, зерна которого содержат большое количество преимущественно первичных мелких и мельчайших газовожидких включений, что определяет низкое светопропускание этого кварца (Т% = 15-30%). Образование кварца жил выполнения связано с процессами ранней коллизии (360-320 млн лет). Образование жил происходило в приповерхностных условиях, давление не превышало 3 кбар и температуры 250-400 ºС. Несмотря на низкий показатель светопропускания, относительно низкие температуры растворов, которые сформировали этот тип кварца, обусловили низкие средние содержания в нем структурного алюминия.

«Гранулированный» кварц кыштымского типа образовался по молочно-белому кварцу кварцевых жил выполнения. Только к жильному кварцу этого типа применим термин «гранулированный». Кварц этого типа является продуктом рекристаллизации деформированного первично-гигантозернистого кварца жил выполнения палеозойской ранней стадии коллизии под воздействием процессов высокотемпературного дислокационного метаморфизма в зоне активного воздействия ГУГРа, уровня амфиболитовой фации (Т = 610-700ºС и Р = 2-5 кбар), связанного с этапом поздней коллизии (310-240 млн лет). Основными процессами, приводящими к образованию кварца кыштымского типа, являются деформация и рекристаллизация крупно-, гигантозернистого кварца жил выполнения, обусловленные наличием градиента температуры, избыточного тектонического напряжения и инициацией его полиморфным α — β превращением с образованием полигональной системы усадочных трещин. Этим обусловлена равномернозернистость гранулированного кварца, а его высокая чистота обусловлена первичной чистотой кварца жил выполнения пугачевского типа, и удалением механических примесей в межзерновое пространство при последующей грануляции кварцевых зерен.

Стекловидный гигантозернистый жильный кварц щербаковского типа представляет совокупность разделенных индукционными поверхностями индивидов до 10 и более сантиметров по наибольшему сечению. Изучение морфологии, характера срастания и положения в жильном кварце индивидов стекловидного гигантозернистого кварца позволяет утверждать, что формирование агрегата осуществлялось в результате зернистого и друзового роста в открытых полостях. Данный тип кварца является первично прозрачным или слабо замутненным первичными газово-жидкими включениями. Формирование кварцевых жил щербаковского типа вызвано гидротермальными процессами палеозойской поздней коллизии (310-240 млн лет) и они относятся к наиболее молодым образованиям и нередко приурочены к зонам локализации жил гранулированного кварца, в ряде жил секут их. Термодинамические условия образования этих жил предопределяют относительно высокое количество структурного алюминия, причем преобладает алюминий с Na-Li компенсатором.

В заключении подчеркнем, что история геологического развития месторождений кварцево-жильного типа является сложной и охватывает значительные промежутки времени. «Корни металлогенической эволюции Земли следует, несомненно, искать в ее глобальной эволюции как планеты, в недрах которой от самого раннего докембрия к кайнозою снижается общий фон температур, но растут градиенты глобальных тепловых полей, изменяются схемы циркуляции вещества на всех уровнях глубинности, нарастает степень его дифференциации с явным трендом к разрастанию континентальной литосферы и интенсифицируются процессы окисления» [Ткачев, Рундквист, 2009].

Анализ огромного фактического материала по закономерностям размещения кварцево-жильных образований свидетельствует о приуроченности кварцево-жильных полей к шовным зонам, представляющим узкие протяженные зоны сложного геологического строения, генетически связанные с долгоживущими разломами глубинного заложения. На Урале такими шовными зонами являются Главный Уральский глубинный разлом, Серов-

ско-Маукская, Сугомакско-Кацбахская, Кидышевская, Светлинская и др. К этим шовным зонам тяготеют кварцево-жильные месторождения золота, вольфрама, молибдена, пьезооптического и жильного кварца и др. [Огородников и др., 2007, 2014; Коротеев и др., 2010]. По нашему глубокому убеждению, проблемы генезиса кварцево-жильных образований могут быть решены только в случае тщательной увязки результатов аналитических исследований с детальным изучением геологической обстановки локализации кварцевых объектов и выяснением онтогенических особенностей всех типов кварца, слагающих кварцевое тело.

Формирование кварцевых жил относится лишь к отдельным этапам развития месторождений, а сами они всегда приурочены к определенным структурным элементам, в пределах которых в последующие стадии формирования рудных полей они подвергаются преобразованиям, нередко весьма значительным. Метаморфическая и метасоматическая зональности, различные термодинамические условия формирования отражаются в типоморфных особенностях жильного кварца: структуре, химической чистоте, светопропускании, различного рода микродефектах, которые объективно отражает особенности его генезиса и могут быть использованы в качестве критериев прогнозирования и оценки объектов, в особенности на ранних стадиях геологоразведочных работ. А это означает, что уже во время полевой документации следует проводить подробное описание всех видов жильного кварца, слагающего рудные тела, на базе классификаций, отвечающих современным научным представлениям.

Литература

1. Борисов Л.А., Серых Н.М., Федотов В.К., Шатнов Ю.А. Минерально-сырьевая база кварцевого сырья России – состояние и основные направления ее развития // Неметалллические полезные ископаемые России: современное состояние сырьевой базы и актуальные проблемы научных исследований». М.: ИГЕМ РАН, 2004. С. 41-44.

2. Вертушков Г.Н. Метаморфизм жильного кварца. // Тр. СГИ, 1955. Материалы по геологии Урала. Вып. XXII. С. 193-201.

3. Вертушков Г.Н., Соколов Ю.А., Якшин В.И., Борисков Ф.Ф. Кварцеметрическая съемка как метод поисков жильных месторождений // Тр. СГИ, 1966. Вып. 48. С. 224-230.

4. Вертушков Г.Н., Борисков Ф.Ф., Емлин Э.Ф., Синкевич Г.А., Соколов Ю.А., Суставов О.А., Якшин В.И. Жильный кварц восточного склона Урала // Труды СГИ. Свердловск. 1970, Т. 2. Вып. 66. С. 82-99.

5. Коротеев В.А., Огородников В.Н., Сазонов В.Н., Поленов Ю.А. Минерагения шовных зон Урала. Екатеринбург: УрО РАН, 2010. 416 с.

6. Мельников Е. П. Геология, генезис и промышленные типы месторождений кварца. М.: Недра, 1988. 216 с.

7. Огородников В.Н., Сазонов В.Н., Поленов Ю.А. Минерагения шовных зон Урала. Ч.3. Уфалейский гнейсово-амфиболитовый комплекс (Южный Урал). Екатеринбург: Изд. ИГГ УрО РАН - УГГУ, 2007. 187 с.

8. Огородников В.Н., Коротеев В.А., Поленов Ю.А. и др. Золоторудная, редкометальная и хрусталеносная минерализации месторождений Урала кварцево-жильного типа. Екатеринбург: УрО РАН - УГГУ, 2014. 312 с.

9. Огородников В.Н., Поленов Ю.А., Савичев А.Н. Особо чистый кварц Уфалейского кварценосного района (Южный Урал) // Известия УГГУ, вып. 1 (49), 2018. С. 23-30.

10. Поленов Ю.А. Эндогенные кварцево-жильные образования Урала. Екатеринбург: Изд-во УГГУ, 2008. 270 с.

11. Серкова Л.Е. Типоморфные особенности жильного безрудного кварца (по данным ИК- и ЭПР – спектроскопии) // Дис. канд. геол.-мин.наук. Свердловск, 1990. 206 с.

12. Ткачев А.В., Рундквист Д.В. Эволюция формационно-генетических типов крупномасштабных месторождений минерального сырья и видового разнообразия полезных ископаемых как отражение тенденций развития глобальной металлогении // Наука и просвещение: к 250-летию Геологического музея им. В.И. Вернадского РАН. М.: 2009. С. 209-284.

ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭПГ В ХРОМИТИТОВЫХ ЖИЛАХ ИОВСКОГО ДУНИТОВОГО ТЕЛА, СЕВЕРНЫЙ УРАЛ

Паламарчук Р.С.[1], Степанов С.Ю.[2]

[1]Всероссийский геологический институт им. А.П. Карпинского, Санкт-Петербург
[2]Институт геологии и геохимии им. ак. А.Н. Заварицкого УрО РАН, Екатеринбург

Введение. Концентрически-зональным ультраосновным массивам Платиноносного пояса Урала посвящено внушительное количество работ [3, 4, 5 и др.]. Однако наряду с детально изученными массивами (Нижнетагильский и др.), до сих пор остаются объекты с крайне низкой степенью изученности (Иовское тело, Жёлтая сопка массива Денежкин Камень и др.). В данной работе рассматривается хромит-платиновое оруденение Иовского дунитового тела, расположенного на Северном Урале в 48 км к юго-западу от г. Карпинск. Восточная часть Иовского тела эродирована с образованием V-образной долины р. Полуденной – Иовского провала, в бортах которого более чем на 200 м обнажаются коренные породы (дуниты) с зоной, обладающей повышенной концентрацией хромититовых тел. Значительное развитие транспортной инфраструктуры, специфика рельефа и большие площади выхода коренных пород на поверхность делает Иовское тело уникальным объектом для изучения хромит-платинового оруденения.

Целью данной работы является определение особенностей концентрации платиноидов в хромититовых жилах Иовского дунитового тела. Основными задачами для достижения поставленной цели стали изучение содержания ЭПГ в жилах, располагающихся на разных высотных отметках Иовского провала и оценка распределения платиноидов в пределах одной жилы. Кроме этого, были проанализированы особенности распределения платиноидов в дунитах, вмещающих хромититовые жилы.

Образцы и методы исследования. Для решения поставленных задач было проведено бороздовое опробование вкрест хромититовых жил с отбором вмещающих дунитов с обеих сторон от жилы. Всего было опробовано 3 жилы (рис. 1а): в 240 м по вертикали от кромки Иовского провала (Жила 1, абс. отм. 888), в 150 м (Жила 2, абс. отм. 978) и около 30 м от кромки (Жила 3, абс. отм. 1098). В первой и третьей жиле борозды были пройдены в центральных частях (1 и 5 профиль соответственно). Вкрест второй жилы были взяты три бороздовые пробы в нижней, средней и верхней частях жилы (2, 3, 4 профиль). Для оценки фоновых содержаний элементов платиновой группы (ЭПГ) в дунитах были отобраны образцы на краю провала в стороне от рудной зоны.

Содержания платиноидов в образцах определялись несколькими методами. Концентрации ЭПГ в дунитах и хромититах были определены методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS, центральная аналитическая лаборатория ФГБУ «ВСЕГЕИ», прибор – ELAN-6100 DRC, аналитики – В.А. Шишлов, В.Л. Кудряшов). Определение массовой доли Os, а также заверка содержания остальных платиноидов в хромититах выполнена методом ICP-MS с предварительной пробирной плавкой по СТП 35-12-241 и СТП 35-12-282 (ООО «Институт Гипроникель», спектрометр – ICAPQc, исполнители: Беляков А.А., Соловьёв П.Н., Красотина Л.Б., Белянинова С.И.). Ввиду крайне неравномерного распределения ЭПГ и с целью контроля часть дубликатов аналитических проб были переданы в ЗАО «РАЦ МИА» для повторного определения содержания Pt пробирно-атомно-эмиссионным методом (пробирное концентрирование по СТП 1402.151.1-2014 (серебряный королёк), атомно-эмиссионное определение по инструкции НСАМ 366-С на атомно-эмиссионном спектрометре ICAP 6300, свидетельство о поверке № 0165876 от 24.10.2017 г).

Результаты аналитических работ демонстрируют значительные систематические отличия для разных типов анализов (табл. 1). Кроме этого, выявлены аномальные содержания элементов – результат крайне неравномерного распределения ЭПГ. Для дальней-

ших построений взяты среднеарифметические значения концентраций ЭПГ, полученных различными методами.

Таблица 1. Результаты геохимических анализов хромититов, мг/т

№	Os	Ir	Ru	Rh	Pt	Pt*	Pd	Au
1/4	- 26	83 50	8.4 25	33 26	160 93	130	2 0.9	3.5 -
2/1	- 278	480 312	130 39	42 41	790 2350	1910	13 18	32 -
2/3	- 127	380 138	120 39	57 41	930 1520	1220	5.4 380	11 -
3/3	- 1770	100 159	50 73	30 41	520 1860	1050	3.3 0	4.5 -
4/2	- 1025	170 159	60 91	59 31	1070 1470	1600	10 16	6.8 -
5/4	- 102	49 70	25 112	21 53	410 1690	860	5.6 50	10 -

Примечание. Верхняя строчка – методом ICP-MS (ФГБУ «ВСЕГЕИ»), предел обнаружения 2 мг/т. Нижняя строчка – методом ICP-MS (ООО «Институт Гипроникель»), предел обнаружения 1 мг/т. * - пробирно-атомно-эмиссионном методом (ЗАО «РАЦ МИА»). Прочерк – не определялся, 0 – ниже пределов обнаружения. № - номер профиля/номер образца.

Распределение ЭПГ в хромититах Иовского тела. Наименьшие концентрации всех платиноидов отмечаются для жилы №1 (рис. 1б), расположенной на максимальной глубине в Иовском провале. Распределение платиноидов в ней в целом соответствует «М-образному» типу. Однако вместо Ir-Pt специфики, характерной для большинства хромититов и дунитов зональных ультраосновных массивов [1; 2], для рассматриваемой жилы отмечается преобладание Rh над Pt и Ir. Жилы, расположенные выше по стенке провала (2-я и 3-я), резко отличаются как по содержанию, так и по характеру распределения ЭПГ.

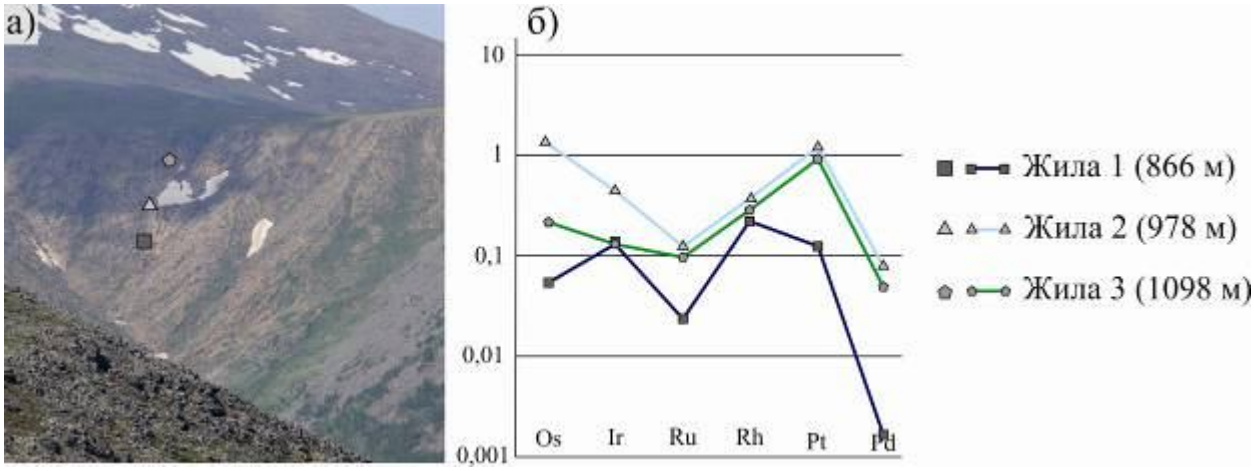


Рис. 1. Иовский провал с расположением изучаемых хромититовых жил (а), график распределения ЭПГ в хромититах из этих жил (б). В подсчете использовались среднеарифметические значения концентраций ЭПГ в хромититах из всей жилы, рассчитанные различными аналитическими методами. Содержания элементов на графике здесь и далее нормированы на хондрит [7].

Эти жилы по сравнению с жилой № 1 существенно обогащены ЭПГ. Их содержание может достигать 2.35 г/т, против максимальных 0.220 г/т в жиле №1. Важной спецификой распределения платиноидов в жиле №2 является повышенное содержание Os,

достигающее 1.7 г/т. Аналогичная особенность с чуть меньшей концентрацией Os характерна и для жилы №3, находящейся на минимальном удалении от кромки Иовского провала. На рисунке 1б отчётливо видно, что хромититы из жил, расположенных в средней и верхней части Иовского провала по характеру распределения ЭПГ отличаются от стандартного «М-образного» тренда и характеризуются Os-Ir-Pt геохимической спецификой.

Распределение платиноидов в хромититовой жиле. Как было сказано выше, для оценки распределения платиноидов на разных уровнях одной хромититовой жилы были пройдены три борозды в нижней, средней и верхней её частях. Ввиду неравномерного распределения ЭПГ, в подсчетах использовались среднеарифметические значения концентраций ЭПГ в образцах хромититов из одной борозды: два, три и один анализы для 2, 3, 4 профилей соответственно (рис. 2а).

Согласно результатам анализов, в нижней части хромититовой жилы отмечаются чуть бо́льшие содержания Ir, Ru, Rh и Pt (рис. 2б), при этом общий характер распределения ЭПГ во 2-м профиле соответствует «М-образному» типу. Центральная и верхняя части жилы отличаются ярко выраженной Os спецификой.

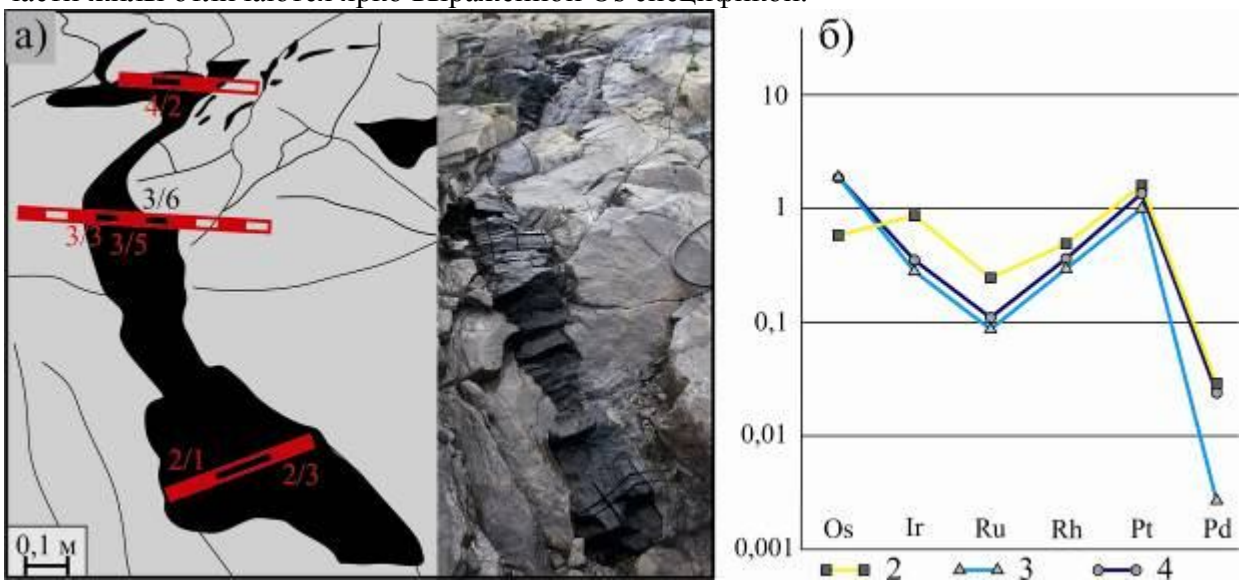


Рис. 2. Распределение ЭПГ в разных частях хромититовой жилы №2: схема отбора проб (а) и график содержания ЭПГ (б).

Распределение ЭПГ в приконтактовых частях хромититовых жил. В качестве примера распределения ЭПГ вкрест хромититовой жилы, а также в приконтактовых дунитах были использованы результаты по 3-му профилю жилы №2 (рис. 3). На графиках отчетливо видно, что большинство платиноидов в процессах концентрирования ведут себя одинаково (коэффициент корреляции между Ir, Rh, Ru и Pt превышает 0.95). Значительно отличается поведение Os. Естественно, что максимальная концентрация Os, как и других платиноидов, отмечается для хромититов, однако коэффициент корреляции между Os и другими ЭПГ не превышает 0.28.

Породы вокруг хромититовых жил характеризуются пониженными содержаниями Pt, Pd, Os и Rh по сравнению с концентрациями ЭПГ в фоновых дунитах. Концентрации Ir и Ru в дунитах как из приконтактовых частей хромититовых жил, так и в дунитах не из рудной зоны ниже пределов обнаружения.

Обсуждение результатов. По совокупности результатов геохимических исследований установлено, что в целом хромититы Иовского дунитового тела отвечают типичному для большинства концентрически-зональных массивов «М-образному» тренду [2]. Однако установлен и ряд специфических особенностей и прежде всего изменчивость содержания разных ЭПГ в хромититах в зависимости от их расположения в пределах дунитового ядра. Для жилы № 1 характерна Ir-Pt-Rh специфика, а с увеличением высоты расположения жил увеличиваются концентрации Ru и Pt, в результате чего уменьшается ро-

диевый пик, что значительно приближает получившееся распределение к «М-образному». Одновременно с этим увеличивается содержание Os, вплоть до его преобладания над остальными ЭПГ. Вторая важная деталь, выявленная в ходе данного исследования – изменчивость концентрации Os в пределах одной жилы с обогащением им верхних частей жильного тела.

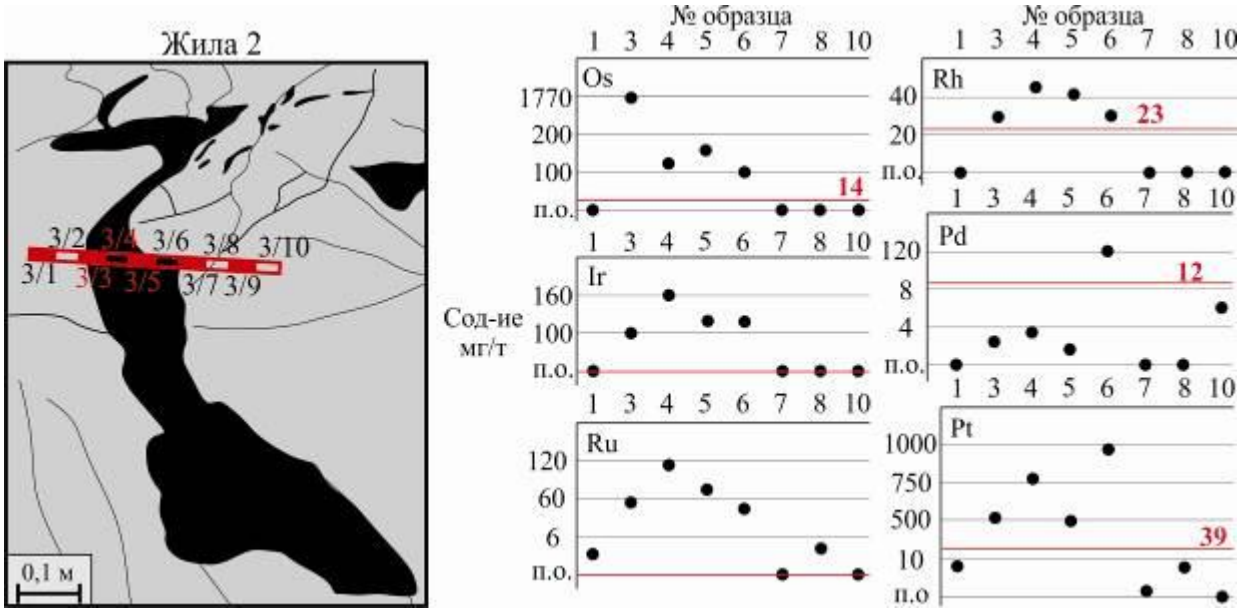


Рис. 3. Концентрации ЭПГ в образцах из бороздовых проб, пройденных вкрест хромититовым жилам и захватывающих вмещающие дуниты. По вертикали – содержание ЭПГ, мг/т; По горизонтали – номер пробы. Красным отмечены фоновые концентрации ЭПГ в дуните не из рудной зоны. п.о. – предел обнаружения (2 мг/т).

При сравнении результатов работы с аналогичными данными, полученными при изучении других зональных массивов, характер распределения ЭПГ в нижней жиле наиболее близок к тренду платиноидов в хромититах Кондерского массива [2], тогда как в остальных жилах характер распределения Ir, Ru, Rh, Pt и Pd полностью соответствует типичному для Уральских концентрически-зональных массивов «М-образному» тренду. Преобладание Os над другими ЭПГ для хромититов Урало-Аляскинских массивов в целом не характерно. Такое количество Os отмечается только для Гулинского массива [2]. Повышенные содержания Os также приближают хромититы Иова к хромититам дунит-гарцбургитовых массивов [1; 2].

По аналогии с изменением характера распределения платиноидов в хромититовых жилах, локализованных в разных частях дунитового тела, изменяется и характер распределения ЭПГ в одной отдельной жиле. В её нижней части концентрации ЭПГ характеризуются «М-образным» типом распределения, тогда как в центральной и верхней частях жилы содержание Os возрастает вплоть до преобладания его над остальными платиноидами.

Такие высокие содержания осмия в хромититах могут быть объяснены большей степенью плавления мантийного субстрата для Иовского тела, по сравнению с субстратом других массивов Урало-Аляскинского типа, а явное концентрирование Os в центральных и верхних частях как отдельных жильных тел, так и в масштабах всего разреза, скорее всего, связано с возможностью Os образовывать летучие соединения [6].

Заключение. По результатам исследования характера распределения ЭПГ в хромититах Иовского дунитового тела возможно сделать ряд очень важных выводов. Во-первых, в пределах единого дунитового тела для хромититов установлена геохимическая зональность в зависимости от их локализации. Во-вторых, в пределах единой крупной хромититовой жилы ЭПГ также распределены неравномерно. В-третьих, в дунитах вокруг крупных хромититовых тел наблюдается пониженные концентрации ЭПГ по сравнению с

фоновыми значениями, характерными для дунитов. Причиной, обуславливающей первые два вывода, является, прежде всего, характер поведения ЭПГ в минералообразующих системах. Перераспределение ЭПГ в около-жильном пространстве хромититовых тел было описано и ранее [3], однако трактовалось как следствие постмагматических низкотемпературных процессов, сочетающихся с процессами развития серпентинизации в около-жильном пространстве. Однако для Иовского тела в приконтактовой части хромититовых жил серпентинизация дунитов не выявлена, и, вероятно, перераспределение платиноидов обусловлено их фракционированием в хромититовые тела вследствие проявления сидерофильных свойств на ранних (магматических?) этапах становления дунитового тела.

Благодарности. *Авторы признательны Заведующей лабораторией определения благородных металлов Ушинской Людмиле Александровне за помощь в проведении исследований.*

Работа выполнена при частичной поддержке студенческого гранта SRG 18_85 SEG Student Research Grant 2018.

Литература

1. Вильданова Е.Ю, Зайцев В.П., Кравченко Л.И., Ланда Э.А. и др. Корякско-Камчатский регион – новая платиноносная провинция России. Спб.: Изд-во картфабрики ВСЕГЕИ, 2002. 383 с.

2. Малич К.Н., Баданина И.Ю., Кнауф В.В., Мейзел Т. Минералого-геохимические ассоциации платиноидов дунит-гацбургитовых и клинопироксенит-дунитовых массивов // Ежегодник-2012, Тр. ИГГ УрО РАН, 2013. Вып. 160. С. 255-260.

3. Пушкарёв 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.

4. Иванов О.К. Концентрически-зональные пироксенит-дунитовые массивы Урала. Екатеринбург: Изд-во Уральского университета, 1997. 488 с.

5. Auge T., Genna A., Legendre O., et al. Primary platinum mineralization in the Nizhny Tagil and Kachkanar ultramafic complexes, Urals, Russia: A genetic model for PGE concentration in chromite-rich zones // Econ. Geol., 2005. Vol. 100. P. 707-732.

6. Hoffman E., Dunn B. Sample Preparation and Bulk Analytical Methods for PGE. In The Geology, Geochemistry, Mineralogy and Mineral benefication of platinum-group elements. L.J. Cabri (ed.), Can. Inst. Mining, Metall. Petrol., 2002. Vol. 54. P. 1–12.

7. McDonough W.F., Sun S.S. The composition of the Earth // Chemical Geology, 1995. Vol. 120. P. 223–253.

РАМАНОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ПРИ ИЗУЧЕНИИ ИСКОПАЕМОЙ ЗУБНОЙ И КОСТНОЙ ТКАНИ ЧЕЛОВЕКА

Панкрушина Е.А.[1], КиселеваД.В.[1], ЕпимаховА.В.[2,3]

[1]Институт геологии и геохимии им. акад. А.Н. Заварицкого, г. Екатеринбург
[2]Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск
[3]Институт истории и археологии УрО РАН, г. Екатеринбург
pankrushina@igg.uran.ru

Введение. В археологии и палеонтологии рамановская спектроскопия используется в качестве неразрушающего скринингового метода для определения качества коллагена: соотношение пиков 960 $см^{-1}$ к 1636 $см^{-1}$, не превышающее 19, отвечает хорошей сохранности коллагена [France, 2014]. Аналогичные попытки выявить наличие коллагена в количествах, достаточных для его последующего выделения, были предприняты по отношению пиков 1450 $см^{-1}$ к 960 $см^{-1}$ [Pestle, 2015]; при отношении более 0.1 образцы тканей считаются пригодными для дальнейших исследований стабильных изотопов, радиоуглеродного датирования и других разрушающих методов анализа.

Вопросам определения степени кристалличности биогенного апатита по рамановским спектрам посвящена работа [Puceat et al, 2004]; в ней описан комбинированный подход с использованием рентгеновской дифракции и рамановской спектроскопии (в том числе с термоприставкой). Было предложено новое определение рамановского индекса кристалличности, представляющее собой отношение ширины на полувысоте пика фосфата (960 $см^{-1}$) в пробе и референтном магматическом апатите (4.9 $см^{-1}$). Рассчитанные авторами индексы кристалличности по данным рамановский спектроскопии и рентгеновской дифракции удовлетворительно согласовались друг с другом, при этом на рамановский индекс кристалличности не влияет содержание карбонат-ионов. Рассчитанные величины индексов кристалличности были использованы в качестве критерия идентификации процессов диагенеза в ископаемых биогенных апатитах [Puceat, 2004].

Линия симметричного валентного колебания PO_4^{3-} (ν_1) является самой интенсивной в спектре минерализованной ткани. Ее особенностью является высокая чувствительность к минеральному окружению: частота и форма этой линии зависят от локального окружения и могут изменяться вследствие ионных замещений и изменения степени кристалличности [Tarnowski et al, 2002]. Так, в замещенном карбонат-апатите B-типа (карбонат-ионы замещают фосфат-ионы в решетке апатита) фосфатная линия ν_1 проявляется в диапазоне 955 – 959 $см^{-1}$; в кристаллическом незамещенном гидроксиапатите линия ν_1 сдвигается в область 962 – 964 $см^{-1}$. Линия с частотой 945 – 950 $см^{-1}$ свидетельствует о наличии разупорядоченной фосфатной решетки апатита, причем происходит ли это вследствие замещений A-типа (карбонат-ионы замещают гидроксил-ионы) или из-за присутствия аморфного фосфата кальция, неясно; авторы [Tarnowski et al, 2002] используют термин «разупорядоченный фосфат». Согласно исследованиям [Pezzotti et al., 2017], в интактной эмали человека в области колебания ν_1 PO_4^{3-} была обнаружена линия с частотой 972 $см^{-1}$, обусловленная присутствием β-трикальцийфосфата (β-$Ca_3(PO_4)_2$). В общем случае, в зубной ткани полоса фосфата ν_1 является суперпозицией всех составляющих; обычно она имеет несимметричную форму из-за вклада колебаний разупорядоченного фосфата, карбонат-замещенного, высококристаллического незамещенного гидроскиапатита, β-трикальцийфосфата.

В данной работе осуществлена попытка оценки структурных особенностей ископаемой костной и зубной ткани человека, таких как отношение «минерал – органическая матрица» по пикам минеральной (PO_4) и органической составляющей (CH_2); соотношение разупорядоченного, незамещенного высококристаллического, замещенного по B-типу

апатита и β-трикальцийфосфата в составе минеральной компоненты; соотношение доли замещенного по B-типу апатита и величины изотопного отношения $\delta^{13}C$.

Материалы и методы. Нами было исследовано 17 образцов, 7 из которых представлены материалом зубной и костной ткани (Таблица), принадлежащие погребенным людям из могильника Каменный Амбар 5 (бронзовый век) [Hanks et al., 2018]. Пробы изучались с целью поиска новых закономерностей между спектральными параметрами колебательных мод в рамановских спектрах и характеристиками образцов. Возбуждение спектров рамановского рассеяния было выполнено с использованием рамановского спектрометра HoribaLabRam HR800 Evolution, оборудованного микроскопом Olympus BX-FM (объектив LMPlanFL N 50X, NA=0.5) и He-Ne-лазером (длина волны возбуждения 488 нм), дифракционной решеткой 600 шт/мм, работающего в режиме конфокальной съемки с пространственным латеральным разрешением порядка 1–2 мкм. Время накопления спектра составило 2 с, количество накоплений – 10. Обработка спектров проводилась с помощью программного пакета PeakFitv4.11.

Результаты и обсуждение. Рамановские спектры характеризуются сильным фотолюминесцентным фоном (вероятно, причиной которого является свечение органических составляющих [Sa, 2012], рис. 1а), который частично уменьшался при введении времени задержки возбуждения рамановского спектра 1500 с. Тем не менее, часть проб исследовать не удалось ввиду перекрывания рамановских спектров фотолюминесцентным сигналом.

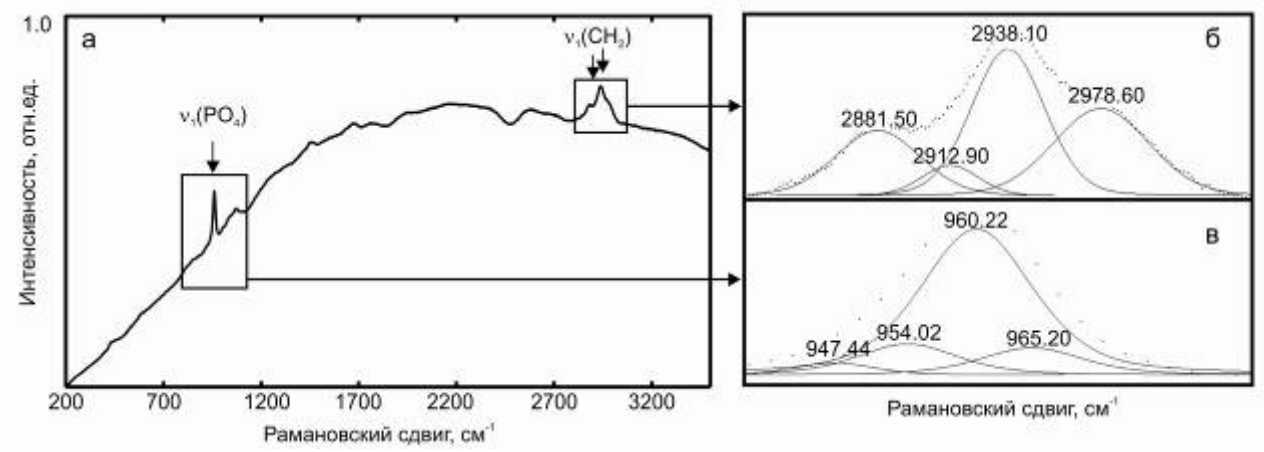


Рис. 1. Спектр эмали пробы 985 (а), врезки – группа колебаний CH_2 (б) и разложение колебательной моды $\nu_1(PO_4)$ (в) на составляющие с помощью программного пакета PeakFit v4.11.

На спектрах фиксируются линии от колебаний минеральной составляющей – карбонат-гидроксиапатита: симметричного валентного колебания ν_1 PO_4^{3-} (~960 см$^{-1}$), деформационных колебаний ν_4 PO_4^{3-} (430 и 580 см$^{-1}$), а также валентных ν_1 колебаний примесных карбонат-ионов B-типа, замещающих фосфат-ионы в решетке апатита (1065 – 1070 см$^{-1}$) (интерпретация полос согласно [Kirchner, 1997]). Также явно выражены колебания органической матрицы: колебания углеродных связей в пролине и гидроксипролине, фенилаланине, связей NH и C=O в амиде типов I и III (интерпретация полос согласно [Kirchner, 1997]).

Для выявления закономерностей и изучения соотношений органической и неорганической составляющих были выбраны симметричное валентное колебание P-O в тетраэдре PO_4 (ν_1 ~960 см$^{-1}$, рис. 1в) и симметричные колебания связи CH_2 (~2940 – 2979 см$^{-1}$, рис. 1б).

При детальном изучении результатов были выявлены следующие закономерности:

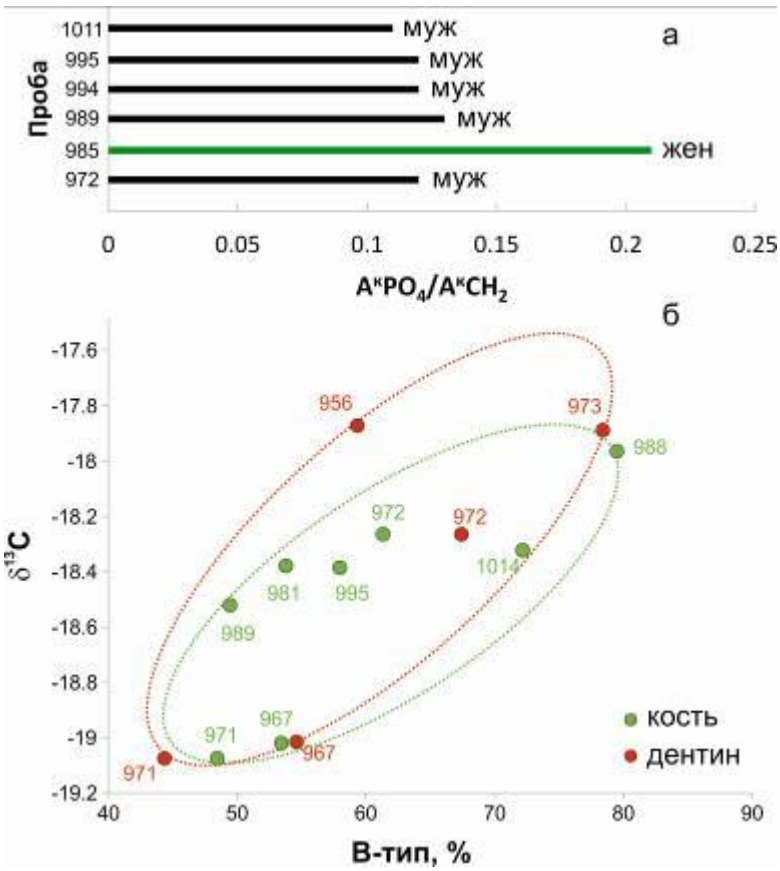


Рис. 2. Распределение значений отношения $A^{к}PO_4/A^{к}CH_2$ для проб 1011, 995, 994, 989, 985, 972 в зависимости от пола человека (жен – женский, муж – мужской) (а); зависимость аналитической площади (%) пика замещенного карбонат-апатита В-типа в образцах костей и дентина от $\delta^{13}C$ в пробах 971, 967, 989, 981, 995, 972. 1014, 988, 973, 956 (все пробы принадлежат представителям мужского пола).

1. При определении отношения суммарной аналитической площади (А) колебательных мод в районе 960 $см^{-1}$ (PO_4) в кости (к) к суммарной аналитической площади группы колебательных мод около 2950 $см^{-1}$ (CH_2) ($A^{к}PO_4/A^{к}CH_2$), показано, что значения коррелируют с ранее определенным полом человека, образцы костной ткани которого были изучены, а именно, для образцов костной ткани, принадлежащих мужчине значение $A^{к}PO_4/A^{к}CH_2$ соответствовало в среднем 0.12, женщине – 0.21 (табл., рис. 2а).
2. Наблюдается положительная корреляция между долей фосфата, замещенного по В-типу, и $\delta^{13}C$ в пробах (рис. 2б, данные изотопных отношений согласно [Hanks et al., 2018]).
3. В составе минеральной компоненты зубной и костной ткани преобладает замещенный карбонат-апатит В-типа (карбонат-ионы замещают фосфат-ионы в решетке апатита); его доля составляет от 60 до 64%; доля разупорядоченного (или замещенного по А-типу) апатита минимальна и составляет от 5.8 до 8.3%. Доля кристаллического незамещенного гидроксиапатита составила от 10% и 16% в эмали и дентине, соответственно, до 19-23% в костной ткани. Доля β-трикальцийфосфата в костной ткани мужчин и женщины составила 12%, а самое высокое ее значение (18%) характерно для зубной эмали (табл.).

Выводы. В настоящей работе по данным рамановской спектроскопии осуществлена попытка поиска связи между спектральными параметрами в колебательных спектрах костной и зубной ткани человека. Для достижения поставленной цели исследование необходимо продолжить при большей выборке для статистической обработки результатов.

Работа выполнена в ЦКП «Геоаналитик» при финансовой поддержке г/б темы № № 0393-2016-0025.

Таблица. Результаты разложения полосы $\nu_1(PO_4)$ на составляющие (приведены усредненные значения аналитической площади (%) для кости, эмали, дентина относительно пола), рассчитанные значения $A^{к}PO_4/A^{к}CH_2$, а также значения $\delta^{13}C$ согласно [Hanks et al., 2018]

Проба	**Пол**	$\delta^{13}C$	$A^{к}PO_4/A^{к}CH_2$	**A-тип**	**Кристаллический незамещенный $Ca_5(PO_4)_3(OH)$**	**B-тип**	**β-$Ca_3(PO_4)_2$**
				Кость			
986	**Женский**	-19.40	Н.о.*	8.33%	19.01%	60.75%	11.89%
979		-18.15	Н.о.				
985		-19.72	0.21				
				Кость			
956	**Мужской**	-17.87	Н.о.	5.77%	22.86%	59.51%	11.84%
967		-19.02	Н.о.	**Эмаль**			
971		-19.07	0.12	6.93%	10.44%	64.58%	18.03%
981		-18.38	Н.о.	**Дентин**			
988		-17.96	0.13	7.98%	16.29%	60.82%	14.89%
989		-18.52	0.12				
994		-19.02	0.12				
995		-18.39	0.11				

Примечание: *не определено.

Литература

1. France Ch.A.M., Thomas D.B., Doney Ch.R., M. Odile. FT-Raman spectroscopy as a method for screening collagen diagenesis in bone // Journal of Archaeological Science. 2014. Vol. 42. P. 346–355.
2. Hanks B., Miller A.V., Judd M., Epimakhov A., Razhev D., Privat K. Bronze Age diet and economy: New stable isotope data from the Central Eurasian steppes (2100-1700 BC) // Journal of Archaeological Science, 2018. V.97. P.14–25.
3. Kirchner M.T., Edwards H.G.M., Lucy D., Pollard A.M. Ancient and Modern Specimens of Human Teeth: a Fourier Transform Raman Spectroscopic Study // Journal of Raman Spectroscopy, 1997. Vol. 28. P.171–178.
4. Pestle W.J., Brennan V., Sierra R.L., Smith E.K., Vesper B. J., Cordell G.A., Colvard M.D. Hand-held Raman spectroscopy as a pre-screening tool for archaeological bone // Journal of Archaeological Science. 2015. Vol. 58. P. 113–120.
5. Pezzotti G., Adachi T., Gasparutti I., Vincini G., Zhu W., Boffelli M., Kanamura N. Vibrational monitor of early demineralization in tooth enamel after in vitro exposure to phosphoridic liquid // SpectrochimicaActa - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2017. Vol. 173. P. 19–33.
6. Puceat E., Reynard B., Lecuyer Ch. Can crystallinity be used to determine the degree of chemical alteration of biogenic apatites // Chemical Geology. 2004. Vol. 205. P. 83– 97.
7. Sa Y., Chen D., Liu Y., Wen W., Xu M., Jiang T., Wang Y. Effects of two in-office bleaching agents with different pH values on enamel surface structure and color: An in situ vs. in vitro study // Journal of Dentistry. 2012. Vol. 40. P. 26–34.
8. Tarnowski C.P., Ignelzi Jr M.A., Morris M.D. Mineralization of developing mouse calvaria as revealed by Raman microspectroscopy // Journal of Bone and Mineral Research, 2002. Vol. 17(6). P. 1118-1126.

ТОРИЙ, УРАН И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ В МЕТАМОРФИЗОВАННЫХ МЕТАЛЛОНОСНЫХ ОСАДКАХ ТРИАСОВОЙ КРЕМНЕВОЙ ФОРМАЦИИ СИХОТЭ-АЛИНЯ

Перевозникова Е.В., Казаченко В.Т.
Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, elenavalper@yandex.ru

Метаморфизованные триасовые металлоносные осадки – марганцевосиликатные породы и силикатно-магнетитовые руды - изначально являлись продуктами размыва латеритной коры выветривания (поздний анизий-конец триаса) габброидов калиновского, сергеевского и владимиро-александровского комплексов, накапливавшимися вместе с кремнистыми илами в прилегавших к островам акваториях [Казаченко и др., 2016]. Габброиды этих комплексов имеют общий мантийный источник магм – примитивную мантию (BSE), и образовались в результате взаимодействия плюма с осадочными породами океанической коры в основании островной дуги (сергеевские и владимиро-александровские габброиды) или океанических плато (калиновские) [Казаченко и др., 2015]. Во время юрской и меловой аккреций металлоносные осадки в составе фрагментов триасовой кремневой формации были включены в геологические структуры Сихотэ-Алиня (Самаркинский и Таухинский террейны, соответственно). При внедрении гранитоидных интрузий Хунгари-Татибинского плутонического (ранний мел) и Сихотэ-Алинского вулкано-плутонического (поздний мел) поясов они испытали контактовый метаморфизм [Казаченко, 2002; Перевозникова, 2010]. Триасовая кремневая формация сложена кремнями, кремневыми аргиллитами, аргиллитами и алевроаргиллитами. Местами в ней присутствуют известняки, мергели, глинистые и кремнистые известняки. Нижняя часть формации сложена смятой в крупные складки “глинисто-кремнистой” толщей [Перевозникова, 2010] (оленек-средний анизий), обогащенной прослоями углеродистых разностей пород и согласно перекрытой “кремневой” толщей светло-серых плитчатых кремней. В основании последней присутствует горизонт яшм (верхний анизий-ладинский ярус) мощностью более 3 м. Вышележащие кремни относятся к карнию и норию. Марганцевосиликатные породы вместе с яшмами и силикатно-магнетитовыми рудами слагают единую пачку или фациально замещающие друг друга линзы и пласты в основании “кремневой” толщи. С удалением от контактов гранитоидных массивов и понижением степени метаморфизма марганцевосиликатные породы сменяются их неметаморфизованными (или слабо метаморфизованными) аналогами – кремнями с дисперсным родохрозитом [Казаченко, 2002].

Марганцевосиликатные породы сложены диопсидом, бустамитом, родонитом, пироксмангитом, спессартином, тефроитом, Ba-содержащим флогопитом, гиалофаном, цельзианом, марганцовистыми амфиболами тремолит-ферроактинолитового и куммингтонит-грюнеритового ряда, манганаксинитом, манганпиросмалитом, пирофанитом и другими минералами [Казаченко, 2002; Перевозникова, 2010]. Силикатно-магнетитовые руды имеют тальк-магнетитовый, манганактинолит-магнетитовый и хлорит-магнетитовый состав. Марганцевосиликатные породы и силикатно-магнетитовые руды обогащены Sn, Au, Pt, Pd, Zn, Pb, W, Cu, V, Co, Ni, As, Ag, Ba, редкоземельными и другими металлами. Эти особенности состава в значительной степени предопределили разнообразие минеральных форм второстепенных элементов. В виде сингенетических микровключений в породообразующих минералах присутствуют касситерит, станнин, шеелит, вольфрамит, вульфенит, циркон и бадделеит, самородные Au, Ag и Pt, а также сульфиды Fe, Zn, Cu и Pb, арсениды, антимониды, теллуриды, сульфоарсениды, сульфоантимониды, сульфовисмутиды и сульфотеллуриды Ni и Co, минералы Th, U и V. Наряду с ними характерны самородные элементы и интерметаллды, кристаллизовавшиеся в особых, высоко и ультравосстановительных условиях [Перевозникова, 2010].

Наиболее высокие средние содержания и средняя сумма REE (55.33 г/т) характерны для марганцевосиликатных пород Таухинского террейна. Марганцевосиликатные

породы Самаркинского и силикатно-магнетитовые руды Таухинского террейнов сопоставимы по этим параметрам. Наиболее высокие значения средних содержаний Th (3.21) и U (2.49 г/т) свойственны силикатно-магнетитовым рудам. Высокими значениями среднего Th-U отношения отличаются марганцевосиликатные породы (1.80) и силикатно-магнетитовые руды (1.29) Таухинского, а наиболее низким – марганцевосиликатные породы Самаркинского (0.38) террейнов. Минералы REE, Th и U обнаружены в триасовых метаморфизованных металлоносных осадках всех изученных площадей Таухинского (Широкопаднинская, Мокрушинская и Садовая) и Самаркинского (Горная) террейнов. В марганцевосиликатных породах минералы REE представлены, главным образом, монацитом или алланитом. Реже встречаются торнебомит, моногидроксид (Ce,La)O(OH,F) (?) и гидроксилбастнезит. Обнаружено соединение Fe_2Ce. В небольшом количестве REE иногда присутствуют в апатите и бреггерите. Алланит характеризуется высоким содержанием Mn. Монацит представлен богатой Ce разновидностью – монацитом-(Ce). Характерной изоморфной примесью в этом минерале является Th. Особенностью монацита из марганцевосиликатных пород является также изоморфная примесь Ca и Sr. В гидроксилбастнезите и моногидроксиде иногда присутствует немного F, а среди REE преобладает Ce. В последнем минерале наряду с F содержится Cl. Для торианита характерно переменное, иногда высокое содержание U. Уранинит нередко обогащен Zr. В силикатно-магнетитовых рудах минералы редкоземельных элементов представлены монацитом-(Ce) и Ce-содержащим гидроксил-апатитом, бастнезитом-(Ce), моногидроксидом (Ce,La)O(OH) (?) и соединением Dy_2O_3. К минералам Th и U относятся торианит, уранинит и бреггерит. В виде изоморфной примеси REE отмечаются в бреггерите. Монацит не содержит изоморфной примеси Ca, Sr или Th. Бастнезит относится к F-содержащей разновидности. Для торианита характерно переменное, иногда высокое содержание U.

Метаморфизованные триасовые металлоносные осадки имеют сложную геологическую историю, включающую периоды экзогенного выветривания, переноса и отложения продуктов разрушения габброидов, диагенеза и контактового метаморфизма, протекавшего местами при участии подвижной флюидной фазы метаморфогенной природы. Несмотря на то, что эти процессы приводили к существенной дифференциации вещества магматических пород и его разбавления инородным осадочным материалом (главным образом, биогенным кремнистым и органическим веществом), метаморфизованные триасовые металлоносные осадки сохранили некоторые особенности состава габброидов в отношении второстепенных элементов [Казаченко и др., 2016]. Отношения REE из-за значительной разницы их содержаний в породах сергеевского и калиновского комплексов (на один-два порядка и более) определялись, главным образом, их отношениями в сергеевских габброидах. По этой же причине REE-спектры метаморфизованных триасовых металлоносных осадков по форме и наклону кривых, отражающему, как считается, степень фракционирования REE в источнике расплавов, также в целом довольно близки к REE-спектрам габброидов сергеевского комплекса и эталонному спектру IAB-типа и резко отличаются от спектров калиновских габброидов, относящихся к MORB-типу. Для них характерным является обогащение легкими REE относительно тяжелых, наличие хорошо выраженных европиевого минимума и гадолиниевого максимума. Для многих спектров марганцевосиликатных пород и силикатно-магнетитовых руд характерной является Ce аномалия (главным образом, положительная), появление которой связывают с морскими обстановками или с метасоматическими высокотемпературными и/или низкотемпературными изменениями пород (рис.).

Монацит, алланит, обогащенный REE апатит и соединение Dy_2O_3, а также собственные минералы Th и U образуют мелкие, местами многочисленные включения в породообразующих минералах без признаков реакционных взаимоотношений и кристаллизовались в процессе метаморфизма в тех же условиях, что и породообразующие минералы марганцевосиликатных пород и силикатно-магнетитовых руд. Присутствие соединения Fe_2Ce, так же как и многих других интерметаллических соединений и самородных элемен

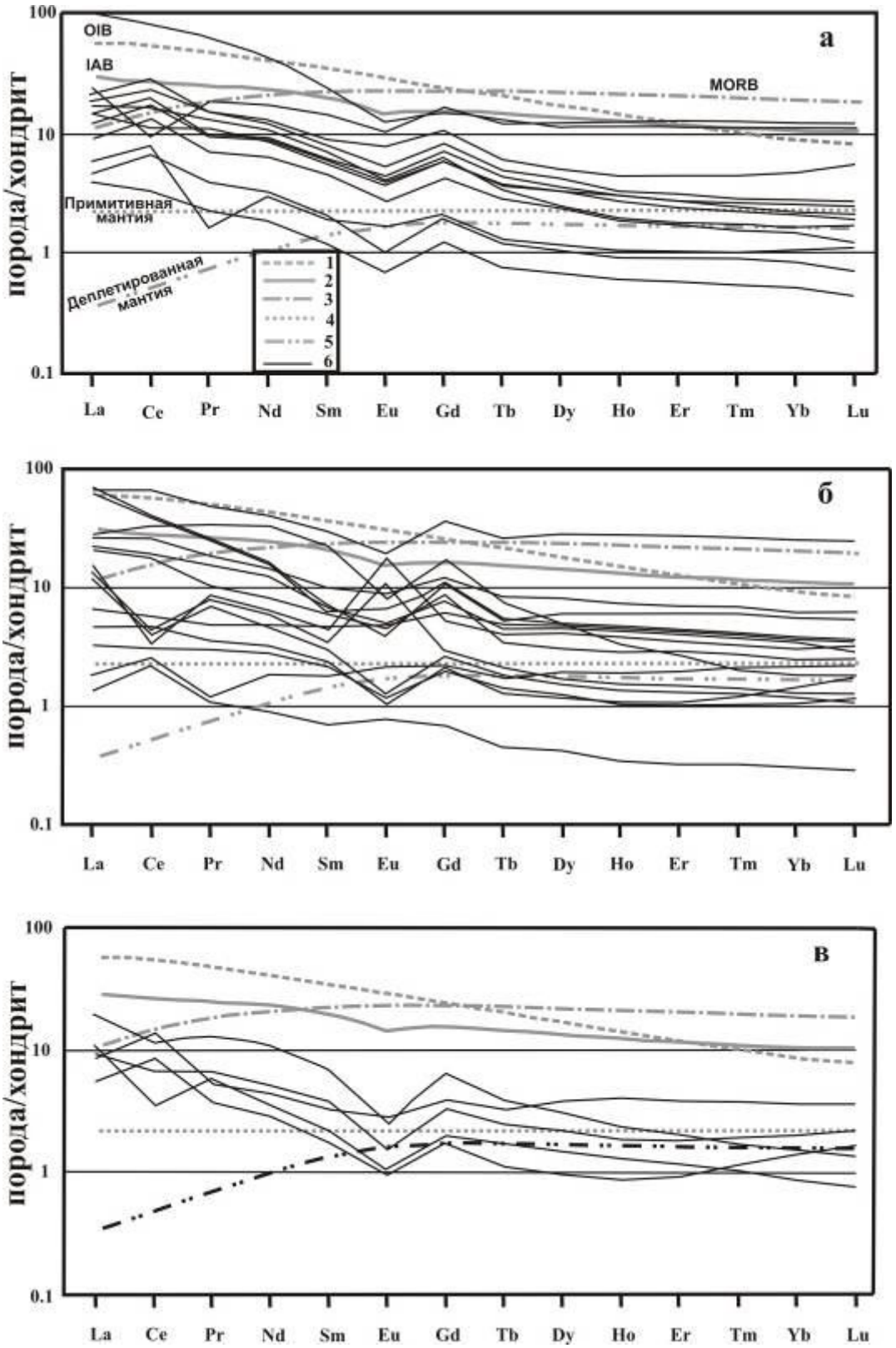


Рис. REE спектры марганцевосиликатных пород Самаркинского (а) и Таухинского (б) террейнов и силикатно-магнетитовых руд Таухинского (в) террейнов

1-5 - OIB (1), IAB (2), MORB (3), примитивная мантия (4); деплетированная мантия (5); 6 – метаморфизованные триасовые металлоносные осадки.

Для нормирования содержаний и построения эталонных спектров использованы геохимические данные S.S. Sun, W.F. McDonough (1989) (для OIB и MORB); M.T. McCulloch, J.A. Gamble (1991) (для IAB); W.F. McDonough et al. (1991) и D. A. Wood et al. (1979) (для примитивной мантии); H.Palme, H.St.C. O'Neill (2003) (для деплетированной мантии).

тов объясняется влиянием органического вещества “глинисто-кремнистой толщи” [Перевозникова, 2010]. Оно связано с удалением из углеродистых пород при нагревании наиболее летучих компонентов, в первую очередь, плохо связанной воды и углеводородов, и возникновению, таким образом, некоторого объема флюида с высоко и ультравосстановительными способностями, мигрировавшего по трещинам в другие породы. Образование моногидроксида и карбоната REE, возможно, связано с экзогенными процессами.

Марганцевосиликатные породы разных площадей отличаются по степени распространения тех или иных минеральных форм REE, главным образом, алланита и монацита, из-за региональных различий протолитов по содержанию Ca. Для пород Таухинского террейна наиболее характерными минералами являются алланит и обогащенный REE апатит. В породах Самаркинского террейна, напротив, наиболее распространенным минералом REE является монацит. Более высокое содержание Ca в металлоносных осадках обеспечивало при их метаморфизме устойчивость алланита и способствовало связыванию P в составе апатита в породах Таухинского террейна. Эти обстоятельства были неблагоприятны для образования монацита.

Для метаморфизованных триасовых металлоносных осадков Таухинского террейна характерен существенно ториевый тип минерализации, который согласуется с высоким Th-U отношением. В них распространен U-содержащий торианит и, в меньшей мере, бреггерит, относящиеся к торианит-уранинитовому изоморфному ряду. Для метаморфизованных триасовых металлоносных осадков Самаркинского террейна характерен существенно урановый тип минерализации, согласующийся с низким Th-U отношением в марганцевосиликатных породах. Преобладает, в основном, не содержащий Th уранинит, иногда очень богатый Zr и принадлежащий бадделиит-уранинитовому изоморфному ряду.

Несмотря на то, что Th и U присутствуют, главным образом, в виде собственных минералов, Th-U отношение обнаруживает отрицательную корреляцию с суммарным содержанием Li, Rb и Cs и с содержанием щелочей в триасовых метаморфизованных металлоносных осадках. Это наводит на мысль о первоначальном вхождении Li, Rb, Cs и U в слюдистые минералы исходных осадков, так как именно слюды являются щелочными минералами-концентраторами всех этих элементов. Следовательно, региональные вариации Th-U отношения, так же как и различия в содержаниях щелочей, определялись разным количеством слюдистого материала в исходных отложениях.

Литература

1. Казаченко В.Т. Петрология и минералогия гидротермальных марганцевых пород Востока России. Владивосток: Дальнаука. 2002. 250 с.

2. Казаченко В.Т., Лаврик С.Н., Перевозникова Е.В., Скосарева Н.В. Габброиды сергеевского и калиновского комплексов Сихотэ-Алиня: геохимия и изотопные отношения самария, неодима, стронция и свинца // Вестник Кольского научного центра РАН. 3/2015 (22). С. 21-39.

3. Казаченко В.Т., Перевозникова Е.В., Лаврик С.Н. Геохимические и изотопные “метки” древних габброидов в триасовых метаморфизованных металлоносных осадках, скарнах и рудах скарновых месторождений Сихотэ-Алиня // Вестник Кольского научного центра РАН. 4/2016 (27). С. 16-36.

4. Перевозникова Е.В. Марганцевосиликатные породы Южного Сихотэ Алиня: минералогия и генезис. Канд. дисс. Владивосток, 2010. 192 с.

ОПЫТ ПРЕПОДАВАНИЯ МИНЕРАЛОГИИ ДЕТЯМ СТАРШЕГО ДОШКОЛЬНОГО И МЛАДШЕГО ШКОЛЬНОГО ВОЗРАСТА

Перфилова О.Ю., Лобастов Б.М., Спиридонова Э.В., Карнаухов Е.М., Клейменов В.В.
Сибирский федеральный университет, г. Красноярск

Дети дошкольного и младшего школьного (1 – 4 классы) возраста очень активно интересуются минералами и живыми существами, населявшими нашу планету сотни миллионов лет назад. К сожалению, в большинство геологических кружков школьники принимаются только с 5 – 6 класса. В Сибирском федеральном университете при Институте Горного дела, геологии и геотехнологий уже несколько лет успешно работает Клуб юных геологов им. Р.А. Цыкина, в котором сначала занимались школьники с 3 по 11 класс. В последние три года в клуб начали приходить младшие школьники (преимущественно, 1 – 2 класс) и даже дошкольники (5 – 6 лет). Пришлось организовать отдельную секцию в клубе для занятий с ними. Причём в этой секции с интересом занимаются не только сами ребята, но и их родители, специальность большинства из которых далека от геологии. Занятия клуба нередко проводятся в помещении сектора Геологии Музея СФУ, где члены клуба знакомятся с богатыми коллекциями минералов и палеонтологических образцов. Занятия проводят преподаватели кафедры геологии, минералогии и петрографии, студенты и аспиранты. Цель занятий – в игровой форме дать детям старшего дошкольного и младшего школьного возраста (5 – 11 лет) первые представления о разнообразии минералов и их удивительных свойствах, а также об эволюции жизни на нашей планете и периодизации истории Земли. Члены клуба учатся эффективно общаться друг с другом, составлять небольшие рассказы, знакомятся с профессиями геолога-минералога и геолога-палеонтолога. Содержание и продолжительность каждого занятия могут варьировать в зависимости от возраста и уровня подготовки учащихся. Для старших дошкольников продолжительность занятия не должна превышать 20 – 25 минут, для младших школьников – 45 минут [Перфилова и др., 2014].

При знакомстве с коллекцией минералов дети узнают о внешнем облике, удивительных свойствах, отличительных признаках и использовании различных минералов, знакомятся с драгоценными и поделочными камнями. Каждое занятие посвящено либо отдельному минералу (кварц, гипс, кальцит, флюорит, галит и т.д.), либо группе минералов (магнетит и гематит, слюды, полевые шпаты, гранаты и т.д.). Кроме музейных образцов, дети знакомятся с образцами из учебной коллекции и самостоятельно исследуют свойства минералов, определяя их цвет, цвет черты, блеск, твердость, спайность, плотность, магнитность, электропроводность и т.д. В конце занятия создается «Портрет минерала» на специально разработанном в клубе бланке (рис. 1).

Необходимость разработки такого бланка была обусловлена рядом причин. Стоило учитывать, что некоторые дошкольники не умеют писать, а ученики первого класса пишут не очень хорошо, а многие не любят это делать. Кроме того, необходимо не только интересно рассказать детям о минералах и их удивительных свойствах, но и научить отличать друг от друга самые распространенные или важные в практическом отношении минералы (кварц, гипс, кальцит, галит, пирит, халькопирит, магнетит, гематит, малахит, апатит, корунд, флюорит, слюды, полевые шпаты [Перфилова и др., 2011]), а также вместе вспомнить (или узнать) как они используются. Чтобы детям было легче запомнить свойства минералов, мы с ними «рисуем» «Портреты минералов» на специальных бланках. Те, кто постарше, могут не только рисовать, но и писать. Цвет минерала (единственный или преобладающий) показывается в графе со стилизованным изображением глаза путем закрашивания прямоугольника цветным карандашом. Если окраска минерала может быть разной, то закрашиваются несколько полосок «радуги».

Цвет черты (стилизованное изображение карандаша) показывается полоской соответствующего цвета (рисуем цветным карандашом или фломастером).

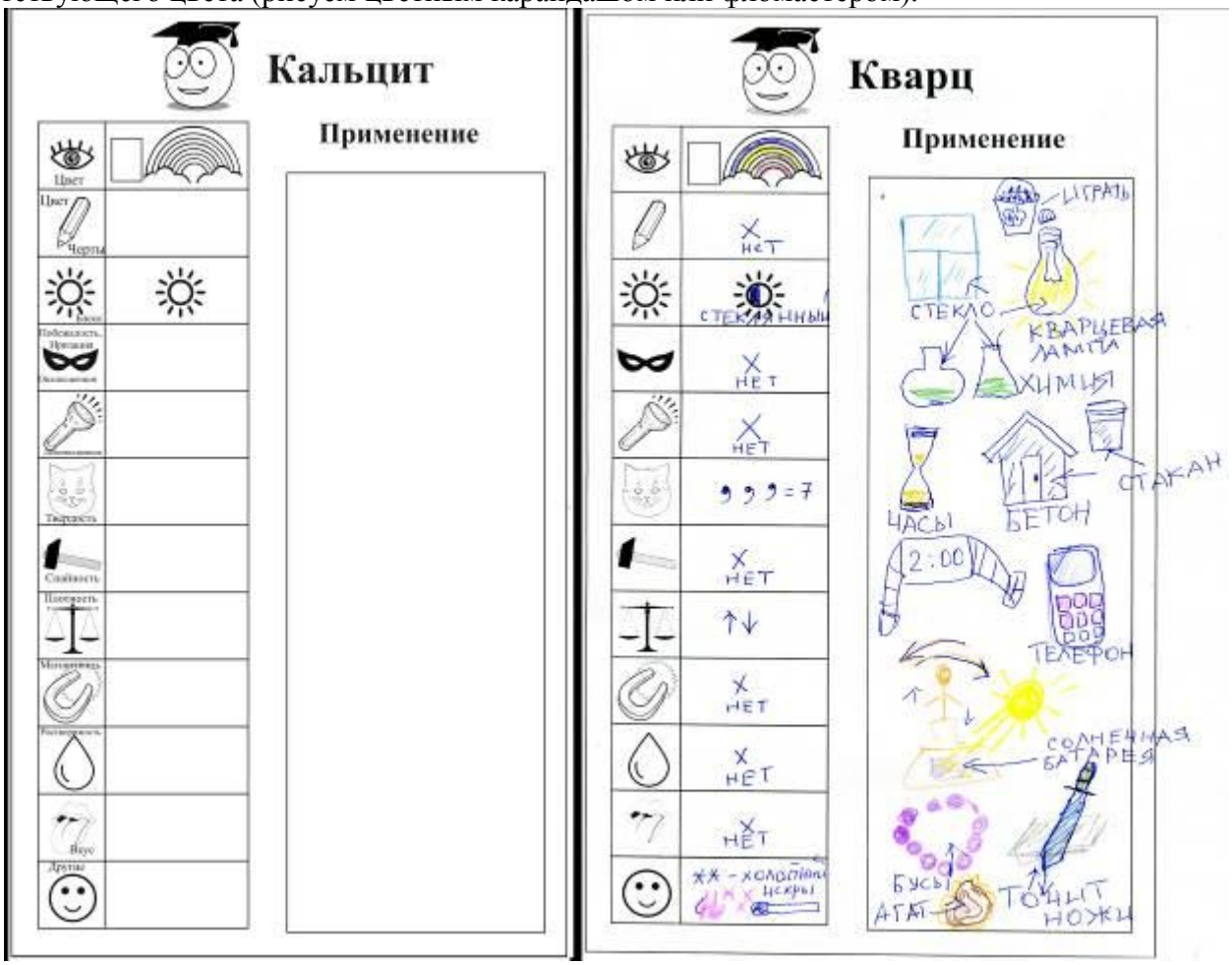


Рис. 1. Бланк «Портрет минерала – кальцит» и заполненный бланк «Портрет минерала – кварц»

Если цвет черты белый, то рисуем на небольшом расстоянии друг от друга две тонкие параллельные полоски простым карандашом. Те, кто умеет писать, могут написать слово «белая». Блеск минерала малыши указывают, частично или полностью закрашивая середину «солнышка». Металлический и полуметаллический блеск – серединка солнышка не закрашена, неметаллический блеск – кружочек закрашиваем наполовину, матовый – кружочек закрашен полностью (любым цветом). Те, кто постарше, могут уточнить вид блеска, подписав дополнительно, например, «стеклянный», «алмазный», «жирный» и т.д. Псевдоокраски (иризация, побежалость, опалесценция) показываются цветными карандашами в графе со стилизованным изображением карнавальной маски. Если минерал светится в ультрафиолете (люминесценция), то полоски соответствующего цвета рисуем в строчке со стилизованным изображением фонарика. Твердость малыши показывают в графе с изображением головы кошки. Один коготок (запятая) означает низкую твердость (меньше 2 – минерал царапается ногтем); два коготка (две запятых) – средняя твердость (больше 2, но меньше 5, т.е. минерал не царапается ногтем и не оставляет царапины на стекле), три коготка – высокая твердость (больше 5, но меньше 7 – оставляет царапину на стекле, но царапается кварцем); три коготка и восклицательный знак – очень высокая твердость (равна или больше 7 – минерал не царапается кварцем). Школьники постарше могут дописать цифру – твердость минерала по шкале Мооса. Спайность (графа со стилизованным изображением молотка): прочерк – отсутствует (нет, весьма несовершенная, несовершенная), один восклицательный знак – средняя, два восклицательных знака – совершенная, три восклицательных знака – весьма совершенная. Плотность (стилизованное

изображение весов): легкий – стрелка вверх, средний – стрелки вверх и вниз, тяжелый – стрелка вниз. Магнитность (стилизованное изображение магнита): прочерк – минерал немагнитен, плюс – минерал магнитен. Растворимость в воде, реакция с разбавленной соляной кислотой (стилизованное изображение капли) – плюс – растворим в воде; прочерк или косой крест – не растворим; реакция с разбавленной соляной кислотой – стилизованное изображение пузырьков (кружочки). Вкус, запах (стилизованное изображение губ и языка). Прочие свойства (смайлик): пьезоэлектрик – «искорки», пироэлектрик – прописная буква «Т», электропроводен – стилизованное изображение молнии. Справа в бланке – поле для рисунков (и/или надписей), иллюстрирующих области практического применения минерала.

Подводя итоги, стоит отметить, что разработанная форма позволяет успешно проводить занятия по минералогии с детьми старшего дошкольного и младшего школьного возраста. Дети с большим интересом заполняют таблицы, составляя «портреты минералов», а при необходимости и пользуются ими для определения минералов на занятиях. В игровой форме, в том числе и через заполнение представленных бланков, члены клуба знакомятся не только с минералами, но и с достаточно сложной геологической терминологией, что помогает им на занятиях при переходе в среднюю и старшую возрастную группы.

Литература

1. Перфилова О.Ю., Окладникова Л.Г., Клеймёнов В.В. Минералы Урала в коллекции учебного геолого-минералогического музея (геологический сектор музея Сибирского федерального университета) // Минералогия Урала - 2011 Материалы VI Всероссийского совещания. Миасс – Екатеринбург: УрО РАН, 2011. С. 211-213.

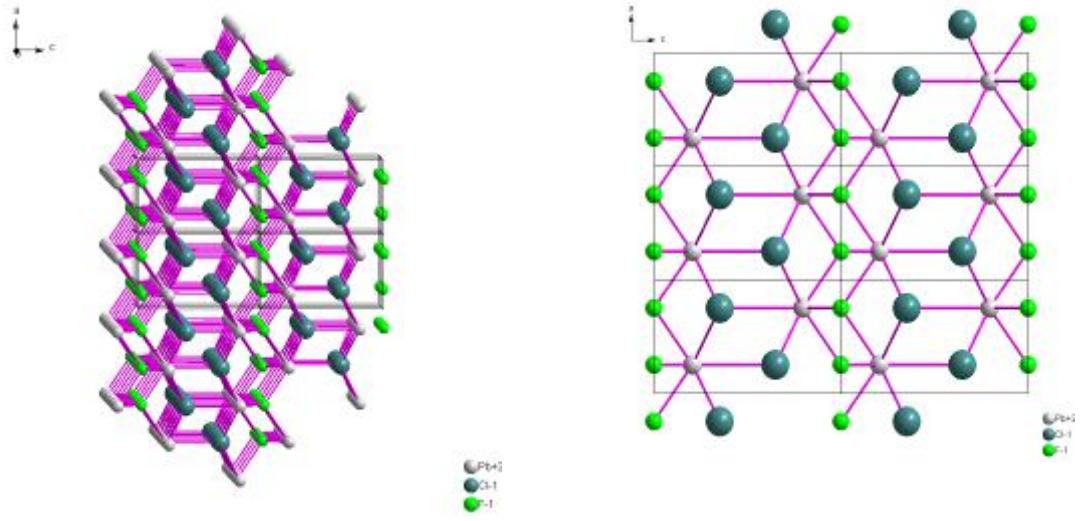
2. Перфилова О.Ю. Махлаев М.Л., Лобастов Б.М. Первые шаги в науку (опыт работы с одарёнными детьми в системе дополнительного геологического образования школьников) // Материалы Всероссийской педагогической научно-практической Конференции образование как форма работы ДЮГД по популяризации наук о Земле среди молодёжи». Бахчисарай, 2014. С. 168-178.

МИНЕРАЛЫ МАТЛОКИТ И СВЕДЕНБОРГИТ КАК СТРУКТУРНЫЕ ТИПЫ КРУПНЫХ СЕМЕЙСТВ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ — ПОЛИХАЛЬКОГЕНИДОВ ЛАНТАНИДОВ И КОБАЛЬТАТОВ РЗЭ И БАРИЯ

Подберезская Н.В.
ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В.Николаева СО РАН, Новосибирск
podberez@niic.nsc.ru

Structures of crystals of two minerals, matlockite and swedenborgite, have been considered as the structure types of two classes of inorganic compounds, rare-earth dichalcogenides and Ba cobaltates and lanthanides. The structures of dichalcogenides are diversified from the crystallographic standpoint despite the chemical closeness. The cobaltates represent a class with high isomorphism of metals which is homotypic in symmetry and the unit cell parameters.

О структурном родстве неорганических соединений с минералами, в частности оксидов и галогенидов, с такими минералами как флюорит и перовскит, написаны монографии [Зверева, 2911; Борисов С.В., 1984] Такие минералы как матлокит PbFCl [Kagama, 1984] и сведенборгит $SbNaBe_4O_7$ [Humincki, 2001] менее известны в качестве структурных родоначальников таких достаточно больших классов неорганических соединений как полихалькогениды и кобальтаты РЗЭ (рис. 1). Флюритоподобные оксиды и галогениды весьма разнообразны по составу и кристаллографическим параметрам. То же самое относится и к перовскитоподобным оксидам. Там необходимо, чтобы подобие сохранял каркас тяжелых атомов. Структуры же типа матлокита и сведенборгита мало изменчивы в структурных мотивах, несмотря на симметрийное разнообразие в этих классах неорганических соединений. Это дихалькогениды РЗЭ в первом случае и кобальтаты бария и РЗЭ во втором. Показано, что возможны изоморфные замещения металлов в классе кобальтатов с сохранением структурного типа и симметрии.



а б

Рис. 1. Структура матлокита в перспективном изображении (*а)* и в проекции на плоскость (010) (*б*).

Прежде всего матлокит и подобные ему полихалькогениды РЗЭ отличаются разносортностью анионов. При одинаковом заряде F^- и Cl^- отличаются существенно по ионным радиусам (1.15 и 1.81 Å соответственно). В тетрагональной структуре матлокита (пр.гр.*P*4/*nmm*, *a* = 4.1062(2), *c* = 7.2264(9) Å, *V* = 121.84 $Å^3$, *Z* = 2, d_{calc} = 7.13 г $см^{-3}$) каждый сорт атомов (F, Pb, Cl) располагается в своей плоскости. Эти плоскости параллельны друг другу и перпендикулярны оси *c.* Атомы в соответствующих сечениях располагаются по квадратам, для металла и хлора сторона квадрата равна величине периодов *a*, *b,* прак-

тически это соответствует сумме ионных радиусов Cl^{-1} и радиусов нейтрального металла. Между слоями атомов металла расположены два слоя ионов хлора сдвинутые относительно друг друга на половину диагонали квадрата соседней плоскости. Пакеты Pb…Cl…Cl…Pb перемежаются плоскостями квадратного строения ионов фтора, но квадраты эти развернуты относительно квадратов ионов хлора на 45˚, это означает равенство диагоналей F - квадратов стороне Cl – квадрата, т.е. при образовании упаковки в кристалле срабатывает фактор соразмерности фрагментов структуры.

Ионы фтора и хлора образуют вокруг атома металла полиэдр в форме одношапочной квадратой антипризмы с разновеликими основаниями. Полиэдры, связанные общими ребрами F – Cl и Cl – Cl создают слой в плоскости (010)

В струкурном типе матлокита кристаллизуются дихалькогенды РЗЭ, в которых анионы разной природы: ионные X^{-2} и ковалентно связанные $(X_2)^{-2}$ (X=S, Se, Te). В структурах чередуются слои ...– $(X_2)^{-2}{}_\infty$ – $Ln^{+3}{}_\infty$ – $(X)^{-2}{}_\infty$ – $(X)^{-2}{}_\infty$ – $Ln^{+3}{}_\infty$ – $(X_2)^{-2}{}_\infty$. В достаточно узком концентрационном интервале (~3 ат.%) найдено несколько дефектных по халькогену и близких по составу фаз, имеющих разные кристаллографические характеристики. Анализ структурных данных показывает связь этих структур со структурой матлокита. Разные способы укладки пакетов создают структурное разнообразие этого класса соединений. В слоях $[(X_2)^{-2}]$ расстояния X-X меняются от ковалентных до ван-дер-ваальсовых с образованием как классических изолированных ковалентно связанных пар атомов, так и цепочек и циклов из атомов X разной звенности (от 3 до 8) с появлением вакансий и частичной ковалентности связи. Соразмерностью слоев объясняется геометрическое подобие решеток разных по симметрии кристаллов, склонность к двойникованию и полиморфизм в этом классе соединений.

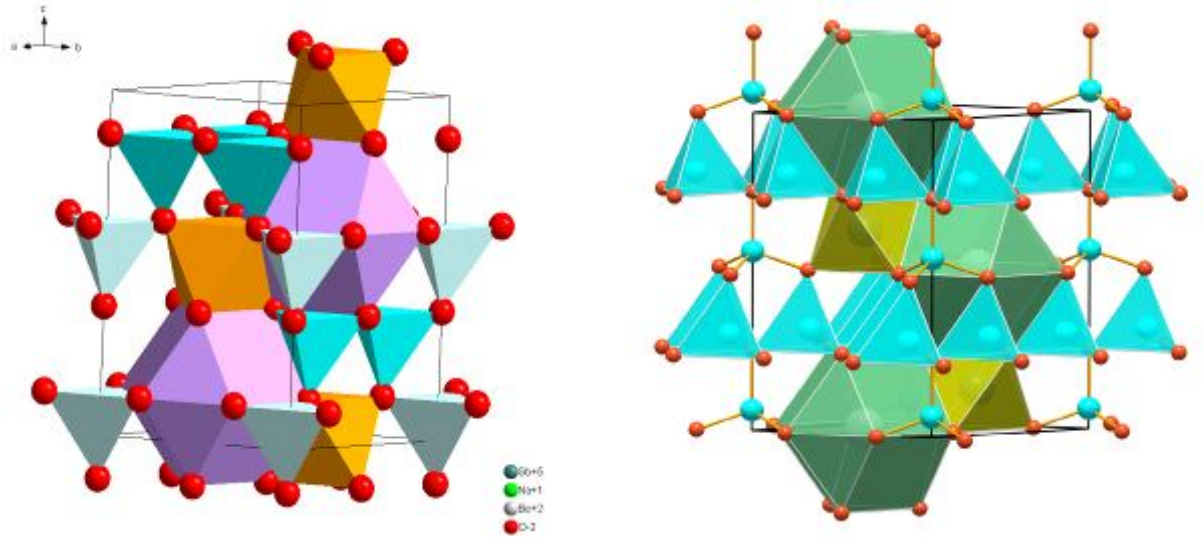
Полиморфизм и концентрационная политипия диполихалькогенидов РЗЭ предопределяют образование множества стабильных и метастабильных фаз мало различающихся составом. Определены матрицы переходов между родительской и структурами неорганических синтетических фаз дихалькогенидов разной симметрии и размерности элементарных ячеек.

Структура минерала сведенборгита определена авторами [Huminicki, 2001] (рис. 2). Сингония гексагональная, пр. гр. – $P6_3mc$, параметры ячейки a = 5.442Å, c = 8.848Å, a:c = 1: 1.626, Z=2, V = 226.93 Å³. Атом Sb^{+5} октаэдрически координирован атомами кислорода, два независимых атома Be занимают тетраэдрические позиции, двенадцать атомов кислорода окружают натрий по закону антикубооктаэдра. Структура состоит из слоев вершинами связанных тетраэдров и SbO_6-октаэдра, образующих плотный каркас. Упаковка ионов O^{2-} четырехслойная, в слоях атомы уложены по закону плотнейшей упаковки. Четырехслойность получается за счет гетероатомности второго и четвертого слоев, в которых образуются гексагональные петли, центры которых занимают ионы Na.

Результирующая упаковка образована чередованием слоев NaO_6 октаэдров и Be_4O_{13} кластеров. Химически сведенборгит имеет большие позиционные возможности для размещения атомов металлов разной природы Его свойства при этом меняются. Полярность структуры определяет ее электрические свойства. Было показано, что сведенборгит может быть и пироэлектриком. Получено новое соединение в моно- и поликристаллической форме состава $YBaCo_4O_7$ (Y114), которое структурно подобно сведенборгиту с заменой Na на Ba, Be на Co, Sb на Y, и содержит чередующиеся слои CoO_4 тетраэдров с треугольной решеткой и решеткой Кагомэ. Особый интерес вызвали магнитные свойства соединения, поскольку полная фрустрация антиферромагнитного взаимодействия в треугольной и Кагомэ решетках приводит к необычным магнитным состояниям. Дополнительный импульс исследованиям придало обнаружение уникальной способности этих соединений к поглощению и выделению кислорода – до 1.5 формульных единиц кислорода при относительно низкой температуре (300–400°C).

Результирующая упаковка образована чередованием слоев SbO_6 октаэдров и Be_4O_{13} кластеров. Химически сведенборгит имеет большие позиционные возможности для раз-

мещения атомов металлов разной природы. Его свойства при этом меняются. Полярность структуры определяет ее электрические свойства. Было показано, что сведенборгит может быть и пироэлектриком.



а *б*

Рис. 2. Структура сведенборгита (*а*) и синтетического $YBaCo_4O_7$ (Y114)– $YBaCo_4O_7$ (Y114) $YBaCo_4O_7$ (Y114) (*б*).

Получено новое соединение в моно- и поликристаллической форме состава $YBaCo_4O_7$ (Y114), которое структурно подобно сведенборгиту с заменой Na на Ba, Be на Co, Sb на Y и содержит чередующиеся слои CoO_4 тетраэдров с треугольной решеткой и решеткой Кагомэ. Особый интерес вызвали магнитные свойства соединения, поскольку полная фрустрация антиферромагнитного взаимодействия в треугольной и Кагомэ решетках приводит к необычным магнитным состояниям. Дополнительный импульс исследованиям придало обнаружение уникальной способности этих соединений к поглощению и выделению кислорода – до 1.5 формульных единиц кислорода при относительно низкой температуре (300–400°C).

Таблица. Кристаллографические параметры гексагональных (пр.гр. $P6_3mc$, $Z=2$) структур кристаллов системы R:Ba:M:O =1:1:4:7 ((R = Ln, Y,Ca,Fe, In; M = Co, Al, Zn, Mn)

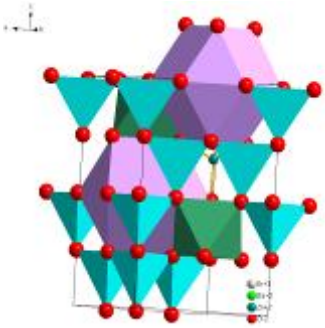
Соединение	*a*=	*c*	*V*	d_{calc}	*Ссылки*[*]
$LuBa(Al_{0.91}Zn_{3.09})O_7$	6.237(2)	10.161(3)	342.31	6.31	#404099
$InBa(In_1Zn_3)O_7$	6.342(1)	10.282(1)	358.15	6.26	#408323
$(Y_{0.5}Ca_{0.5})\ BaCo_4O_7$	6.309(3)	10.249(1)	353.33	5.17	#245128
$CaBa(CoZn)_4O_7$	6.333(1)	10.196(1)	354,15	4.93	#59784
$CaBa(CoZn\ Fe)_4O_7$	6.336(1)	10.273(2)	360.34	4.86	#413467
$CaBa(CoZn\ Al)_4O_7$	6.306(1)	10.093(2)	347.64	4.88	#59785
$YBa(Co_{3.07}\ Zn_{0.93})O_7$	6.3086(2)	10.2803(4)	346.5	4.95	#59775
$YBa(Co_3Al_1)O_7$	6.281(1)	10.212(1)	348.9	5.16	#161957
$YBa(Co_{3.6}Al_{0.4})O_7$	6.292(1)	10.234(1)	350.9	5.31	#168710
$YBa(Co_{3.26}Al_{0.74})O_7$	6.275(1)	10.257(3)	349.72	5.23	#262142
$YBa(Co_{3.17}Fe_{0.83})O_7$	6.314(1)	10.296(2)	355.47	5.34	#59782
$YBa(Co_{0.87}Fe_{0.86}Zn_{2.27})O_7$	6.313(1)	10.259(1)	352.43	5.50	#415333
$LuBaCo_4O_7$	6.2601(1)	10.2017(3)	346.23;	6.331	#166278
$YBaCo_4O_7$	6.3058(4)	10.2442(4)	352.8; 2	5.404	[9]
$YbBa\ Si_4N_7$	6.0307(2)	9.8198(2)	309.3	5.59	#405194
$ErBa(Al_{1.5}Si_{2.5})O_{1.5}N_{5.5}$	6.1029(1)	9.943(3)	320.7	5.35	#416936

Исследования соединений $LnBaCo_4O_7$ активно ведутся, и к настоящему времени синтезировано и в разной степени изучено уже несколько десятков кристаллов состава 1:1:4:7 с разными Ln_элементами и различными комбинациями замещений в позициях редкоземельных элементов и кобальта [Valldor, 2002].

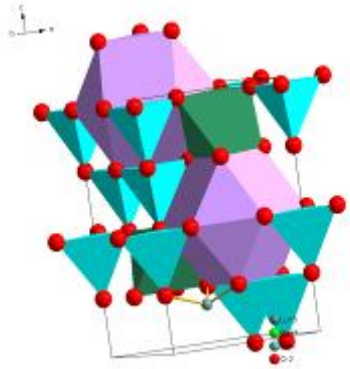
Анализ структур соединений базы данных ICSD (версия 1.9.3, 2013-2) показывает, что изоморфно замещаема каждая из позиций катионов и аниона, исключая Ba.

Они изоструктурны соединениям $Ba_2Er_2Zn_8O_{13}$ в двух установках: ромбической симметрии, пр. гр. *Cmc21*, [Mevs,1989, **573**] и гексагональной, пр. гр. *P63mc* (Z = 1) с переходом первой во вторую в соответствии с матрицей 1 0 0/–0.5 –0.5 0/0 0 –1. Установлена статистическая неупорядоченность в слоях атомов кислорода, занимающих шестикратные позиции, что вызвано, вероятно, условием сохранения электронейтральности соединения $LuBaAlZn_3O_7$ [Mevs, 1989, **574**] с гексагональной симметрией (пр. гр. симметрии *P63mc*), формула которого преобразуется в $Lu_2Ba_2(Al_2Zn_6)O_{14}$ (с учетом Z = 2), позиции атомов кислорода полностью заполнены, но статистически распределены атомы двухзарядного Zn и трехзарядного Al, по двум независимым кристаллографическим позициям, что также обусловлено сохранением электронейтральности.

Слоистый характер исследованных соединений, сочетание слоев по геометрическому критерию соразмерности соответствуют предположению автора [Борисов, 1992] о возникновении кристаллического состояния вещества в результате последовательного упорядочения атомов по семействам некомпланарных параллельных семейств равноудаленных плоскостей (рис. 3).



$Ba_2Er_2Zn_8O_{13}$



$LuBaAlZn_3O_7$

Литература

1. Зверева И.А., Скоробогатов Г.А.Синтетические перовскитоподобные слоистые оксиды. // Издательство ВВМ, Санкт- Петербург, 2011. 223 с.
2. Борисов С.В., Подберезская Н.В. Стабильные катионные каркасы в структурах фторидов и оксидов. // Наука, Сибирское отд., Новосибирск,1984. 64 с.
3. Борисов С.В. // Журн. структ. химии. 1992. **33, № 6.** 123
4. Kadama N., Tanaka K., MarumoF., et al. // J. of Mineralogica Society of Japan .1984. **16,** 309.
5. Huminicki D.M.C., Hawthorne F.C. // Can. Mineral . 2001. **103.** 153.
6. Valldor M., Andersson M. // Solid State Sci. 2002. **4**. 923.
7. Mevs, H., Mueller-Buschbaum, H. // Z. Anorg. Allgem. Chem. 1989. **573,** 128
8. Mevs, H., Mueller-Buschbaum, H. // Z. Anorg. Allgem. Chem. 1989. **574,** 172

МЕСТОРОЖДЕНИЕ ТЕРМАЛЬНЫХ ВОД КЫНДЫГ В РЕСПУБЛИКЕ АБХАЗИЯ: ИЗОТОПНО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ВОД И СОСТАВ ОТЛАГАЮЩИХСЯ ИЗ НИХ МИНЕРАЛЬНЫХ СОЛЕЙ

Потапов С.С.[1], Киселёва Д.В.[2], Червяцова О.Я.[3], Паршина Н.В.[1], Зайцева М.В.[2], Карпова С.В.[2,4], Чередниченко Н.В.[2]

[1]Институт минералогии УрО РАН, Миасс, s_almazovt@74.ac.ru

[2]Институт геологии и геохимии УрО РАН, Екатеринбург,

[3]ФГБУ Государственный заповедник «Шульган-Таш», д. Иргизлы, kittary@yandex.ru

[4]Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург

Введение

Природный источник минеральных высокотермальных вод находится в селе Кындыг Очамчырского района недалеко от столицы Абхазии г. Сухум (рис. 1). Кындыг – природный комплекс, состоящий из скважин с минеральной водой для питья и открытых минеральных источников для принятия ванн, гидромассажа, целебных грязей. Температура воды в месте, где она вырывается из недр земли, составляет 110°С. Из скважин по металлическим и пластиковым трубам и желобам вода стекает в бассейны, охлаждаясь до 40-45°С.

Минерализованные горячие воды Кындыга при излиянии из скважин на поверхность образуют карбонатные соли. Поскольку ранее мы занимались проблемами солеотложения в нефтепромысловом [Вотяков и др., 1995; Галеев и др., 1998; Потапов, 1993; Потапов, 1994] и теплоэнергетическом оборудовании [Потапов, 1998], а также минералообразованием из вскипающих растворов [Потапов и др., 1998], то этот феномен заинтересовал нас, и в августе 2017 г. мы побывали на месторождении Кындыг, результатом чего явилась статья о минералогии и радиоактивности солей, отлагающихся из термальных вод [Потапов и др., 2018]. В мае и августе 2018 г. отобраны образцы минеральных солей и термальных вод месторождения на предмет изучения их макро- микрохимического состава и изотопии стронция $^{87}Sr/^{86}Sr$.

Содержание стронция и отношение $^{87}Sr/^{86}Sr$ в подземных водах контролируется взаимодействием вода-порода в водоносном горизонте. Различия в $^{87}Sr/^{86}Sr$ отношении контролируются первичным (атмосферным) привносом, различиями в минералогии пород, через которые проходит вода, а также характеристиками растворения минералов и временем взаимодействия воды и породы. Минералы в породе имеют различные отношения Rb/Sr, а, следовательно, различные изотопные отношения стронция [Lee et al., 2011]. Изотопное фракционирование стронция при геохимических процессах можно считать пренебрежимо малым, отношения $^{87}Sr/^{86}Sr$ широко используются для исследования взаимодействия вода-порода в подземных водах. Поэтому изотопный состав стронция в сочетании с гидрохимическими данными является крайне полезным при исследовании взаимодействия вода-порода, а также геохимических процессов, таких как ионный обмен [Shand et al., 2009].

Геологическая и гидрологическая обстановка и их изотопная характеристика

Большинство горячих источников располагается в областях вулканической активности или активных разломов [Lee et al., 2011]. Исследованный район в геологическом плане относится к Большому Кавказу – единственной области Европейской части России с выраженной неоген-четвертичной вулканической активностью [Lebedev et al., 2010]. В его ядре, в западной и центральной частях, обнажаются докембрийские, палеозойские и триасовые породы нижнего структурного яруса. Их последовательно окаймляют юрские, меловые, палеогеновые и неогеновые толщи верхнего структурного яруса. От горы Фишт к Таманскому полуострову тянется Северо-Западный Кавказ, представленный средне- и низкогорной Черноморской цепью, чьи горные хребты сложены легко разрушающимися породами юры, мела и палеогена [Шишлина, Ларионова, 2013].

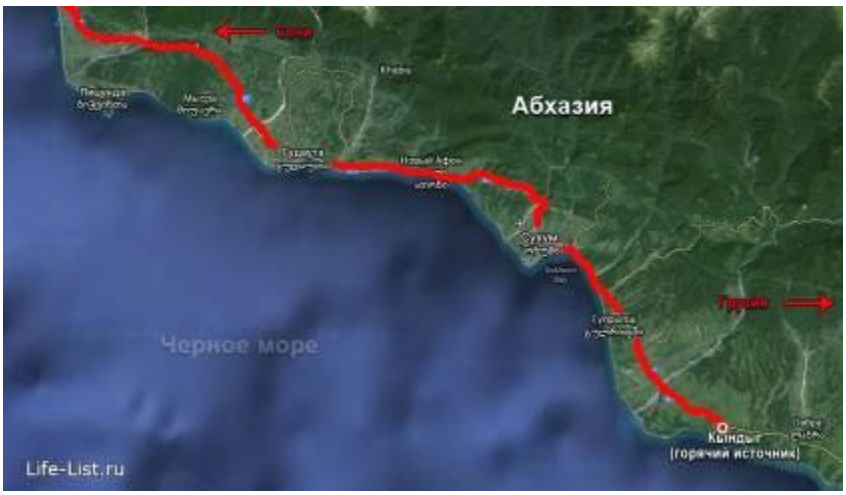


Рис. 1. Место расположения месторождения термальных вод Кындыг на карте Абхазии.

Большинство неоген-четвертичных магматических пород Кавказа представлены K–Na субщелочными базальтами с $^{87}Sr/^{86}Sr = 0.7041 \pm 0.0001$ [Lebedev et al., 2010].

По данным [Шишлина, Ларионова, 2013], $^{87}Sr/^{86}Sr$ в неогеновых осадках побережья Чёрного моря в Абхазии (Гагры) составляет 0.7075, а в равнинно-предгорной полосе Северо-Западного Кавказа меняется от 0.7075–0.7076 (Отхара, Лыхны, Псыбе, Шепси) до 0.7087 (ст. Старокорсунская), варьируя в горных районах в пределах 0.7093–0.7099 (Новый Афон и др.).

В плейстоцене на месте Черного моря было крупное пресноводное озеро [Ross et al., 1970]. Материковый речной сток поступает в Черное море с большой площади (2 млн км^2) и приносит около 340 км³ воды в год; из Эгейского моря в Черное через проливы поступает 180 км³ воды в год, при этом объем речных вод в два раза превышает объем морских соленых вод. Вследствие этого соленость в нем в два раза ниже (17–18‰), чем в океане, и в геологической перспективе Черное море является опресненным стратифицированным водоемом со средним значением $^{87}Sr/^{86}Sr$ 0.709172 ± 0.000003 [Кузнецов и др., 2011].

Континентальный сток, возникающий в результате денудации земной коры поверхностными, речными и подземными водами, отличается довольно высокими значениями отношения $^{87}Sr/^{86}Sr$, варьирующими в широких пределах в зависимости от типа дренируемых пород, зрелости коры выветривания и климата [Кузнецов и др., 2012]. Усредненное значение отношения $^{87}Sr/^{86}Sr$ в речном стоке ныне принимается (в зависимости от учтенного количества рек) как 0.7119 [Palmer, Edmond, 1989] или 0.7136 [Allègre et al., 2010]. Отношение $^{87}Sr/^{86}Sr$ в мантийном гидротермальном потоке, который образуется при взаимодействии морских вод с океаническими базальтами в гидротермальных ячейках срединно-океанических хребтов и при эрозии вулканических островов [Brass, 1976; Spooner, 1976; Allègre et al., 2010], значительно ниже, чем в континентальном стоке. Так, в гидротермальных рассолах из скважин Исландии оно заключено в пределах 0.7032–0.7044 [Clauer, Olafsson, 1981; Elderfield, Greaves, 1981], а среднее отношение $^{87}Sr/^{86}Sr$ в гидротермальном потоке оценивается как 0.7035 ± 0.0005 [Palmer, Edmond, 1989; Veizer, 1989].

Материалы и методы

В серии исследованных образцов были соли и пробы воды, собранные в мае-августе 2018 г. на трёх объектах (Кындыг-1, Кындыг-2 и Кындыг-3) (рис. 2). Кындыг-1: вода К-1-1 на изливе из трубы (температура ~100 С°, 2 образца); вода К-1-2 с этого же объекта (скважины), но на удалении в 50-60 метрах (температура ~40 С°, 2 образца). Кындыг-2: вода К-2-1 отобрана из ручья, текущего из скважины (температура ~100 С°, 2 образца); вода К-2-2 отобрана в пруду-отстойнике в 20 метрах от скважины (температура ~25 С°, 1 образец). Кындыг-3: вода К-3-1 из скважины, отобрана из разрыва фланцевого соединения трубы (температура ~100 С°, 1 образец).



Рис. 2. Места отбора образцов минеральных солей и проб термальных вод: Кындыг-1 (а), Кындыг-2 (б), Кындыг-3 (в).

Из минерализованных слабощелочных хлоридно-кальциево-натриевых вод месторождения Кындыг в трубах и на поверхности земли, куда изливается вода, образуются мощные отложения минеральных солей (рис. 3, 4). Толщина корок составляет от первых см до 10 см и более. Корки от серого, белого, жёлтого до оранжевого цвета. Корки имеют полосчатую, шестоватую и радиально-шестоватую текстуру. Белые корки более плотные, однородные, мелкозернистые. Жёлтые и оранжевые корки сложены менее плотными агрегатами расщеплённо-шестоватых минеральных супериндивидов (см. рис. 3, 4). Шестики легко отделяются друг от друга, особенно, когда корки находятся во влажном состоянии – в водной среде.

Для диагностики минералов, слагающих солевые коры, использовался дифрактометр ДРОН-2.0, CuKα-излучение (Институт минералогии УрО РАН, г. Миасс, оператор Е.Д. Зенович). Для визуализации, изучения морфологии и элементного состава минеральных солей применялся сканирующий электронный микроскоп TESCAN Vega 3 с энергодисперсионным спектрометром X-ACT (Oxford Instruments) в Институте проблем сверхпластичности металлов РАН, г. Уфа (оператор И.И. Мусабиров).

Пробоподготовка и анализ микроэлементного и изотопного состава стронция проведены в блоке чистых помещений с классами чистоты 6 и 7 ИСО (ИГГ УрО РАН, г. Екатеринбург). На всех стадиях анализа использовалась ультрачистая деионизованная вода MilliQ (18.2 МОм•см$^{-1}$). Все используемые кислоты дополнительно очищались методом дистилляции при температуре, не доходящей до точки кипения (sub-boiling distillation).

Перед анализом образцы солей были истерты вручную в яшмовой ступке. Образцы солей массой порядка 100 мг растворяли в 14M HNO_3 в тефлоновых бюксах. К полученным после разложения растворам добавляли 15 мл 0.5% HNO_3, количественно переносили в полипропиленовые контейнеры и добавляли 10 мкг/л индия (элемента внутреннего стандарта), а затем доводили до метки ультрачистой водой. Контрольные (холостые) пробы приготовлены описанным выше способом, но без добавления материала пробы. К образцам воды добавляли индий.

Измерения микроэлементного состава проведены на квадрупольном ИСП-масс-спектрометре NexION 300S (PerkinElmer). Все измерения проводились в режиме количе-

ственного анализа с построением градуировочных кривых (мультиэлементные стандартные растворы PerkinElmer Instruments).



Рис. 3. Нативные образцы минеральных солей Кындыг-1 (а), Кындыг-2 (б), Кындыг-3 (в).

Для изотопного анализа стронций из растворенных проб и воды был хроматографически выделен с использованием смолы Triskem Sr-Spec (Sr) согласно [Muynck et al., 2009; Стрелецкая и др., 2016]. Измерения изотопного состава стронция проводили на мультиколлекторном магнито-секторном масс-спектрометре с двойной фокусировкой Neptune Plus (Thermo Fischer). Для стронция использовали метод брекетинга (SSB) по схеме «стандарт-образец-образец-стандарт» с использованием NIST SRM 987. Для оценки правильности и долговременной воспроизводимости измерительной процедуры использовали стандарт изотопного состава стронция NIST SRM 987: $^{87}Sr/^{86}Sr$ = 0.710266±8 (1SD, N=23).

Результаты и обсуждение

В составе солевых отложений установлены минералы класса карбонатов: арагонит, кальцит, предположительно магнезит; в некоторых образцах встречается механическая примесь кварца [Потапов и др., 2018].

Результаты исследований на электронном микроскопе образцов карбонатов иллюстрирует рис. 5. Агрегаты сложены преимущественно арагонитом и представляют собой каркас из стростков соломоподобных псевдогексагональных длинопризматических кристаллов с копьевидной вершинкой, часто расшепленных. Такая форма типична для арагонита и отражает морфологию двойников и/или тройников прорастания по плоскости (110). При больших увеличениях (см. рис. 5д, е) видно, что кристаллы арагонита имеют широкие борозды вдоль удлинения и многочисленные минеральные микросферолитовые обрастания на плоских гранях кристаллов, сложенные кальцитом.

Диаграмма $^{87}Sr/^{86}Sr$ *vs* Sr приведена на рис. 6. Содержания стронция в воде по исследованным объектам Кындыг-1 и Кындыг-2 составляют от 3.8 до 6.2 мг/л. Изотопные отношения стронция $^{87}Sr/^{86}Sr$ в термальных водах варьируют в диапазоне 0.7065-0.7072.

Содержания стронция в карбонатах довольно высокие и варьируют от 2600 до 6400 г/т, за исключением нескольких образцов; изотопные отношения $^{87}Sr/^{86}Sr$ в них изменяются в диапазоне 0.70283 – 0.70737 (рис. 6). Из рис. 6 видно, что отношения $^{87}Sr/^{86}Sr$ в тер



а б

Рис. 4. Внешний вид образцов солей, отобранных в 2017 (а) и 2018 (б) годах на объектах Кындыг-1 и Кындыг-2.

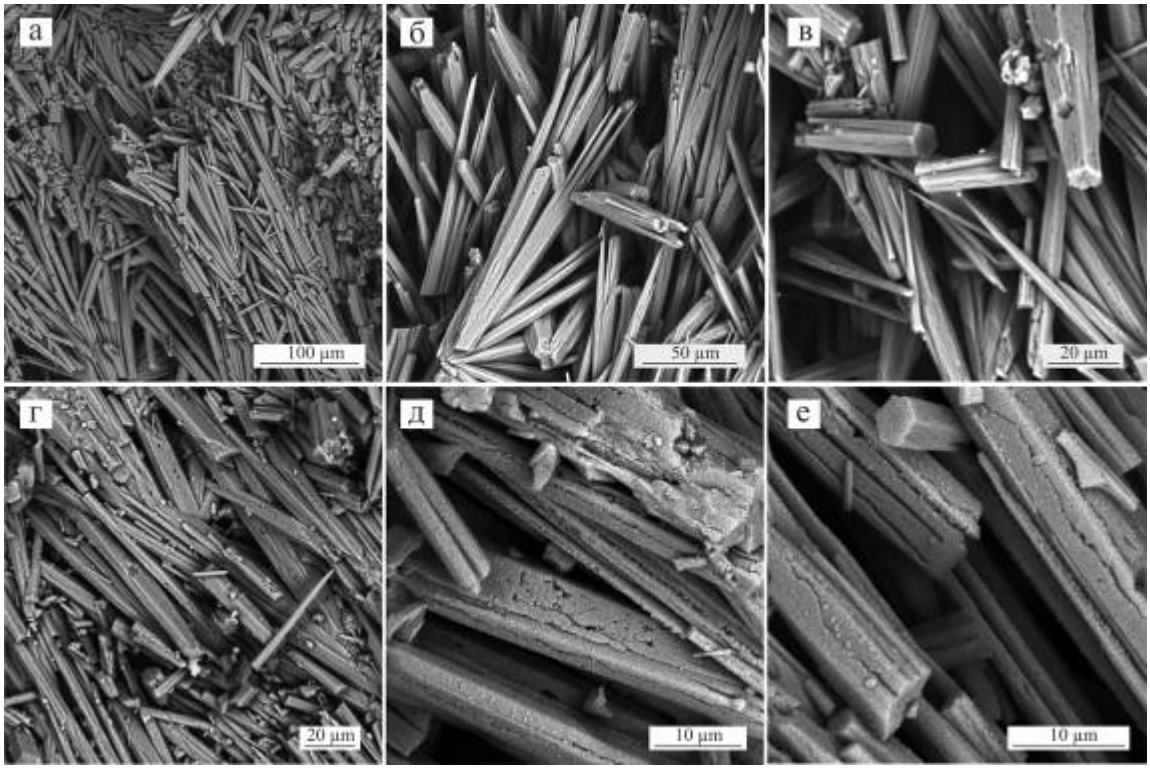


Рис. 5. СЭМ фото арагонита, отложившегося из термальных вод месторождения Кындыг-2.

мальных водах Кындыга значительно отличаются от современной морской воды и воды Черного моря. Они располагаются довольно близко к изотопным отношениям стронция в осадках побережья Черного моря (0.7075-0.7076), но их более низкие значения могут быть обусловлены влиянием субщелочных базальтов неоген-четвертичных магматических по-

род Большого Кавказа (0.7041). Следовательно, состав термальных вод Кындыга определяется скорее изотопными характеристиками пород, через которые проходит вода, чем влиянием морской воды. Также следует отметить различия (превышающие погрешность определения) в изотопном составе термальной воды из различных мест отбора проб (на различном удалении от источника) с различными температурами (рис. 6). Изотопный состав отлагающихся солей отличается от термальных вод: для карбонатов характерны более низкие значения $^{87}Sr/^{86}Sr$, при этом образцы карбонатов, отобранные в разное время, характеризуются значительным разбегом как по содержанию стронция, так и по изотопному отношению $^{87}Sr/^{86}Sr$.

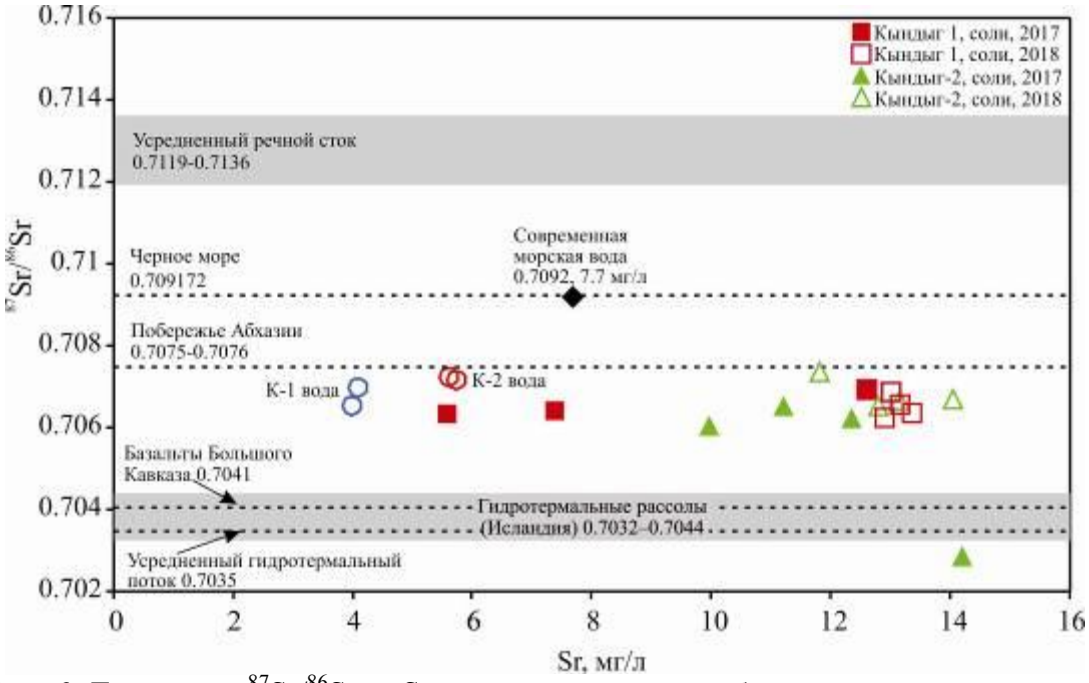


Рис. 6. Диаграмма $^{87}Sr/^{86}Sr$ vs Sr для исследованных образцов термальных вод и отлагающихся из них карбонатов. Погрешности измерения меньше маркера.

Заключение

Натурными наблюдениями и лабораторными исследованиями показано активное карбонатное минералообразование (арагонит, кальцит и, предположительно, магнезит) на месторождении термальных вод Кындыг в Республике Абхазия. Изучен микроэлементный и изотопный ($^{87}Sr/^{86}Sr$) состав термальных вод и карбонатных солей Кындыга. Состав термальных вод Кындыга определяется скорее изотопными характеристиками пород, через которые проходит вода, чем влиянием морской воды. В термальных водах из различных мест отбора проб (на различном удалении от источника) с различными температурами $^{87}Sr/^{86}Sr$ отношения различаются. Для отлагающихся карбонатов характерны более низкие значения $^{87}Sr/^{86}Sr$, чем в термальной воде источника, что, по-видимому, может быть связано с фракционированием изотопов стронция при солеотложении.

Авторы благодарны Е.Д. Зенович за оперативную съёмку рентгенограмм; И.И. Мусабирову за работу на сканирующем электронном микроскопе; сотруднику комплекса Новоафонской пещеры В.В. Мархолия за организацию поездок на месторождение Кындыг и директору Института экологии Академии наук Абхазии Р.С. Дбару за информационную и техническую поддержку.

Исследования микроэлементного и изотопного состава стронция выполнены в ЦКП «Геоаналитик» в рамках темы № 0393-2016-0025 государственного задания ИГГ УрО РАН.

Литература

1. Вотяков С.Л., Потапов С.С., Борисов Д.Р., Краснобаев А.А. Спектроскопические свойства техногенных карбонатов из нефтепромыслового оборудования // Уральский минералогический сборник. № 5. Миасс: ИМин УрО РАН, 1995. С. 66-81.
2. Галеев Р.Г., Дияшев Р.Н., Саттарова Ф.М., Потапов С.С. Исследование минерального состава и причин отложений солей в нефтепромысловом оборудовании // Нефтяное хозяйство. 1998. № 5. С. 41-45.
3. Кузнецов А.Б., Константинова Г.В., Мельников Н.Н., Турченко Т.Л. Изотопный состав Sr во внутриконтинентальных морях Средиземноморско-Черноморского пояса // Доклады академии наук, 2011, Т. 439, № 3, С. 399–402
4. Кузнецов А.Б., Семихатов М.А., Горохов И.М. Изотопный состав Sr в водах мирового океана, окраинных и внутренних морях: возможности и ограничения Sr-изотопной хемостратиграфии // Стратиграфия. Геологическая корреляция, 2012, Т. 20, № 6, С. 3–19
5. Потапов С.С. Минералогия солевых отложений в скважинах и нефтепромысловом оборудовании месторождений Западной Сибири // Автореферат диссертации на соискание учёной степени кандидата геолого-минералогических наук. Екатеринбург: УрО РАН, 1993. 20 с.
6. Потапов С.С. Минеральный состав котельных накипей и отложений в системе теплоснабжения дома отдыха «Тургояк» // Тез. докл. III регионального совещания «Минералогия Урала». Т. II. Миасс: ИМин УрО РАН, 1998. С. 81-83.
7. Потапов С.С. Солевые отложения в нефтепромысловом оборудовании: обзор направлений исследований, преимущества минералогического подхода // Известия высших учебных заведений. Горный журнал. Екатеринбург: УГГГА, 1994. № 9-10. С. 71-77.
8. Потапов С.С., Вотяков С.Л., Борисов Д.Р. Минералогия и спектроскопия техногенных и антропогенных (бытовых) накипей // Уральский минералогический сборник. № 8. Миасс: ИМин УрО РАН, 1998. С. 151-170.
9. Потапов С.С., Червяцова О.Я., Паршина Н.В., Васильев С.К. Минеральные соли из термальных вод месторождения Кындыг (Республика Абхазия, Западный Кавказ) // IX Всероссийская молодежная научная конференция «Минералы: строение, свойства, методы исследования». 5-8 февраля 2018 г. Екатеринбург: Институт геологии и геохимии УрО РАН, 2018. С. 151-157.
10. Стрелецкая М.В., Зайцева М.В., Киселёва Д.В., Солошенко Н.Г. Оценка возможности применения хроматографической смолы Sr для подготовки проб к изотопному масс-спектрометрическому анализу стронция // Материалы VIII Всероссийской молодежной научной конференции «Минералы: строение, свойства, методы исследования». Екатеринбург: Альфа-Принт, 2016. С.154-155.
11. Шишлина Н.И., Ларионова Ю.О. Вариации изотопного состава стронция в образцах современных улиток юга России: первые результаты. Материалы по изучению историко-культурного наследия Северного Кавказа /под ред. А. Б. Белинского. — Выпуск XI. Археология, краеведение, музееведение. — М.: Памятники исторической мысли, 2013. Москва, 159-168.
12. Allègre C.J., Louvat P., Gaillardet J. et al. The fundamental role of island arc weathering in the Sr isotope budget // Earth Planet. Sci. Lett. 2010. Vol. 292. № 1–2. P. 51–56.
13. Brass G.W. The variation of the marine 87Sr/86Sr ratio during Phanerozoic time: interpretation using a flux model // Geochim. Cosmochim. Acta. 1976. Vol. 40. № 7. P. 721–730.
14. Clauer N., Olafsson J. Note breve: Islandic thermal brines with a mantle Sr isotopic signature // Sci. Geol. Bull. Strasbourg. 1981. Vol. 34. № 4. P. 243–245.
15. Elderfield H., Greaves M.J. Strontium isotope geochemistry of Icelandic geothermal systems and applications for water chemistry // Geochim. Cosmochim. Acta. 1981. Vol. 45. № 11. P. 2201–2212.

16. Lebedev V.A., Chernyshev I.V., Chugaev A.V., Gol'tsman Yu.V., Bairova E.D. Geochronology of Eruptions and Parental Magma Sources of Elbrus Volcano, the Greater Caucasus: K–Ar and Sr–Nd–Pb Isotope Data // Geochemistry International, 2010, Vol. 48, №. 1, P. 41–67.

17. Lee S.-Gu, Kim T.-K., Lee T.J. Strontium isotope geochemistry and its geochemical implication from hot spring waters in South Korea // Journal of Volcanology and Geothermal Research, 2011. Vol. 208. P. 12–22.

18. Muynck D.D., Huelga-Suarez G., Heghe L.V., Degryse P., Vanhaecke F. Systematic evaluation of a strontium-specific extraction chromatographic resin for obtaining a purified Sr fraction with quantitative recovery from complex and Ca-rich matrices // J. Anal. At. Spectrom., 2009. Vol. 24. P. 1498-1510.

19. Palmer M.R., Edmond J.M. The strontium isotope budget of the modern ocean // Earth Planet. Sci. Lett. 1989. Vol. 92. № 2. P. 11–26.

20. Ross D.A., Degens E.T., MacIlvaine J. Black Sea: Recent sedimentary history// Science. 1970. Vol. 170. P. 163–165.

21. Shand, P., Darbyshire, D.P.F., Love, A.J., Edmunds, W.M., Sr isotopes in natural-waters: applications to source characterization and water–rock interaction incontrasting land-scapes // Applied Geochemistry. 2009. Vol. 24. P.574–586.

22. Spooner E.T.C. The strontium isotopic composition of sea-water, and seawater-oceanic crust interaction // Earth Planet. Sci. Lett. 1976. Vol. 31. № 1. P. 167–174.

23. Veizer J. Strontium isotopes in seawater through time. // Ann. Rev. Earth Planet. Sci. 1989; Vol. 17. P. 141-67.

АМФИБОЛ И БИОТИТ МЕЛАНОКРАТОВЫХ ПОРОД, АССОЦИИРОВАННЫХ С ГРАНИТОИДНЫМИ МАССИВАМИ УРАЛА: ГЕНЕТИЧЕСКИЕ ВЗАИМООТНОШЕНИЯ, ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА

Прибавкин С.В.
Институт геологии и геохимии им. ак. А.Н. Заварицкого УрО РАН, Екатеринбург
pribavkin@igg.uran.ru

В гранитоидных массивах Урала, связанных с надсубдукционной обстановкой, широко распространены меланократовые породы, образующие небольшие интрузивные тела, дайки, включения, ксенолиты [Орогенный…, 1994; Ферштатер, 2013]. Они представляют собой фрагменты ранних фаз, синплутонические или постгранитные интрузии, иные геологические образования. Для многих из них характерно широкое развитие амфибола и биотита, текстурные отношения между которыми порой принимают необычные формы, в связи с чем их изучение только петрографическими методами не позволяет сделать корректные заключения об условиях и истории кристаллизации меланократовых пород также, как и их изучение только методами химического микроанализа. Ярким примером является нахождение биотита внутри амфибола в породах основного и среднего состава, а иногда и более кислых разностей при этом магнезиальность такого биотита обычно выше амфибола, из чего могут быть сделаны неверные выводы о ранней кристаллизации биотита. Чтобы не допустить неверной интерпретации последовательности кристаллизации фаз, необходимо учитывать, как структурные взаимоотношения, так и данные химического состава минералов. Особенно аккуратно надо подходить к изучению состава, поскольку он, особенно состав амфибола, чутко реагирует на нарушение термодинамического равновесия между фазой и остаточным расплавом или флюидом; постоянно адаптируется к понижению температуры, повышению активности H_2O, fO_2. В этой связи, выявление нарушений физико-химического равновесия, реакционных взаимоотношений между амфиболом и биотитом позволит более точно проследить историю кристаллизации пород и внести коррективы в термобарометрические расчёты при реконструкции условий размещения плутонов в земной коре.

Взаимоотношения биотита с амфиболом рассматриваются нами на примере ряда меланократовых пород, ассоциированных с гранитоидными плутонами повышенной основности Среднего и Южного Урала: Верхисетский, Шарташский, Большеседельниковский, Шабровский, Челябинский, Сыростанский. Их геологическое строение подробно рассмотрено в работах [Орогенный…, 1994; Ферштатер, 2013; Зинькова, 1997; Каллистов, 2011; Прибавкин, 2000; Шагалов, 2002 и др.]. Здесь мы лишь напомним, что эти массивы формировались в карбоне – ранней перми в связи с завершением надсубдукционного водного магматизма на континентальной окраине [Пучков, 2010]. Они представляют собой мантийно-коровые образования, полученные кристаллизацией богатых водой магм, генерируемых плавлением пород нижней коры под воздействием флюидного потока и мантийных магм над зоной субдукции [Ферштатер, 2013]. Эти массивы широко развиты в составе Восточно-Уральского поднятия, где образуют крупные ареалы (Верхисетский, Челябинский), а также запечатывают зону Главного Глубинного разлома (Сыростанский массив). Они сложены пёстрым набором пород, среди которых преобладают тоналиты, гранодиориты, граниты.

Меланократовые породы этих массивов представлены горнблендитами, габбродиоритами, кварцевыми диоритами, принадлежащими калиевым, калиево-натриевым известково-щелочным сериям нормальной щелочности, образующим обособленные от вмещающих гранитоидов тела. Важнейшей особенностью этих пород является высокий индекс фемичности (Fem=30-60, сумма CIPW нормативных фемических и рудных минералов) и магнезиальности (Mg# =0.4-0.8). В их минеральном составе преобладает амфибол, кислый или средний плагиоклаз. Такие породы в Шабровском, Большеседельниковском,

Сыростанском, Челябинском массивах образуют тела изометричной или дайкообразной формы размером от нескольких до сотен метров в поперечнике. Они не имеют зон закалки с вмещающими гранитоидами, но обладают таковыми на контакте с породами рамы. Иногда проявляют ясные признаки синплутонических интрузий. В Шарташском массиве эти породы встречаются в виде небольших ксенолитов размером в первые сантиметры без выраженных изменений под воздействием гранитоидов. Они вскрыты в корневых зонах плутонов (Верхисетский, Сыростанский) и в их апикальных частях (Верхисетский, Шарташский).

Рассматриваемые породы обладают полнокристаллической, мелко- или среднезернистой структурой с элементами порфировой и пойкилитовой структур. Они сложены идиоморфным или близким к таковому амфиболом, погруженным в базис салических минералов, в котором преобладает плагиоклаз. Биотит образует сростки с амфиболом или включения в последнем, в качестве самостоятельных выделений редок. Плагиоклаз даже в самых меланократовых породах, таких как горнблендиты, представлен андезином или олигоклазом. Он образует или небольшие гипидиоморфные зёрна, или крупные пойкилокристы. Калиевый полевой шпат и кварц присутствуют в небольшом количестве, имеют резко подчиненное положение, занимая интерстиции между кристаллами плагиоклаза. Акцессорными минералами пород являются апатит, титанит, циркон, ортит, сульфиды Fe, Cu, Ni, ильменит, хромит, магнетит.

В меланократовых породах амфибол образует разновеликие короткопризматические кристаллы, содержащие единичные или многочисленные лейсты биотита, отношения между которыми демонстрирует рисунок 1. В первом случае биотит размещается внутри амфибола, при этом он, как правило, не контактирует с минералами окружения (рис. 1а, б). Соотношения объёмов минералов сдвинуто в пользу амфибола, но может достигать паритета. Во-втором случае биотит контактирует с окружением амфибола и может преобладать над последним, образуя псевдоморфозы.

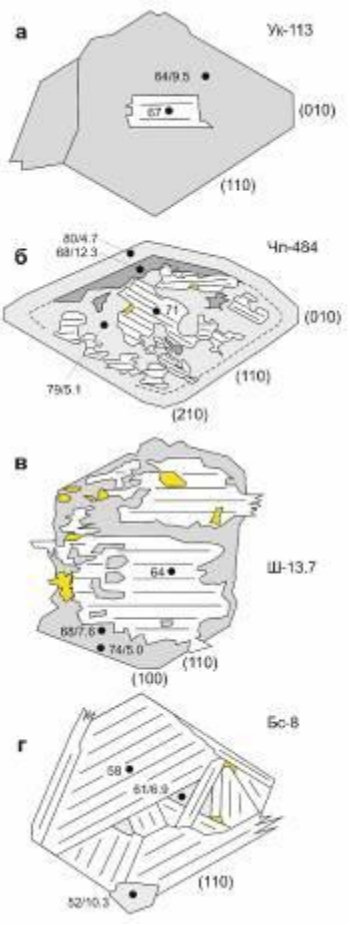


Рис. 1. Взаимоотношения биотита с амфиболом.
На рисунках показаны базальные сечения амфибола, содержание глинозёма в которых выражено градацией серого (глинозёмистый амфибол – тёмно-серый, низкоглинозёмистый – светло-серый). Биотит показан белым цветом с штриховыми линиями, подчёркивающими направление спайности. Жёлтым отмечены включения титанита. В числителе указано значение магнезиальности минерала в точке, в знаменателе содержание алюминия.

Исследование ориентировок кристаллов биотита в амфиболе выявило несколько повторяющихся с высокой вероятностью случаев кристаллографически закономерных (компетентных) отношений между этими минералами. Оказалось, наиболее распространенным является случай, когда оси *b* биотита и амфибола совпадают, а ось *a* биотита совпадает (с расхождением в 2-5° в соответствии с моноклиной сингонией того и другого минерала) с осью *c* амфибола, т.е. имеем случай, когда базальная плоскость (001) биотита параллельна (100) амфибола (рис. 2а). Отмечаемые расхождение от параллельности на угол до 25° могут быть объяснены поворотом биотита на 180° вокруг оси *c*.

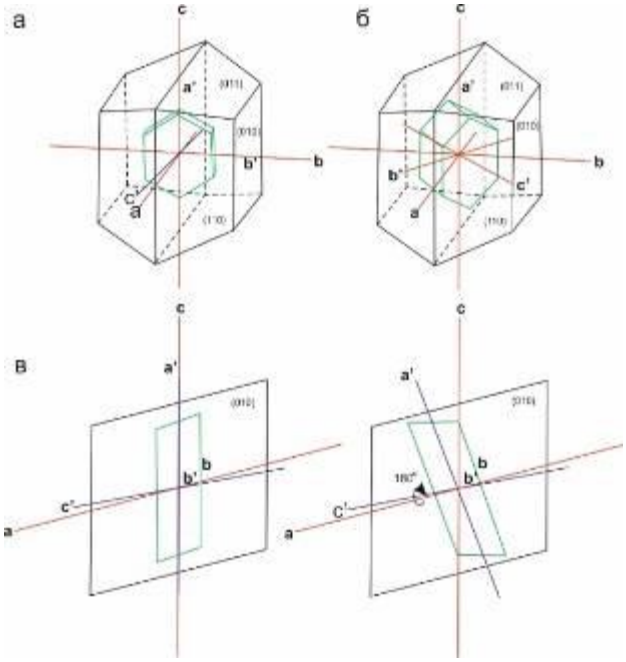


Рис. 2. Ориентация кристаллов биотита в амфиболе.
а – плоскость (001) биотита параллельна (100) амфибола. б – плоскость (001) биотита параллельна (110) амфибола. в – пример вращения биотита на 180° вокруг оси [001] и его проекция на плоскость (010) амфибола.

Второй по распространенности случай взаимоотношений биотита и амфибола отличается лишь тем, что ось *c* биотита повернута так, что (001) биотита ориентирована параллельно (110) амфибола, т.е. лейсты биотита ориентированы вдоль плоскостей спайности амфибола (рис. 2б). Однако, как и в первом случае, поворот биотита на 180° относительно оси *c* приводит к отклонению от плоскости (110), что также неоднократно наблюдалось нами.

Описанные взаимоотношения амфибола с биотитом доминируют над остальными (см. табл. 1). Очевидно, это обусловлено структурными особенностями минералов. Согласно ранее проведённым исследованиям [Brimhall et al., 1985] методом просвечивающей электронной микроскопии, биотитизация амфибола является результатом диффузии ионов в структуре амфибола вдоль туннелей параллельных оси *c*. При этом скорость диффузии максимальна вдоль плоскостей (100) и (110) роговой обманки. Медленнее диффузия идет вдоль плоскостей (010) не содержащих крупных туннелей и, следовательно, в этом направлении развитие биотита идёт медленнее.

К распространенным взаимоотношениям, вошедшим в статистику в числе прочих, может быть отнесён случай параллельности базопинакоида биотита плоскостям (001), (011) амфибола. Такие взаимоотношения трудно интерпретировать с т.з. структуры минералов, поскольку пакеты кремнекислородных тетраэдров биотита оказываются перпендикулярны цепям амфибола. Объяснением таких взаимоотношений является развитие биотита по трещинам отдельности в амфиболе [Brimhall et al., 1985; Ferrow, Baginski, 1998]. Доказательством этого является наличие вокруг такого биотита актинолит-тремолитовых кайм, не отмечаемых в случаях компетентных взаимоотношений биотита с амфиболом. Эти каймы указывают на максимальный обмен компонентов амфибола с флюидом, который возможен лишь в случае длительной фильтрации растворов через кристалл, т.е. по трещинам.

Таблица 1. Процентное соотношение закономерных прорастаний биотита в амфиболе

Образец	$Bt_{(001)} \parallel Amp_{(100)}$	$Bt_{(001)} \parallel Amp_{(110)}$	$Bt_{(001)} \parallel Amp_{(010)}$	Другие
Пс-9	22	23	0	65
Ук-117	32	24	5	39
Чл-484	25	20	13	52
Сырб-49	39	23	4	34
Ук-119	68	12	2	18
Бс-8	42	20	16	22
Бс-13	65	4	7	24
13.7	50	20	3	27

Несмотря на выявленные закономерности развития биотита по амфиболу, существует возможность спутать их с равновесной кристаллизацией обоих минералов, например, эпитаксическими срастаниями биотита с амфиболом. В этом случае способствовать решению может исследование состава минералов.

Следуя набору рекомендаций Международной минералогической ассоциации, опубликованной в работе [Hawthorne et al., 2012], составы амфибола меланократовых пород отвечают паргаситу, магнезиальной роговой обманке, актинолиту (рис. 3). Ранний амфибол характеризуется повышенным содержанием Ti, Al, щелочей, умеренной или высокой магнезиальностью (0.50-0.75), развивающийся по нему поздний амфибол обладает низкими значениями Ti, Al, щелочей, высокой магнезиальностью (0.60-0.86). Между ранним и поздним амфиболом существует непрерывный ряд составов вследствие чего, граница между этими амфиболами может быть проведена условно на уровне 5-6 мас % Al_2O_3, а в некоторых случаях 7%, поскольку при этом значении отмечается резкое изменение в содержании титана – элемента, вхождение которого в структуру минерала контролируется температурой. Этой границе соответствует и небольшой разрыв составов в области роговой обманки, близкой паргаситу (см. рис. 3). В целом же эти данные показывают, что амфибол плутонических пород постоянно меняет свой состав, уравновешиваясь с остаточными жидкостями до тех пор, пока не будет исчерпана возможность его кристаллизации.

Этот процесс хорошо прослеживается наблюдениями под микроскопом и подкрепляется данными точечного химического анализа с расчётом температур, что можно видеть на рис. 4а. Раннемагматическая стадия кристаллизации амфибола отвечала 750-850ºС, при

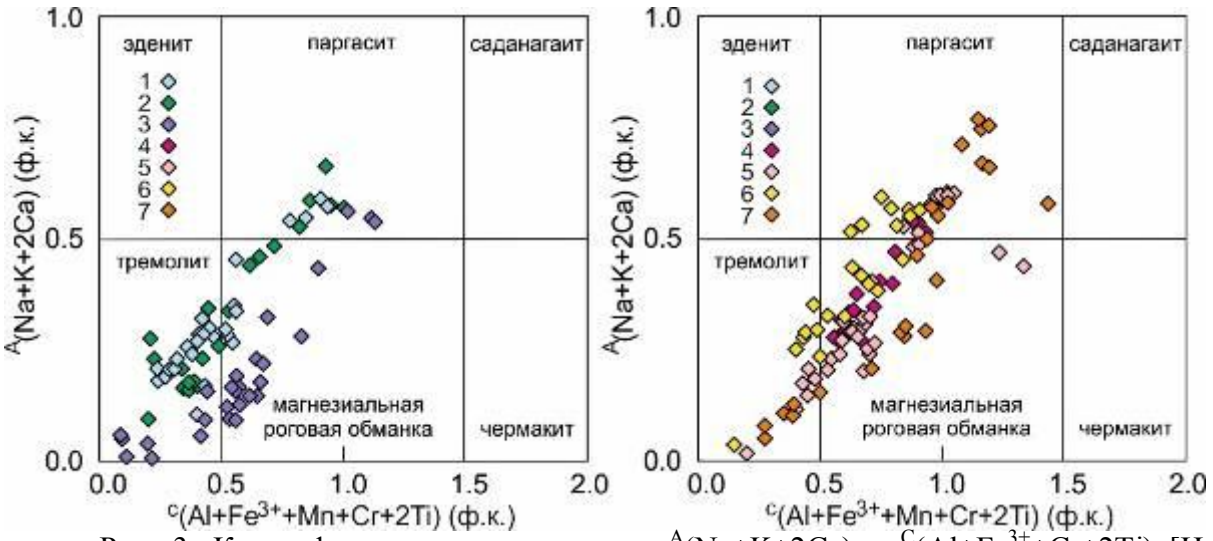


Рис. 3. Классификационная диаграмма ^{A}(Na+K+2Ca) – ^{C}(Al+Fe^{3+}+Cr+2Ti) [Hawthorne et al., 2012]. Условные обозначения: 1 – Верхисетский, 2 – Шабровский, 3 – Челябинский массивы, 4 – Шабровский, 5 – Большеседельниковский, 6 – Шарташский, 7 – Сыростанский массивы.

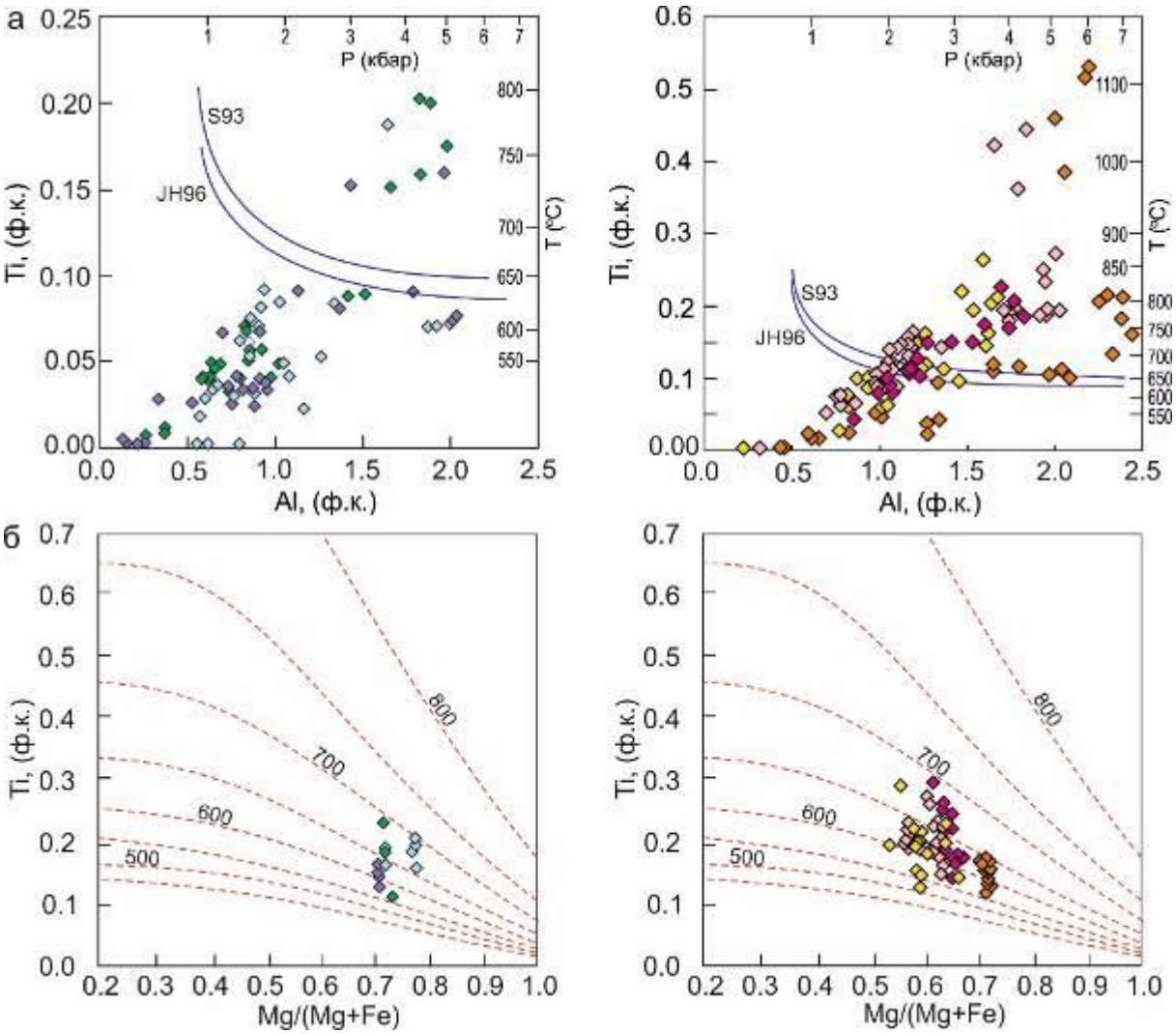


Рис. 4. Термобарометрия амфибола и биотита.

а – Диаграмма Ti-Al для амфиболов с градуировкой температур и давлений [Mutch et al., 2016; Féménias et al., 2006]. Кривые соответствуют H_2O-насыщенным солидусам системы Ab–Or–Qtz–H_2O–CO_2 [JH96: Johannes and Holtz, 1996] и биотитсодержащего тоналита [S93: Schmidt, 1993]. б – Диаграмма Ti-Mg/(Mg+Fe) для биотита с изотермами (ºС) [Henry et al., 2005]. Условные обозначения см. рис. 3.

этом наибольшие значения температуры установлены в зоне закалки диоритов Большеседельниковского массива – 950-1050ºС и горнблендите Сыростанского массива – 1000-1100ºС. Давление ($P_{общ.}$) кристаллизации амфибола в большинстве массивах составляло 3-5 кбар, достигая 6-7 кбар лишь в горнблендите корневой зоны Сыростанского массива. Эти данные указывают на условия начала кристаллизации меланократовых пород в составе гранитоидных плутонов абиссальной фации глубинности.

По мере достижения температур в 700-630ºС, отвечающих позднемагматической стадии кристаллизации (субсолидусным условиям), амфиболы испытали отжиг без значимой потери ими алюминия (рис. 4а), но с выделением части титана и железа в форме рутила, ильменита. Одновременно при температурах гранитного солидуса и более низких температурах (гидротермальная стадия) произошла потеря амфиболом части глинозёма, железа, щелочей, растворение/переотложение титановых фаз в виде титанита. Эти трансформации, по-видимому, можно связать с медленным остыванием плутонов на уровне размещения в коре, отвечающих условиям $P_{общ.}=P_{H2O}$ = 2-3 кбар, до 3-5 кбар в Сыростанском массиве, что, в частности, совпадает с данными по образованию контактовых роговиков, реакционных амфиболовых кайм [Готтман, Пушкарев, 1997; Козлов и др., 2008].

Как и амфибол, биотит характеризуется высокой магнезиальностью 0.55-0.78. В ряде пород Шабровского и Челябинского массивов, мы видим бронирование биотита амфиболовой каймой, что предполагает его раннюю (до образования субсолидусной генерации амфибола) кристаллизацию. Однако, расчёт температуры с использованием титанового геотермометра [Henry et al., 2005], указывает на кристаллизацию биотита вблизи гранитного солидуса при 700ºС и ниже (рис. 4б) и может служить аргументом в пользу замещения им ядер раннего амфибола, находясь в равновесии с поздним субсолидусным амфиболом, кристаллизуясь из остаточного водного расплава. Появление биотита на постмагматической стадии можно наблюдать в горнблендитах Сыростанского массива, в которых биотит развивается по амфиболу, содержащему экссолюционные включения рутила, т.е. амфиболу, прошедшему стадию отжига. При этом температура образования биотита 550-650ºС, прямо указывает на гидротермальное преобразование пород в условиях эпидот-амфиболитовой фации или в связи с калиевым метасоматозом, вызванным влиянием гранитов.

Распределение Mg/Fe между сосуществующими биотитами и амфиболами, выраженное величиной $Kd = (X^{Bt}_{Mg}/X^{Bt}_{Fe})/(X^{Amp}_{Mg}/X^{Amp}_{Fe})$, определяется глубиной становления плутона, содержанием воды в расплавах, характером субсолидусных и постмагматических преобразований пород [Hietanen, 1971; Choudhuri, 1974; Mason, 1985; Speer, 1987; Ague, 1989; Vyhnal et al., 1991; Castro, Stephens, 1992; Ферштатер, Бородина, 1975; Borodina et al., 1999]. Влияние последних факторов приводит к нарушению первичного отношения между фазами, поэтому для расчёта Kd важно использовать максимально глинозёмистый амфибол, а не амфибол, образованный в результате своего перерождения вблизи гранитного солидуса или на постмагматической стадии; хотя последний может резко доминировать над первичным амфиболом или вовсе быть единственным. В этой связи, текстурные и композиционные критерии идентификации новообразованных амфиболов имеют важное значение, например, при PT-расчётах становления гранитоидных плутонов.

Во всех рассмотренных нами меланократовых породах и во всех приведенных на рис. 1 случаях взаимоотношений величина Kd между биотитом и ранним глинозёмистым амфиболом меняется в диапазоне от 1.0 до 1.4 (табл. 2, рис. 5). Это значение свойственно

Таблица 2. Средние значения содержаний общего алюминия (ф.к.) в структуре амфибола, мольных долей магния и коэффициента распределения Mg/Fe между биотитом и амфиболом

№ п/п	1	2	3	4	5	6	7	8	9
№ обр.	Пс-7	Пс-9	Ук-117	Чл-484	Сырб-49	Ук-119	Бс-8	Бс-13	Ш-13.7
Al^{Amp1}	1.93(3)	1.64	1.84(5)	1.96(4)	2.09(17)	1.69(6)	1.90(9)	1.79(5)	1.57(9)
Al^{Amp2}	0.93(11)	0.79(10)	0.69(17)	0.69(21)	0.90(12)	1.05(7)	1.12(7)	0.92(16)	0.81(8)
X^{Amp1}_{Mg}	0.75(3)	0.70	0.68(5)	0.68(4)	0.68(17)	0.63(6)	0.50(9)	0.58(5)	0.55(9)
X^{Amp2}_{Mg}	0.83(11)	0.80(10)	0.81(17)	0.79(21)	0.80(12)	0.71(7)	0.63(8)	0.70(16)	0.70(8)
X^{Bt}_{Mg}	0.77(11)	0.72(3)	0.72(6)	0.69(17)	0.72(14)	0.64(6)	0.58(12)	0.63(8)	0.60(10)
Kd_1	1.12	1.10	1.21	1.05	1.21	1.04	1.38	1.23	1.23
Kd_2	0.69	0.64	0.60	0.59	0.64	0.73	0.81	0.73	0.64

Примечание. Amp1 – ранний глинозёмистый амфибол, Amp2 – поздний низкоглинозёмистый амфибол. X_{Mg} – мольная доля магниевого компонента в минерале $X_{Mg} = Mg/(Mg+Fe_{общ.})$. Kd – коэффициент распределения Mg/Fe между биотитом и ранним амфиболом (Kd_1); биотитом и поздним амфиболом (Kd_2).
$Kd = (X^{Bt}Mg/X^{Bt}Fe)/(X^{Amp}Mg/X^{Amp}Fe)$. Значения в скобках – количество анализов. Номера проб: Пс-7 – горнблендит, Пс-9 – диорит (Верхисетский массив); Ук-117 –диорит (Шабровский массив); Чл-484 –диорит (Челябинский массив); Сырб-49 – горнблендит (Сыростанский массив); Ук-119 – диорит (Шабровский массив); Бс-8 – диорит зоны закалки, Бс-13 – диорит (Большеседельниковский массив); Ш-13.7 –кварцевый диорит (Шарташский массив).

равновесным парагенезисам плутонических пород абиссальной фации глубинности или неравновесным парагенезисам пород мезоабиссальной фации, в которых биотит развивается по амфиболу. В нашем случае эти минералы не находятся в равновесии на что указывают структуры прорастания амфибола биотитом и значимые различия в температурах кристаллизации минералов. Эта неравновесность скорее связана с основным составом пород умеренной щелочности, нежели глубиной кристаллизации, поскольку образование биотита в этих породах возможно лишь из остаточного расплава богатого водой и калием, взаимодействующего с амфиболом по типу перитектической реакции, приводя к образованию биотита, кислого плагиоклаза, кварца.

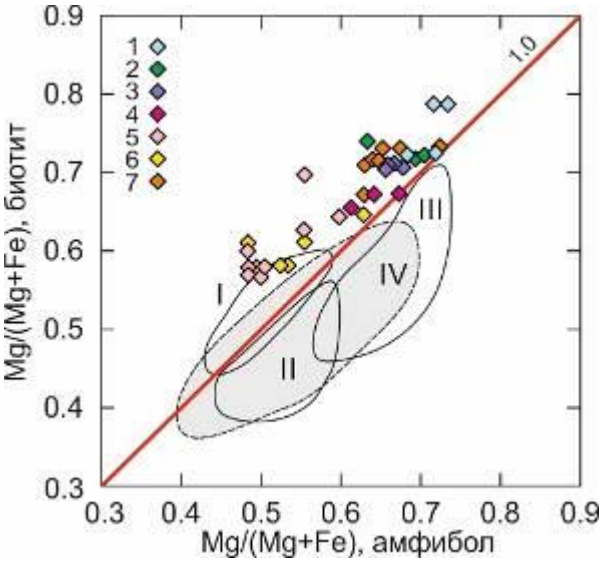


Рис. 5. Диаграмма соответствия магнезиальностей амфибола и биотита.

I – абиссальные, II – мезоабиссальные, III – гипабиссальные плутоны [Borodina et al., 1999], IV – Калифорнийские батолиты [Ague, 1989]. Условные обозначения см. рис. 3.

На примере меланократовых высокомагнезиальных пород из ряда гранитоидных массивов Урала установлено, что наличие биотита внутри амфибола не является признаком его ранней кристаллизации, а является результатом замещения амфибола биотитом. Последнее можно надёжно диагностировать при условии учёта структурного и химического факторов. Первый фактор предполагает, ускоренную диффузию ионов вдоль «тунелей» в структуре амфибола, вытянутых по оси *c* и представляющих пути для переноса катионов из сосуществующей жидкости [Brimhall et al., 1985; Ferrow, Baginski, 1998]. Его выражением является наблюдаемая параллельность плоскостей (001) биотита к (100), (110) амфибола. Помимо указанных отношений, нами выявлен и ряд новых, обоснование которых требует дополнительных исследований. Второй фактор, основан на распределении Mg/Fe между минералами, сформулированный в работах [Hietanen, 1971; Kanisawa, 1972; Mason, 1985; Speer, 1987; Ферштатер, Бородина, 1975]. Согласно ему, величина магнезиальности биотита меньше, чем у равновесного с ним амфибола в магнезиальных породах малоглубинных плутонов и, наоборот, в породах, кристаллизующихся на значительной глубине (рис. 5). В этой связи критерий повышенной магнезиальности биотита относительно амфибола может быть использован для идентификации структур замещения в малоглубинных батолитах умеренной щелочности. В глубинных плутонических сериях нормальной щелочности, развивающихся в условиях окисления, ранняя кристаллизующаяся роговая обманка будет заменена при охлаждении биотитом и титанитом или биотитом и эпидотом [Naney, 1983; Huang, Wyllie, 1986; Dall'Agnol et al., 1999 Oliveira et al., 2010], при этом магнезиальность биотита как правило выше магнезиальности амфибола, в связи с чем величина Kd также может служить критерием замещения. Тем не менее, использование распределения Mg/Fe между биотитом и амфиболом сталкивается с трудностями в силу множества причин, меняющих это отношение. К таким причинам могут быть отнесены давление, содержание в расплаве H_2O, Si, K, Fe, изменение состава фаз при реакции с остаточным расплавом или флюидом.

Выявленные случаи отношений между минералами могут характеризовать различные этапы эволюции меланократовых пород. Например, в ряде образцов из Шабровского и Челябинского массивов мы видим, что биотит тяготеет к центру кристаллов амфибола и никогда (за редким исключением) не контактирует с окружающими полевыми шпатами, кварцем. Изучение изображений таких кристаллов в BSE демонстрирует наличие каймы умеренноглинозёмистого амфибола поздней генерации, блокирующей замещённые биотитом ядра (рис. 1б). Это позволяет высказать предположение о регенерации кристаллов амфибола после их частичного замещения, что произошло до образования плагиоклаза. Такие особые взаимоотношения минералов могут быть описаны реакцией: *Amp + L(Kfs rich)* ↔ *Bt + L(Pl rich)* (*), смещение которой в сторону биотита приводит к замещению амфибола, а смещение в обратную сторону к образованию его новой генерации. С другой стороны, расположенность биотита во внутренних частях кристаллов амфибола может быть объяснена необходимостью достаточного количества алюминия в исходном амфиболе (обычно это ядра кристаллов) для занятия им октаэдрических и тетраэдрических позиций в биотите и, следовательно, наследоваться от исходной двухцепочечной структуры. Иной пример демонстрируют образцы из Большеседельниковского, Шарташского, Шабровского массивов. В них биотит образует лейсты, выходящие за контуры зёрен амфибола, и имеющие границы с неизмененными полевыми шпатами, кварцем, указывающие на их совместный рост (рис. 1в, г), сам амфибол частично или полностью замещается биотитом. При этом в некоторых случаях мы не отмечаем ярко выраженного различия в составе амфибола центра и края кристаллов. Такой характер отношений может быть описан реакцией остаточного расплава с амфиболом: *Amp + L(Kfs rich)* → *Bt + Pl + L(Qtz rich) + H_2O* (*). Наконец, случай замещения биотитом амфибола, наблюдаемый нами во вмещающих гранодиоритах, можно описать реакцией: *Amp + L(Kfs rich) + Pl + Mt* → *Bt + Ep +Qtz + H_2O* (*).

Проведенное исследование показало, что широкое развитие биотита обусловлено позднемагматическим и реже постмагматическим преобразованием пород в условиях мезоабиссальной и абиссальной фации глубинности. Источником воды и калия являлся остаточный расплав, полученный после удаления большей части кумулусного амфибола. В ряде случаев, в качестве дополнительного источника воды нельзя исключать и вмещающие гранитоиды. Предложенные реакции замещения амфибола биотитом имеют важное значение, поскольку указывают на первично амфиболовый состав высокомагнезиальных меланократовых пород с одной стороны, а с другой стороны указывают на возможную смену амфиболовых парагенезисов биотитовыми и наоборот, столь характерную для магматических пород, особенно пород лампрофирового семейства, включая их плутонические аналоги, мигматиты.

Работа выполнена в рамках проекта УрО РАН, номер гос. рег. 0393-2018-0027.

Литература

1. Готтман И.А., Пушкарев Е.В. Реакционные амфиболовые каймы вокруг ксенолитов клинопироксенитов: генетические следствия, основанные на изучении состава амфибола // Ежегодник-1996. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 1997. С. 98–101.

2. Зинькова Е.А. Геохимия, история формирования и петрогенезис Верхисетского гранитоидного батолита, Средний Урал / Диссертация ... кандидата геолого-минералогических наук: 04.00.08. Екатеринбург, 1997. 182 с.

3. Каллистов Г.А. Петрология гранитоидов Челябинского массива / Диссертация ... кандидата геолого-минералогических наук: 25.00.04. Екатеринбург, 2011. 188 с.

4. Козлов П.С., Лиханов И.И., Петров Г.А. Полиметаморфизм ксенолитов высоко

*Условные обозначения: Amp – амфибол, Bt – биотит, Pl – плагиоклаз, Kfs – калиевый полевой шпат, Qtz – кварц, Ep – эпидот, Mt – магнетит, L – расплав.

глиноземистых пород Верхисетского массива гранитоидов на Среднем Урале // Литосфера. 2008. № 5. С. 84–98.

5. Орогенный гранитоидный магматизм Урала. / Г.Б. Ферштатер, Н.С. Бородина, М.С. Рапопорт и др. Миасс, 1994. 247 с.

6. Прибавкин С.В. Петрология основных пород в гранитоидах Шабровского и Шарташского массивов / Диссертация ... кандидата геолого-минералогических наук: 04.00.08. Екатеринбург, 2000. 244 с.

7. Пучков В.Н. Геология Урала и Приуралья (актуальные вопросы стратиграфии, тектоники, геодинамики и металлогении). Уфа: ДизайнПолиграфСервис, 2010. 280 с.

8. Ферштатер Г.Б. Палеозойский интрузивный магматизм Среднего и Южного Урала. Екатеринбург: РИО УрО РАН, 2013. 368 с.

9. Ферштатер Г.Б., Бородина Н.С. Петрология магматических гранитоидов (на примере Урала). М. Наука, 1975. 288 с.

10. Шагалов Е.С. Петрология и геохимия пород Сыростанско-Тургоякской группы гранитоидных массивов: Южный Урал / Диссертация ... кандидата геолого-минералогических наук: 25.00.04. Екатеринбург, 2002. 188 с.

11. Ague J.J. The distribution of Fe and Mg between and amphibole in granitic rocks: Effects of temperature, pressure and amphibole composition biotite // Geochem. J. 1989. Vol. 23. P. 279–293.

12. Borodina N.S., Fershtater G.B., Votyakov S.L. The oxidation ratio of iron in coexisting biotite and hornblende from granitic and metamorphic rocks: the role of P, T and $f(O_2)$ // Canad. Mineral. 1999. Vol. 37. P. 1423–1429.

13. Brimhall G.H., Agee C., Stoffregen R. The hydrothermal conversion of hornblende to biotite // Canad. Mineral. 1985. Vol. 23. P. 369–379.

14. Castro A., Stephens W.E. Amphibole-rich polycrystalline clots in calc-alkaline granitic rocks and their enclaves // Canad. Mineral. 1992. Vol. 30. P. 1093–1112.

15. Choudhuri A. Distribution of Fe and Mg in actinolite, hornblende and biotite in some precambrian metagreywackes from Guyana, South America // Contr. Mineral. Petrol. 1974. Vol. 44. P. 45–55.

16. Dall'Agnol R., Scaillet B., Pichavant M. An experimental study of a Lower Proterozoic A-type granite from the eastern Amazonian craton, Brazil // J. Petrol. 1999. Vol. 40. P. 1673–1698.

17. Hawthorne F.C., Oberti R., Harlow G.E., Maresch W.V., Martin R.F., Schumacher J.C., Welch M.D. Nomenclature of the amphibole supergroup // Am. Mineral. 2012. Vol. 97. P. 2031–2048.

18. Féménias O., Mercier J.C.C., Nkono C., Diot H., Berza T., Tatu M., Demaiffe D. Calcic amphibole growth and compositions in calc-alkaline magmas: Evidence from the Motru Dike Swarm (Southern Carpathians, Romania) // Am. Mineral. 2006. Vol. 91. P. 73–81.

19. Ferrow E.A., Baginski B.W. Chloritisation of hornblende and biotite: a HRTEM study // Acta Geologica Polonica. 1998. Vol. 48. № 1. P. 107–113.

20. Henry D.J., Guidotti C.V., Thomson J.A. The Ti-saturation surface for low-to-medium pressure metapelitic biotites: Implications for geothermometry and Ti-substitution mechanisms // Am. Miner. 2005. Vol. 90. № 2-3. P. 316–328.

21. Hietanen A. Distribution of elements in biotite-hornblende pairs and in an orthopyroxene-clinopyroxene pair from zoned plutons, Northern Sierra Nevada, California // Contrib. Mineral. Petrol. 1971. Vol. 30. P. 161–176.

22. Huang W.-L., Wyllie P.J. Phase relationships of gabbro-tonalite-granite-water at 15 kbar with applications to differentiation and anataxis // Am. Mineral. 1986. Vol. 71. P. 301–316.

23. Johannes W., Holtz F., Petrogenesis and experimental petrology of granitic rocks. Springer, 1996. 335 p.

24. Kanisawa S. Coexisting biotites and hornblendes from some granitic rocks in southem Kitakami Mountains, Japan // Japan. Assoc. Mineral. Petrogr. Econ. Geol. 1972. Vol. 10. P. 332–344.

25. Mason G.H. The mineralogy and textures of the Coastal batholith, Peru. In W.S. Pitcher et al., Eds, Magmatism at a plate edge, the Peruvian Andes. Wiley, New York. 1985. P. 156–166.

26. Mutch E., Blundy J., Tattitch B., Cooper F., Brooker R. An experimental study of amphibole stability in low-pressure granitic magmas and a revised Al-in-hornblende geobarometer // Contrib. Mineral. Petrol. 2016. Vol. 171. P. 171–185.

27. Naney M.T. Phase equilibria of rock-forming ferromagnesian silicates in granitic systems // Am. J. Sci. 1983. Vol. 283. P. 993–1033.

28. Oliveira M.A., Dall'Agnol R., Scaillet B. Petrological constraints on crystallization conditions of mesoarchean sanukitoid rocks, Southeastern Amazonian Craton, Brazil // J. Petrol. 2010. Vol. 51. № 10. P. 2121–2148.

29. Schmidt M.W. Phase relations and compositions in tonalite as a function of pressure: an experimental study at 650ºC // Am. J. Sci. 1993. Vol. 293. P. 1011–1060.

30. Speer J.A. Evolution of magmatic AFM The hornblende Libertv Hill // Am. Mineral. 1987. Vol. 72. P. 863–878.

31. Vyhnal C.R., McSween H.Y., Speer J.A. Hornblende chemistry in southern Appalachian granitoids: Implications for aluminum hornblende thermobarometry and magmatic epidote stability // Am. Mineral. 1991. Vol. 76. P. 176–188.

ОСОБЕННОСТИ РОСТА И СТРУКТУРНОЕ СОСТОЯНИЕ ПИРОХЛОРА ИЛЬМЕНО-ВИШНЕВОГОРСКОГО МИАСКИТ-КАРБОНАТИТОВОГО КОМПЛЕКСА

Прибавкин С.В.[1], Недосекова И.Л.[1], Шарыгин В.В.[2], Панкрушина Е.А.[1]
[1]Институт геологии и геохимии им. ак. А.Н. Заварицкого УрО РАН, Екатеринбург
pribavkin@igg.uran.ru
[2]Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск, sharygin@igm.nsc.ru

Минералы группы пирохлора являются типоморфными для пород Ильмено-Вишневогорского миаскит-карбонатитового комплекса (ИВК). Их образование связано с кристаллизацией остаточных порций флюидизированной щелочной или карбонатитовой магмы и связанных с ней пневматолит-гидротермальных систем. В этой связи можно предположить, что химический состав пирохлора, особенности его роста и структурное состояние могут отражать разные этапы эволюции щёлочно-силикатно-карбонатной системы, иметь связь с веществом вмещающих пород (карбонатитами, щелочными сиенитами, пегматитами или фенитами), фиксировать время образования.

В развитии данных об особенностях химического состава пирохлора ИВК, приведенных в первой статье настоящего сборника (Недосекова и др. «Особенности состава и эволюция минералов группы пирохлора…»), мы изучили содержащиеся в нем минеральные включения, которые могут играть важную роль в понимании особенностей роста кристаллов, а также использоваться в поисковых целях. Так, при изучении пирохлора россыпей, набор минералов-узников может служить поисковым критерием, указывающим на его связь с теми или иными геологическими образованиями. Демонстрацией этого служат установленные различия минеральных включений в пирохлоре карбонатитов и пегматитов миаскитовых интрузий, а также карбонатитов фенитового ореола. Так, пирохлор кальцитовых карбонатитов (севиты I, II типа), залегающих среди миаскитов, содержит включения богатого стронцием кальцита, апатита, биотита, хлорита, ильменита, богатого ниобием рутила, циркона, реликты полевых шпатов (альбит, ортоклаз) (рис. 1а, б), т.е. типоморфных минералов кальцитовых карбонатитов, подробно описанных в работе [Левин и др., 1997].

Включения в пирохлоре миаскит-пегматитов во многом аналогичны включениям из пирохлора кальцитовых карбонатитов в миаскитах. Однако, в них встречаются и характерные только для пегматитов минералы, такие как канкринит, вишневит, флюорит. Интересный факт обнаружился при исследовании образца пирохлора (Vish-4), переданного нам из коллекции музея ИГМ СО РАН, г. Новосибирск. Согласно инвентарному номеру этот пирохлор происходит из миаскит-пегматита жилы №5 (гора Каравай, Вишневогорский миаскитовый массив). Однако в нем установлены включения феррорихтерита, срастающегося с кварцем, нехарактерные для щелочного пегматита. Это позволило нам высказать предположение о его происхождении в связи с метасоматитами фенитового ореола, образованными по плагиогнейсам.

Минеральные включения в пирохлоре доломитовых карбонатитов (севитов III), образующих жилы в фенитизированных ультрамафитах, представлены доломитом, магнезиорихтеритом, колумбитом, ильменитом, хромсодержащим магнетитом – минералами, типоморфными для этого типа карбонатитов (рис. 1в) и вмещающих рихтерит-флогопитовых метасоматитов (рис. 1г).

При интерпретации связи пирохлора с теми или иными геологическими образованиями важное значение имеет не только состав, но и форма минеральных включений, наличие индукционных поверхностей совместного роста. Например, в полевошпат-пироксеновых и полевошпат-амфиболовых жилах фенитового обрамления миаскитовых массивов отмечены границы совместного роста пирохлора с амфиболами, пироксенами, полевыми шпатами, имеются признаки свободного роста в полостях. В карбонатитах центральной

щелочной полосы пирохлоры содержат мультифазные включения, в состав которых входят апатит, кальцит, калишпат, хлорит, титангематит и которые могут являться результатом захвата пирохлором богатого CO_2 и H_2O расплава (рис. 1а). В иных случаях есть основания предполагать рост пирохлора в виде метакристаллов.

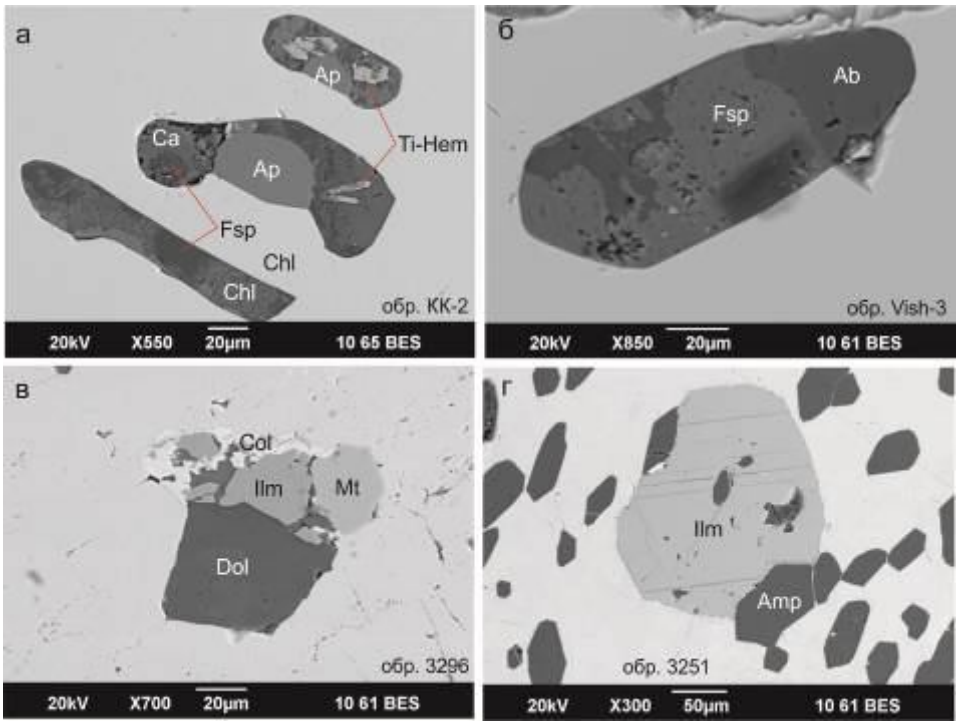


Рис. 1. Минеральные включения в пирохлоре.
Индексы минералов: Ab – альбит, Amp – амфибол, Ap – апатит, Ca – кальцит, Chl – хлорит, Col – колумбит, Dol – доломит, Fsp – калиевый полевой шпат, Ilm – ильменит, Mt - магнетит.

Помимо минеральных включений выявлен ряд уникальных особенностей, среди которых отпечатки растворенных ламелей, образующих структуру распада по (111) в пирохлоре из севитов II Потанинского участка. При этом такой пирохлор в химическом составе не отличается от пирохлора без распада. Другой уникальной особенностью являются пустотелые сферы (пузыри) размерностью менее 10 мкм, фиксируемые как во внутренних, так и во внешних частях кристаллов (рис. 2а, б). При этом количество пузырей может быть настолько велико, что ими полностью покрывается поверхность кристаллов. В отношении происхождения пузырей можно высказать несколько предположений. Например, пузыри, встреченные во внутренних частях кристаллов, могут являться флюидными включениями, которые приобрели сферическую форму под воздействием внутреннего давления флюида после стеклования структуры минерала в результате радиационного повреждения. Однако, это не объясняет наличие отпечатков пузырей на поверхности таких кристаллов. Иная интерпретация заключается в том, что пузыри могли быть каплями солей, несмешивающихся с карбонатным расплавом. В пользу солевой гипотезы отмечаем наличие совместно с пузырями отпечатков растворенных солевых кристаллов игольчатой формы. По-видимому, наличие пузырей отражает особые условия и механизмы образования или изменения пирохлора и, не случайно, такие пирохлоры встречены нами в карбонатитах (севитах I и II) центральной щелочной полосы, но не встречены в карбонатитах миаскитовых массивов.

Вторичным изменениям пирохлоров посвящено множество работ [Lumpkin, Ewing, 1995; Giere et al., 2000; Dumanska-Slowik et al., 2014; Zietlow et al., 2017 и др.]. Обычно они вызваны радиационным распадом урана в результате которого происходит разрушение

кристаллической структуры с образованием стекла. Этот процесс может сопровождаться взаимодействием с водным или иным флюидом, в результате которого из пирохлора выносятся такие компоненты как F, Na, Ca, и привносятся другие – H_2O, Si, Fe, Sr, Ba. Указанные изменения широко проявлены и в наших образцах.

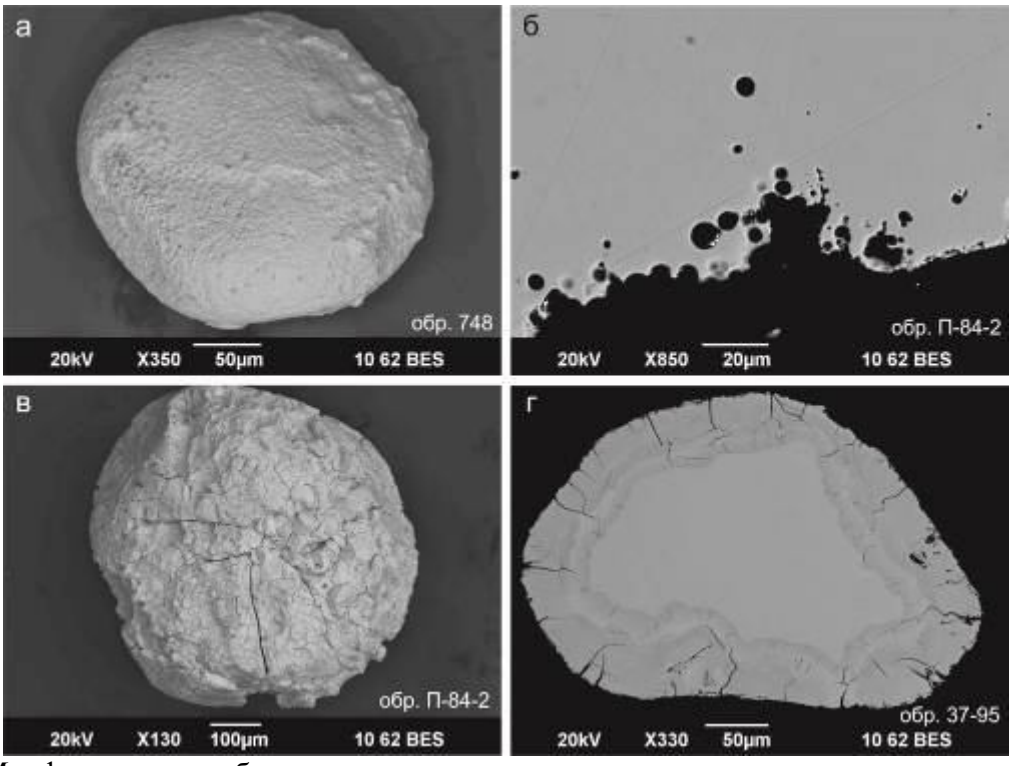


Рис. 2. Морфология и особенности строения кристаллов пирохлора.
а – U-Ta-пирохлор, покрытый отпечатками пузырей, Увильдинское рудопроявление; б – REE-Sr-пирохлор из севитов-II, содержащий в краевой части пузыри, Потанинское месторождение; в – REE-Sr-пирохлор из севитов-II, покрытый гидратированной коркой, Потанинское месторождение; г – внутренне строение U-Ta-пирохлора из севитов I. Гидратация пирохлора с краев, вызывает образование концентрических текстур и сопровождается трещинами разбухания, Потанинское месторождение.

Структурное состояние минерала было исследовано методом КР-спектроскопии на примере кристаллов пирохлора богатых ураном (1% ThO_2, 20 % UO_2 – обр. 748-10-11 и 37-95-2) и бедных им (0.4% ThO_2, 4 % UO_2 – обр. 5-3; 0.5% ThO_2, 0.7% UO_2 –обр. П-84-2-15; 0.7% ThO_2, 0.8 % UO_2 – обр. 136-11). Исследования проводились в ЦКП «Геоаналитик» на приборе LabRam HR 800 Evolution. Использовался лазер 514 и 633 нм. Исследованные пирохлоры, включая высокоурановые, проявляют сильную фотолюминесценцию во всей области съемки, что осложняет интерпретацию спектров, особенно в области гидроксильной и молекулярной воды. В этой связи выделение гидратированных участков кристаллов невозможно. Отметим и то, что ориентация кристаллов пирохлора не оказывает сильного влияния на интенсивность и соотношение линий, что позволяет сравнивать неориентированные образцы.

Пирохлор образца (П-84-2-15) состоит из центральных участков темно-красного, почти черного цвета и красных краевых участков, химический состав которых почти не отличается, за исключением слабо заметного понижения Na, F в красном пирохлоре относительно черного, но резкое отличие наблюдается в спектрах комбинационного рассеивания (рис. 3а). В красном пирохлоре имеется сильное разупорядочение относительно черного, приводящее к доминированию широких линий в области 800 $см^{-1}$, относительно линий в области 600 $см^{-1}$, что может произойти из-за искажения сети BX_6 октаэдров или аморфизации структуры. Также отмечается меньшая интенсивность всего спектра крас-

ного пирохлора. Схожая форма спектра присуща другому образцу низкоуранового пирохлора (136-11), но наиболее ярко разупорядочение проявлено в U-пирохлоре (748-10), который, по-видимому, обладает наибольшей из изученных образцов степенью метамиктности (рис. 3б). В то же время, в пирохлоре обр. 37-95-2, доминируют линии в области 600 $см^{-1}$, вероятно указывающие на более упорядоченную структуру минерала несмотря на очень высокое содержание актиноидов.

Дальнейшее изменение пирохлора ведет к значительной потере катионов (Na, Ca) в позиции A и потери F в позиции Y, вхождению в структуру воды, фиксируемое недостатком сумм в анализах, достигающих 20%. Это отражается в исчезновении слабой полосы около 250 $см^{-1}$, связанной с A-Y связью. При этом линии в области 630-650, 790-800 $см^{-1}$ связанные с сетями BX_6 октаэдров, очень широкие (рис. 3б).

Явление гидратации пирохлора может быть связано как с гидротермальными процессами, так и выветриванием. Например, в работе [Gieré et al., 2000] показано, что гидротермальное изменение пирохлора происходит при относительно высоких температурах (на поздних магматических этапах и последующем охлаждении) и, вероятно, предшествует метамиктизации, тогда как процесс выветривания обычно происходит после метамиктизации.

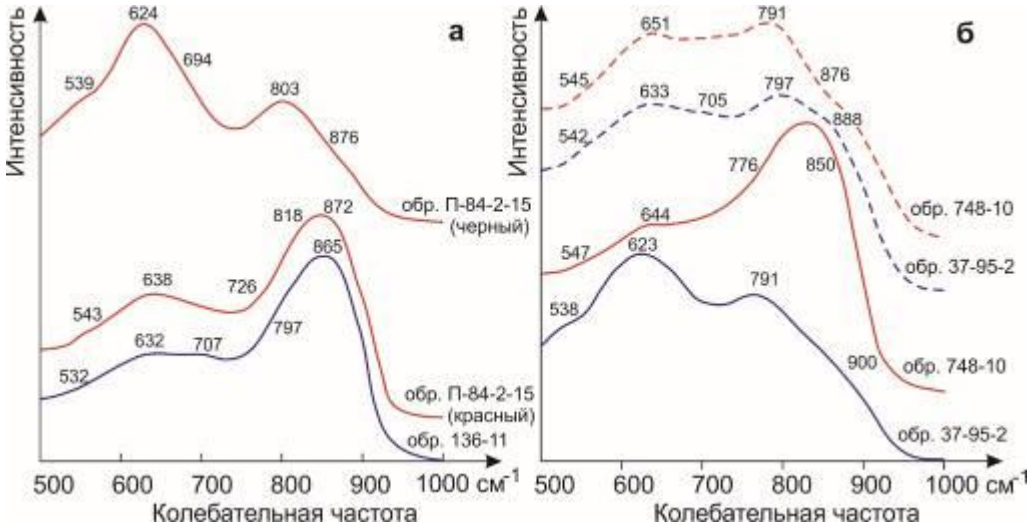


Рис. 3. Рамановские спектры пирохлора.
Пунктирной линией показаны гидратированные пирохлоры, сплошной – негидратированные пирохлоры с разной степенью метамиктности

Изменение пирохлора сопровождается увеличением объема, выраженным в появлении микротрещин в зонах или каналах проникновения флюида (рис. 2б, в). Одной из особенностей гидратированных пирохлоров является их высокие адсорбционные свойства. Например, нами замечено, что такие пирохлоры легко поглощают тяжелые металлы. В частности, после выделения пирохлора в растворе Клеричи (HCOOTl), гидратированные участки могут содержать до 13% Tl_2O_3, или до 17% SO_2, как в ряде кристаллов с Потанинского участка.

Дальнейшее изменение гидратированного пирохлора приводит к появлению новообразованных минеральных фаз, слагающих сферолиты и глиноподобные массы (рис. 3). Их состав стремится к отношению атомов в позиции A (Ca+Sr+Ba+Na+K) к атомам в позиции B (Nb+Ti+Ta) как ¼, что наиболее близко хошелагаиту – $(Ca,Na,Sr)Nb_4O_{11}*8(H_2O)$, ранее описанному И.В. Пековым [Пеков, 2001] в щелочных пегматитах горы Каравай (Вишневогорский массив).

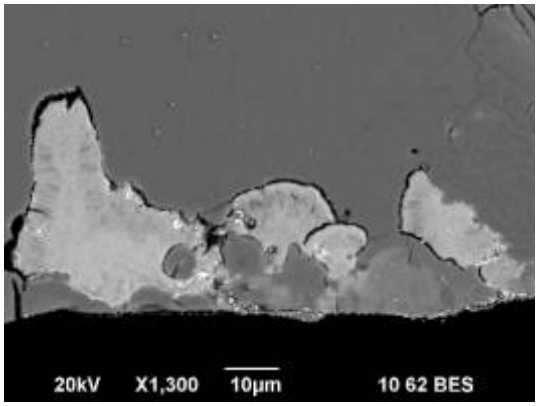


Рис. 3. Развитие сферолитов хошелагаита(?) по гидратированным участкам пирохлора. Потанинский участок, севит II, обр. 136.

Проведенное исследование пирохлоров показало возможность идентификации генетических типов рудообразующих систем по форме, набору, составу минеральных включений. Исследование вторичных процессов радиационного разупорядочения, гидратации пирохлора наметило направления дальнейших исследований в области датирования и использования пирохлоровых стекол для поглощения токсичных металлов и их соединений.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 17–05–00154.

Литература

1. Левин В.Я., Роненсон Б.М., Самков В.С и др. Щелочно-карбонатитовые комплексы Урала. Екатеринбург: Уралгеолком, 1997. 272 с.

2. Пеков И.В. Хошелагаит из Вишневых гор - первая находка на Урале. // Уральский геологический журнал, 2001, № 4(22). С. 109-110.

3. Dumańska-Słowik M., Pieczka A., Tempesta G., Olejniczak Z., Heflik W. “Silicified” pyrochlore from nepheline syenite (mariupolite) of the Mariupol Massif, SE Ukraine: A new insight into the role of silicon in the pyrochlore structure // American Mineralogist, 2014. Vol. 99. P. 2008-2017.

4. Geisler T., Berndt J., Meyer H.-W., Pollok K., Putnis A. Low-temperature aqueous alteration of crystalline pyrochlore: correspondence between nature and experiment // Mineralogical Magazine, 2004, Vol. 68(6), P. 905-922.

5. Gieré R., Swope R.J., Buck E.C., Guggenheim R., Mathys D., and Reusser E. Growth and alteration of uranium-rich microlite. / In: Smith R.W., and Shoesmith D.W. (eds): Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXIII. Materials Research Society, Symposium Proceedings, 2000. Vol. 608. P. 519-524.

6. Lumpkin G.R., Ewing R.C. Geochemical alteration of pyrochlore group minerals: Pyrochlore subgroup // American Mineralogist, 1995. Vol. 80. P. 732-743.

7. Zietlow P., Beirau T., Mihailova B., Groat L.A., Chudy T., Shelyug A., Bismayer U. Thermal annealing of natural, radiation-damaged pyrochlore. Zeitschrift fur Kristallographie - Crystalline Materials, 2017. Vol. 232. № 1-3. P. 25-38.

УНИКАЛЬНЫЕ ГИДРОТЕРМАЛЬНО-МЕТАСОМАТИЧЕСКИЕ ОБРАЗОВАНИЯ КОСЬВИНСКОГО КАМНЯ – ПРОДУКТЫ ВОСТАНОВЛЕНИЯ АНГИДРИТА МЕТАНОМ

Прибавкин С.В., Панкрушина Е.А., Михеева А.В., Готтман И.А.
Институт геологии и геохимии им. ак. А.Н. Заварицкого УрО РАН, Екатеринбург
pribavkin@igg.uran.ru

Процесс абиогенной термохимической сульфатредукции (ТСР) ангидрита лёгкими углеводородами наблюдается во многих нефтегазоносных полях мира [Амурский и др., 1977, 1980; Анисимов, 1978; Иванников, 2011; Соловьёв и др., 2016; Heydari and Moore, 1989; Worden et al., 1995; Worden and Smalley, 1996; Machel, 2001; Cai et al., 2004; Hao et al., 2008 и многие другие]. Он протекает на глубинах 4000-7000 м при температурах от 116°С и до максимальных температур погребения >220°С, сопровождаясь осаждением карбоната и выделением больших объемов H_2S, влияющих на качество углеводородного сырья. Детальное исследование процессов минералообразования при ТСР выполнено [Scholle et al., 1992], согласно которому кальцитизация сульфатов может быть многостадийным процессом, начинающимся с гидратации ангидрита или гипса, далее их растворении (этот процесс может сопровождаться образованием коллапсовых брекчий), а заканчивающимся осаждением кальцита часто совместно с самородной серой, целестином, баритом, ангидритом, кварцем, сульфидами железа в свободных пространствах и порах, возникающих после выщелачивания сульфатов. Дополнительным признаком ТСР ангидрита углеводородами служит лёгкий изотопный состав $\delta^{13}C$ кальцита, маркируемый величинами от максимума, соответствующего морской воде вмещающих пород до значений исходных углеводородных газов [Worden et al., 1996; Horita, Berndt, 1999 и др.]. Таким образом, процесс ТСР может быть надёжно диагностирован, исходя из минеральных ассоциаций, состава включений минералообразующей среды (лёгкие углеводороды) и изотопного состава углерода.

На примере образцов керна, любезно предоставленных О.К. Ивановым, мы используем явление сульфатредукции для интерпретации уникальных гидротермально-метасоматических образований, ранее описываемых как карбонатиты Косьвинского камня [Иванов и др., 2009].

Кытлымский массив – это типичный представитель дунит-клинопироксенит-габбровых массивов Урала-Аляскинского типа, образующих Платиноносный пояс Урала. В его составе выделяется несколько структурных блоков, одним из которых является косьвинская структура с центром в районе Косьвинского Камня. По данным многолетних работ [Ефимов, Ефимова, 1967; Иванов, 1997], данная структура имеет треугольную форму размером 11х11.5 км, состоящую из двух дунитовых ядер, окруженных меланогоаббро-клинопироксенитовой оболочкой, и залегающую среди основных вулканитов $O\text{-}S_2$ Тагильской зоны. Слагающие её дуниты, а иногда и клинопироксениты, секутся редкими дайками плагиогранитов и их десилицированными разностями – плагиоклазитами. Одна из таких даек детально рассмотрена в работе [Иванов и др., 2009]. Она имеет асимметрично-зональное строение и сложена по периферии средне- и крупнозернистыми плагиоклазитами, переходящими в осевой части в плагиоклазит-пегматиты. В её центре установлены скопления ангидрита и гипса, а в висячем боку кальцитовые гидротермально-метасоматические образования, видимой мощностью до 15 метров. С последними связан широкий, достигающий 30 м, ореол сульфидизации вмещающих пород.

Кальцитовые гидротермально-метасоматические образования по керну скважин (глубина около 500 м) представлены брекчиеподобными породами и коллапсовыми брекчиями. В них встречаются, а местами и доминируют сульфидизированные обломки плагиоклазита, частично или полностью замещенные пренитом, цеолитами, а также обломки ангидрита, замещённые кальцитом. Заполняющий материал брекчий имеет светлую окра-

ску и состоит из находящихся в разных количественных отношениях пренита и кальцита. Последний часто выполняет остаточные полости и имеет вид крупнокристаллического друзового агрегата.

Ранее в серии работ [Силаев и др., 2013 и ссылки в ней] детально рассмотрен минеральный состав этих уникальных образований. Новые данные лишь уточняют последовательность выделения минералов, согласно которым формированию главной стадии гидротермального минералообразования предшествовало активное разъедание и замещение породообразующих минералов плагиоклазитов, главным образом ангидрита, с формированием полостей и брекчий обрушения. Этот процесс завершился сульфидизацией вмещающих пород. Последующее за этим массовое образование пренита и кальцита маркирует главную стадию гидротермального минералообразования, на которой отложение пренита и других кальциевых алюмосиликатов (пумпеллиита, кальциевых гранатов) несколько опережало отложение кальцита, вследствие чего формировались друзы прекрасно оформленных кристаллов пренита с нарастающим на них пумпеллиитом (рис. 1). Остаточные полости между алюмосиликатами были выполнены кальцитом, с которым ассоциируют редкие выделения стронцианита, барита, ангидрита. Завершение минералообразования маркируется выделениями пектолита, цеолитов в основном вдоль сколовых трещин. Химические составы описанных минералов приведены в таблице.

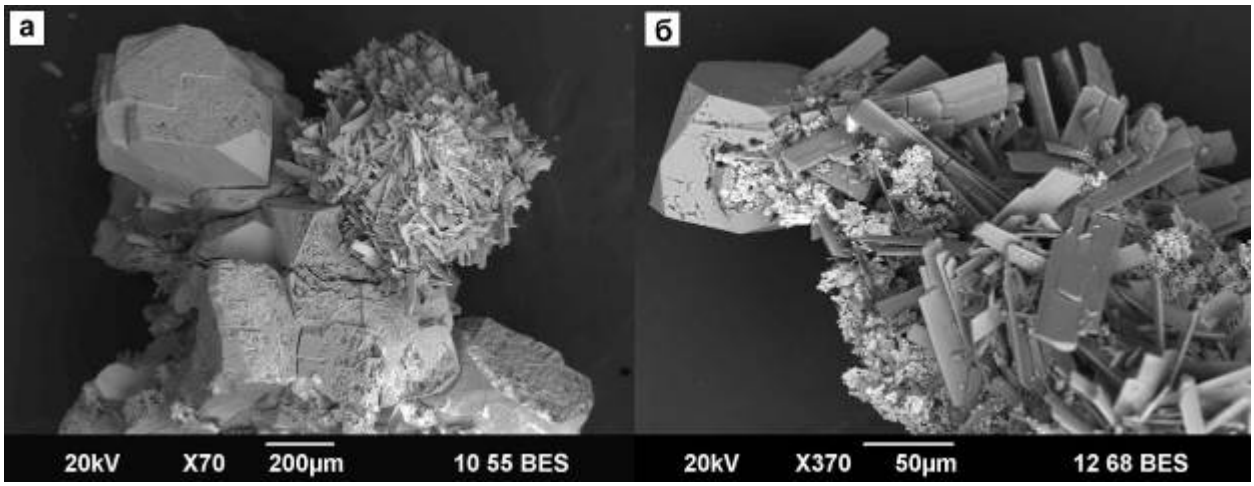


Рис. 1. Микрофотографии минеральных агрегатов из карбонатных гидротермально-метасоматических образований после растворения кальцита в соляной кислоте.

а – друза кристаллов пренита с хромсодержащим пумпеллиитом, последний обрастает зерно сульфидизированного хромита. б – кристаллы пумпеллиита и пренит, нарастающие на микрозернистый пирит. Микрофотографии в обратно-рассеянных электронах выполнены на сканирующем электронном микроскопе JSM-6990LV фирмы Jeol.

Формирование минеральных ассоциаций проходило при сравнительно невысоком давлении и температуре в условиях, отвечающих низкоградному метаморфизму пренит-пумпеллиитовой фации, которые могут оцениваться в диапазоне 200-300 ºС и 1-2 кбар [Liou et al., 1985; Frey et al., 1991; Myiashiro, 1994]. Последующее снижение температуры до 220ºС и менее обусловило развитие ассоциаций цеолитой фации.

Изучение флюидных включений в кальците методом КР показало, что они представлены исключительно газовой фазой, но иногда содержат небольшое количество воды в виде плёнки на стенках вакуолей. В составе газа резко преобладает метан - CH_4, молекула которого имеет одну колебательную моду (ν_1), соответствующую симметричному валентному колебанию связи С-Н около 2917 $см^{-1}$ при стандартных условиях. Полученное среднее значение моды по измерению более чем 10 включений составляет 2914 $см^{-1}$ (рис. 2), что указывает на повышенную плотность метана. Давление минералообразующей

среды, рассчитанное по методике, приведенной в работе [Zhang et al., 2015] составляет 21.9±5.4 МПа.

Таблица 1. Химический состав минералов (мас %).

№ п/п	1 n=12	2 n=5	3 n=5	4 n=1	5 n=7	6 n=11	7 n=5	8 n=2	9 n=1	10 n=5	11 n=3
SiO_2	42.74	43.04	36.89	39.53	35.52	0.02	0.00	0.00	0.00	53.53	46.33
TiO_2	0.02	0.76	0.00	0.00	0.70	0.10	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00
Al_2O_3	23.69	20.44	20.87	23.18	6.71	0.01	0.00	0.00	0.00	0.02	25.44
Cr_2O_3	0.16	5.17	7.80	0.00	22.82	0.10	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00
FeO	0.01	0.27	0.91	0.00	0.36	0.03	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00
MnO	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00
MgO	0.00	0.00	3.65	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CaO	27.85	25.54	23.35	37.01	32.13	56.13	5.72	2.92	41.52	34.25	0.10
SO_3	0.00	0.63	0.00	0.00	2.05	0.00	0.12	28.98	58.23	0.00	0.00
Na_2O	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	9.43	13.58
K_2O	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00
SrO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	63.62	14.81	0.56	0.00	0.00
BaO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	0.00	52.65	0.00	0.00	0.00
Сумма	94.58	95.85	93.47	99.72	100.29	56.59	69.46	99.36	100.31	97.44	85.45

Примечание. 1 – пренит, 2 – пренит-Cr, 3 – пумпеллиит-Cr, 4 – гроссуляр, 5 – уваровит, 6 – кальцит, 7 – стронцианит, 8 – барит, 9 – ангидрит, 10 – пектолит, 11 – анальцим.
Химический состав минералов получен на рентгеновском микроанализаторе SX-100 фирмы Самеса при ускоряющем напряжении 15 кВ и токе электронного зонда 20 нА в Центре коллективного пользования УрО РАН «Геоаналитик».

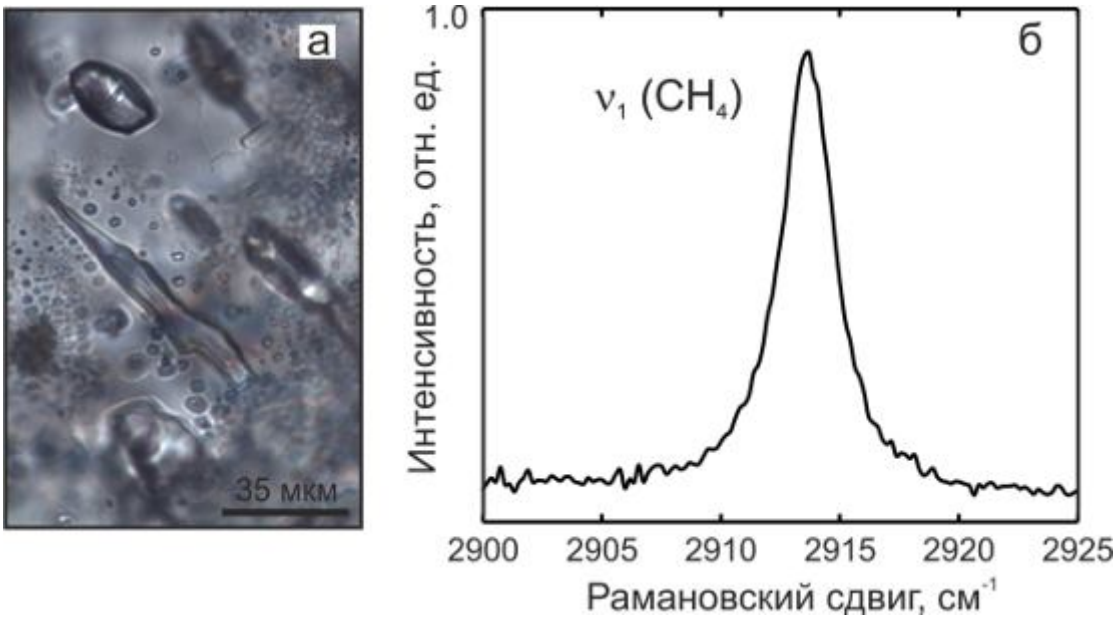


Рис. 2. Микрофотография газовых включений CH_4 в кальците, полученная на оптическом микроскопе Olimpus BX-51 (а) и экспериментальный спектр КР, возбужденный CH_4 (б).

Определение газового состава флюидов выполнено на спектрометре комбинационного рассеяния (КР) света Horiba LabRam HR800 Evolution (дифракционная решетка 1800 шт/мм). Спектры возбуждались Ar-лазером 633 нм (мощность лазера за объективом порядка 3 мВт) в режиме конфокальной съемки с пространственным латеральным разрешением 1–3 мкм и по глубине порядка 2–3 мкм. Калибровка осуществлялась при помощи неоновой лампы.

Источником метана по данным многих исследователей [Rona and Scott, 1993; Kelley, Fruh-Green, 1999; Fruh-Green et al., 2004; Etiope et al., 2011; Юркова, Воронин, 2008; Симонов, 1993 и др.] могли являться ультраосновные породы, испытывающие раннюю серпентинизацию в верхней коре под воздействием океанических или метеорных вод. Миграция и концентрация синтезированного при серпентинизации метана в локальных зонах тектонического характера могла приводить к аномально высоким концентрациям газа и его реакции со скоплениями ангидрита, наличие которых в плагиоклазитах, слабо затронутых гидротермальными изменениями, показано в работе [Иванов и др., 2010б]. Кроме того, ангидрит установлен и в ряде других плагиоклазитовых тел, ассоциированных с породами Платиноносного пояса. По данным [Иванов, Машарова, 1998; Иванов, Агафонов, 2010] он встречен в плагиоклазитах Серебрянского камня (Кытлымский массив) и Гусевогорского титаномагнетитового месторождения (Качканарский массив).

Реакция восстановления ангидрита метаном (ТСР): $CaSO_4 + CH_4 \rightarrow CaCO_3 + H_2S + H_2O$, хорошо известна и активно протекает при температуре 110-240°С [Worden et al., 1995; Cai et al., 2004; Worden, Smalley, 2004]. Мы предлагаем данную реакцию для генетической интерпретации карбонатных гидротермально-метасоматических образований в плагиоклазит-пегматитах Кытлымского массива, поскольку она хорошо объясняет наблюдаемые нами явления. Её исходными компонентами является ангидрит и метан, наличие которых установлено нашей работой и работами предшественников [Иванов и др., 2009, 2010б]. Продуктами реакции является кальцит (иногда совместно с карбонатами и сульфатами Ca, Sr, Ba), заполняющий возникшие на месте ангидрита полости растворения и образующий связующий материал коллапсовых брекчий. Выделяющийся в реакции сероводород способствует коррозии и растворению силикатных минералов плагиоклазитов (полевых шпатов), отложению на их месте силикатов, алюмосиликатов Ca, Na (пренита, пумпеллиита, гроссуляра, пектолита, цеолитов), замещению фемических силикатов (амфиболов, пироксенов) сульфидами. Температурный режим реакции выражен в развитии минеральных ассоциаций цеолитовой и пренит-пумпеллиитовой фаций, и находится в согласии с диапазоном ТСР. Наконец, приведенные в работе [Иванов и др., 2010а] данные о лёгком изотопном составе углерода в кальцитовой породе, составляющие $\delta^{13}C = -36.2 \pm 0.1$ служат дополнительным доказательством далеко зашедшего процесса ТСР.

Работа выполнена в рамках темы № 0393-2018-0027 государственного задания ИГГ УрО РАН.

Литература

1. Амурский Г.И., Гончаров Э.С., Жабрев И.П., Соловьев Н.Н. Происхождение сероводородсодержащих природных газов нефтегазоносных бассейнов // Сов. Геология. 1977. № 5. С. 56–68.

2. Амурский Г.И., Жабрев И.П., Максимов С.П., Соколов В.Л. Сероводородсодержащие газы условия и масштабы распространения // Геология нефти и газа. 1980. № 5. С. 11–18.

3. Анисимов Л.А. Условия абиогенного восстановления сульфатов в нефтегазоносных бассейнах // Геохимия. 1978. № 11. С. 1692–1702.

4. Ефимов А.А., Ефимова Л.П. Кытлымский платиноносный массив / Материалы по геологии и полезным ископаемым Урала. Вып. 13. Москва «Недра», 1967. 340 с.

5. Ефимов А.А., Потапова Т.А. Жильная плагиоклазитовая серия Качканарского массива (Урал) – продукт десиликации плагиогранитного штокверка // Региональная геология и металлогения. 2002. № 15. С. 45-57.

6. Иванников В.И. Сероводород в недрах // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений, 2011. № 10. С. 47–50.

7. Иванов О.К. Концентрически-зональные пироксенит-дунитовые массивы Урала (минералогия, петрология, генезис). Екатеринбург. Изд-во Уральского ун-та, 1997. 477 с.

8. Иванов О.К., Агафонов Л.В. Ангидритсодержащие анортитовые габбро-пегматиты Серебрянского камня, Платиноносный пояс, Урал // Уральский геологический журнал. 2010. № 5. (77). С. 17–22.

9. Иванов О.К., Лебедев Ю.К., Лямин А.А. Плагиоклазиты и связанные с ними пегматиты, карбонатиты и ангидритовые породы в дунитах Косьвинского массива на Урале // Уральский геологический журнал. 2009. № 6 (72). С. 74–87.

10. Иванов О.К., Машарова Е.А. Ангидритовая минерализация Гусевогорского клинопироксенитового массива // Минералогия Урала. Материалы III-го регионального совещания. Том 1. Миасс: ИМин УрО РАН. 1998. С. 126-127.

11. Иванов О.К., Силаев В.И., Филиппов В.Н. Кальцитовые карбонатиты дунит-габбро-плагиогранитной формации Платиноносного пояса Урала как результат кристаллизационной дифференциации плагиоклазитов // Уральский геологический журнал. 2010а. № 4 (76). С. 19–40.

12. Иванов О.К., Силаев В.И., Филиппов В.Н. Ангидрититы Косьвинского массива, Платиноносный пояс Урала // Уральский геологический журнал. 2010б. № 6 (72). С. 3–25.

13. Силаев В.И., Иванов О.К., Филиппов В.Н. Сульфидизация хромититов на контакте карбонатитов с плагиоклазитами в Косьвинском дунитовом массиве на Среднем Урале // Уральский геологический журнал. 2013. № 5 (95). С. 37–56.

14. Симонов В.А. Петрогенезис офиолитов: термобарогеохимические исследования. Новосибирск, 1993. 247 с.

15.Соловьёв Н.Н., Салина Л.С., Скоробогатов В.А. Основные закономерности размещения и формирования залежей сероводородсодержащего газа // Вести газовой науки. 2016. Т. 25. № 1. С. 125–133.

16. Юркова Р.М., Воронин Б.И. Включения водорода и метана в серпентинах офиолитовой ассоциации // Материалы XIII Международной конференции по термобарогеохимии и IV симпозиума APIFIS. 2008. Т. 1. С. 237–240.

17. Cai C.F., Xie Z.Y., Worden R.H., Hu G.Y., Wang L.S., He H. Methane-dominated thermochemical sulphate reduction in the Triassic Feixianguan Formation east Sichuan Basin, China: Towards prediction of fatal H_2S concentrations // Mar. Petrol. Geol. 2004. Vol. 21. P. 1265–1279.

18. Etiope G., Schoell M., Hosgörmez H. Abiotic methane flux from the Chimaera seep and Tekirova ophiolites (Turkey): Understanding gas exhalation from low temperature serpentinization and implications for Mars // Earth Planet. Sci. Let. 2011. Vol. 310. P. 96–104.

19. Fruh-Green G.L., Connolly J.A.D., Plas A., Kelley D.S., Grobety B. Serpentinization of oceanic peridotites: implications for geochemical cycles and biological activity / The Subseafloor Biosphere at Mid-ocean Ridges, ed WSD Wilcock (AGU, Washington DC). 2004. P. 119–136.

20. Hao F., Guo T.L., Zhu Y.M., Cai X.Y., Zou H.Y., Li P.P. Evidence for multiple stages of oil cracking and thermochemical sulfate reduction in the Puguang gas field, Sichuan Basin, China // AAPG Bulletin. 2008. Vol. 92. P. 611–637.

21. Heydari E., Moore C.H. Burial diagenesis and thermochemical sulfate reduction, Smackover Formation, southeastern Mississippi Salt Basin // Geology. 1989. Vol. 17. P. 1080–1084.

22. Frey M., de Capitani C., Liou J.G. A new petrogenetic grid for low-grade metabasites // J. Metamorph. Geol. 1991. Vol. 9. P. 497–509.

23. Horita J., Berndt M.E. Abiogenic Methane formation and isotopic fractionation under hydrothermal conditions // Science. 1999. Vol. 285. P. 1055–1057.

24. Kelley D.S., Fruh-Green G.L. Abiogenic methane in deep-seated mid-ocean ridge environments: insights from stable isotope analyses // J. Geophys. Research. 1999. Vol. 104. №. B5. P. 10439–10460.

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

26. Lu W., Chou I.M., Burruss R.C., Song Y. Aunified equation for calculating methane vapor pressures in the CH_4–H_2O system with measured Raman shifts // Geochim. Cosmochim. Acta. 2007. Vol. 71. P. 3969–3978.

27. Machel H.G. Bacterial and thermochemical sulfate reduction in diagenetic settings – old and new insights // Sediment. Geol. 2001. Vol. 140. P. 143–175.

28. Mernagh T.P., Bastrakov E.N. An evaluation of hydrogen sulfide in anorogenic gold fluids and the un- certainties associated with vapor-rich inclusions // Geofluids. 2013. Vol. 13. P. 494–505.

29. Myiashiro A. Metamorphic Petrology. N. Y. University Press. 1994. 404 p.

30. Rona P.A., Scott S.D. Preface, A special issue on sea-floor hydrothermal mineralize-tion: new perspectives // Econom. Geol. 1993. Vol. 88. № 5. P. 1934–1976.

31. Scholle P.A., Ulmer D.S., Melim L.A. Late-stage calcites in the Permian Capitan Formation and its equivalents, Delaware Basin margin, west Texas and New Mexico: evidence for replacement of precursor evaporates // Sedimentology. 1992. Vol. 39. P. 207–234.

32. Worden R.H., Smalley P.C. Does methane react during thermochemical sulphate re-duction? Proof from the Khuff Formation, Abu Dhabi / in R. Wanty and R.R. Seal, eds., Water-rock interaction: London, Taylor and Francis Group, 2004. P. 1049–1053.

33. Worden R.H., Smalley P.C., Oxtoby N.H. Gas souring by thermochemical sulfate re-duction at 140°C // AAPG Bulletin. 1995. Vol. 79. P. 854–863.

34. Worden R.H., Smalley P.C., Oxtoby N.H. The effects of thermochemical sulfate re-duction upon formation water salinity and oxygen isotopes in carbonate gas reservoirs // Geoch. Cosm. Acta. 1996. Vol. 60. P. 3925–3931.

35. Zhang, J., Qiao, S., Lu, W., Hu, Q., Chen, S., Liu, Y. An equation for determining methane densities in fluid inclusions with Raman shifts // J. Geochem. Explor. 2015. Vol. 171. P. 20–28.

АНАЛИЗ ПОТЕРЬ САМОРОДНОГО ЗОЛОТА ПРОЦЕССА ПЕРЕРАБОТКИ РУД НОВОШИРОКИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (ЗАБАЙКАЛЬЕ)

Рудашевский Н.С.[1], Аликин О.В.[2], Антонов А.В.[3], Рудашевский В.Н.[1], Заболоцкий А.И.[4]

[1]ООО «ЦНТ Инструментс», Санкт-Петербург, nrudash@list.ru, vlad.rudashevsky@gmail.com

[2]Санкт-Петербургский горный университет, o.v.alikin@yandex.ru

[3]ЦИИ ВСЕГЕИ, Санкт-Петербург, avlan.online@gmail.com

[4]АО «Ново-Широкинский рудник», zabolotski-a@mail.ru

Руды Новоширокинского месторождения содержат промышленные запасы Pb, Au, Ag, Zn и Cu [Доломанова-Тополь, 2017]. Упрощенная схема флотационно-гравитационной переработки руд на обогатительной фабрике (АО Ново-Широкинский рудник) приведена на рис. 1.

Для выполнения работ по технологической минералогии руд месторождения АО Ново-Широкинский рудник переданы ООО «ЦНТ Инструментс» (Санкт-Петербург) 4 пробы (каждая весом ~2 кг) технологических продуктов процесса обогащения (см. рис. 1) руд: 1) «питание» – измельченная руда (Au 2.4 г/т, Ag 64 г/т); 2) Au-Pb-гравитационный концентрат (Pb 18.35 %, Au 86.4 г/т, Ag 298 г/т), 3) хвосты Pb-флотации (Au 11.7 г/т, Ag 10 г/т), 4) отвальные хвосты после извлечения полезных минералов из руд (Au 0.8 г/т, Ag 9 г/т).

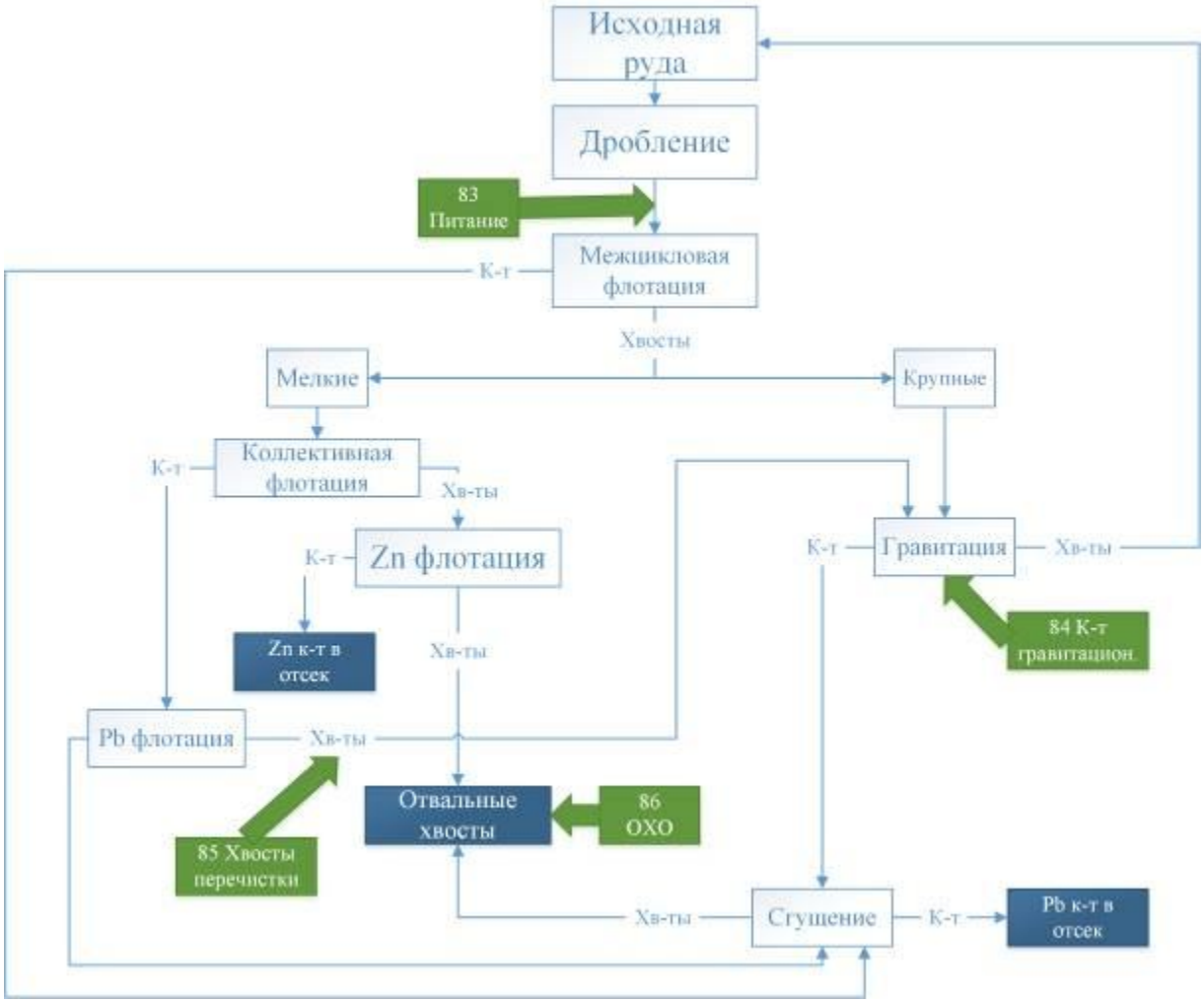


Рис. 1. Упрощенная технологическая схема переработки золото-полиметаллических руд Новоширокинской обогатительной фабрики; синим отмечены конечные продукты переработки руд, зеленым – места отбора проб.

Методы исследования. Пробы изучены с использованием новой 3D-минералогической технологии [Рудашевский и др., 2018]. Определен их химический состав: главные (Pb, Au, Ag, Zn и Cu), второстепенные и малые элементы, а также петрогенные компоненты (в химических лабораториях ALS Sudbury, Canada Ltd и ALS Group, Москва). Методом количественного рентгенофазового анализа (ЦИИ ВСЕГЕИ) диагностированы околорудные и жильные минералы – кварц, доломит, калиевый полевой шпат, серицит и хлорит. Проведен гранулометрический анализ всех проб.

Для различных классов крупности каждой из проб получены «тяжелые» концентраты с использованием запатентованных устройства и технологии разделения по плотности частиц – гидравлический классификатор CNT HS-11 и метод гидросепарации (HS-технология) [Рудашевский и др., 2018]. Из полученных «тяжелых» HS-концентратов различных фракций проб приготовлены однослойные полированные шлифы.

Полированные шлифы «тяжелых» концентратов изучены методами оптической микроскопии (в отраженном свете – стереомикроскоп MZ6, камеры Leica DC 300, программный пакет Autopano Giga, ЦИИ ВСЕГЕИ) и микрозондового анализа (Camscan 2500 с полупроводниковым детектором Pentafet; соотношения главных рудных минералов определялись методом цветокодирования; ЦИИ ВСЕГЕИ). На микрозонде получены представительные данные о химическом составе всех рудообразующих минералов проб, наиболее детально для самородного золота.

Размеры зерен самородного золота определялись как средний эквивалентный диаметр по площади изображения (оптического или электронного) зерна с использованием программного пакета ImageJ.

Результаты исследований. Гранулометрический состав изученных проб приведен в табл. 1.

В табл. 1 можно выделить 3 группы размеров частиц в технологических продуктах 1) «крупные» частицы (>500-71 мкм), 2) продуктивный интервал (71-10 мкм), 3) тонкие частицы, шлам (<10 мкм).

Следует подчеркнуть: 1) наличие высокой доли шламовой составляющей уже в первичном рудном продукте («питание») – 24%, то есть сразу на ранних стадиях процесса обогащения; 2) в отвальных хвостах – высокие доли по ~40% «крупной» и шламовой составляющих; 3) гравитационный продукт крупнозернистый – около 70% крупных частиц и 30% – зерна продуктивного размерного интервала; 4) хвосты Pb-флотации – более 70% зерен в продуктивном размерном интервале.

Таблица 1. Гранулометрический состав изученных проб

Фракция, мкм	«Питание»		Отвальные хвосты		Au-Pb-концентрат		Хвосты Pb-флотации	
	вес, г	доля, %	вес, г	доля, %	вес, г	доля, %	вес, г	доля, %
>500-71	1007.2	52.8	749.5	39.9	1357.6	66.9	51.6	9.51
71-45	166.5	8.7	228.7	12.2	535,7	26.4	662.5	34.7
45-10	270.6	14.2	157.7	8.4	135.1	6.7	779.1	40.81
<10	461.6	24.2	741.6	39.5	1.6	0.1	285.9	14.98
Сумма	1905.9	100.0	1877.5	100.0	2030.0	100.0	1909.1	100

В табл. 2 приведены концентрации главных извлекаемых металлов, а также элементов, необходимых для расчета содержаний основных ценных минералов в пробах. В сопоставлении химических составов отвальных хвостов (проба 86) и первичного рудного материала (проба 83), видно, что хвосты существенно обеднены по всем полезным металлам руд, особенно контрастно в отношении свинца. Однако табл. 2 фиксирует существенные потери золота – при обогащении руд теряется ~30% Au (0.82 г/т в пр. 86 против 2.4 г/т в исходном продукте).

Таблица 2. Содержания главных и характерных элементов руд в изученных пробах.

Проба	Au, г/т	Pb, %	Ag, г/т	Zn, г/т	Cu, г/т	S, %	Sb, г/т
83, Питание МЦФ	2.4	1.765	64	4660	2010	3.95	621
86, Хвосты отвальные	0.82	0.0587	9	917	159	2.77	37
84, Концентрат гравитационный	86.4	18.35	298	2160	2500	42.9	1205
85, хв-ты Pb-флот.	11.7	0.31	10	9160	1935	45.7	436

* Химическая лаборатория ALS Sudbury, Canada Ltd.

Все изученные технологические продукты сложены одним набором минералов, представленных в различных соотношениях. Зерна самородного золота обнаружены в полированных шлифах «тяжелых» концентратов каждого из этих продуктов (рис. 2).

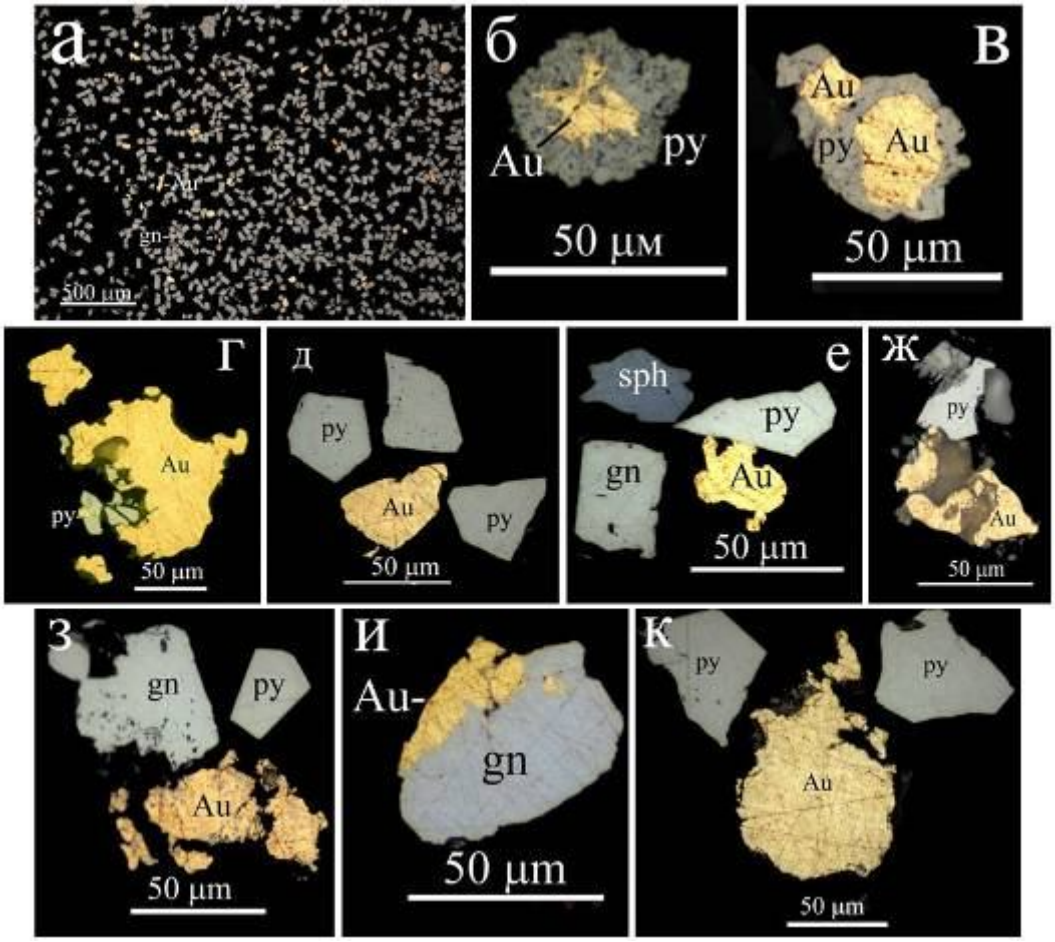


Рис. 2. Самородное золото в полированных шлифах «тяжелых» HS-концентратов различных технологических продуктов; оптические фото в отраженном свете; а – фракции 45-10 мкм Pb-гравитационного продукта, б-в – закрытые включения самородного золота в кристаллах пирита-II в хвостах Pb-флотации, г – зерно самородного золота в срастании с пиритом в исходном материале отвальных хвостов крупностью 125-71 мкм, д-к – зерна самородного золота, вскрытые дроблением из крупных фракций отвальных хвостов.

Суммарно в «тяжелых» HS-концентратах присутствуют тысячи зерен самородного золота. Наибольшее их количество наблюдается в гравитационном Pb-концентрате, так как этот продукт является специальным накопителем наиболее «тяжелых» минералов из руды, в первую очередь, галенита и рассеянного самородного золота. Установлено, что

гравитационное концентрирование самородного золота выполняется вполне успешно и для самого тонкого (-45 мкм) класса гравитационного концентрата (см. рис. 2, а). Измеренные частицы самородного золота (для 346 зерен) лежат в интервале 10-700 мкм. Химический состав твердого раствора Au и Ag (359 микрозондовых анализов) изученных продуктов отвечает интервалу 46.7-99.7 масс. % Au, средний 87.3±0.9 % Au.

Для выявления природы потерь Au в процессе обогащения руд проведены специальные минералогические и химические исследования отвальных хвостов. Проанализированы закономерности распределения самородного золота в зависимости от трех параметров отвальных хвостов:

1) от крупности зерен (гранулометрии) материала хвостов;

2) от степени гравитационного обогащения материала хвостов;

3) от вероятной степени вскрытия зерен самородного золота в крупных размерных классах материала хвостов.

Выполнены химические анализы на весь комплекс продуктивных элементов руд для следующих образцов, приготовленных из отвальных хвостов (табл. 3);

а) отвальные хвосты крупностью 250-125 мкм (обр. 1) и: 125-71 мкм (обр. 2);

б) класс крупности 71-10 мкм отвальных хвостов, разделенный с помощью гидросепаратора HS-11 на «легкую» 71-10 Л (обр. 3) и «тяжелую» 71-10 Т (обр.4) составляющие;

в) крупный материал (71-250 мкм) отвальных хвостов измельчен (-71 мкм) стадиальным дроблением (экспозиция 5 с); с помощью гидросепаратора из него получен концентрат для минералогических и микрозондовых исследований (рис. 2, д-к); из материала «тяжелого» хвоста HS-сепарации отобран обр. 5.

Таблица 3. Результаты химических анализов обр. 1-5, приготовленных из отвальных хвостов

Образец		Au	Ag	Pb	Cu	Zn
		ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
		0.005*	0.5*	2*	1*	2*
			100**	10000**	10000**	10000**
1	200-125	0.451	3.5	483	152	474
2	125-71	0.731	3.0	439	125	453
3	71-10 л	0.852	2.5	381	112	511
4	71-10 т	4.482	7.5	936	292	555
5	5 LIB т	2.583	16.0	1012	294	838

Лаборатория ALS Group, Москва, *чувствительность анализа, **верхний возможный интервал концентраций для анализа элементов.

Из табл. 3 видно:

1) концентрация Au увеличивается в тонких фракциях отвальных хвостов: 200-125 мкм – 0.451 г/т, 125-71 – 0.731 г/т, 71-10 – 0.852 (даже для «легкой» составляющей фракции);

2) гравитационная сепарация (материал освобожден от шламовой составляющей) тонких классов отвальных хвостов крупностью 10-71 мкм с помощью HS-11 приводит к контрастному обогащению их самородным золотом (до 4.5 г/т Au);

3) фиксируется концентрирование вскрытого при измельчении крупных фракций отвальных хвостов самородного золота (до 2.6 г/т Au).

Следует подчеркнуть, что выявленные закономерности (накопление «тяжелых» золотин), прямо подтверждаются результатами анализов изученных образцов и на другие элементы, в первую очередь, Pb и Ag (накопление при гравитационном обогащении как

самородного золота, так и галенита): парные коэффициенты корреляции Au-Pb +0.989 и Au-Ag +0.973.

Таким образом, показаны, по крайней мере, два потенциальных источника извлечения дополнительного золота из отвальных хвостов. С учетом гранулометрического состава этого продукта (см. табл. 1), видимо, целесообразно 1) извлечение дополнительного тонкого золота (после отделения из отвальных хвостов их шламовой составляющей) из тонкой части отвальных хвостов (10-71 мкм); 2) извлечение невскрытого мелкого золота из крупной составляющей хвостов (после их измельчения).) – невскрытое мелкое самородное золото.

Обнаружение зерен самородного золота и крупных свободных (более 100 мкм) зерен продуктивных сульфидов (галенита, сфалерита, тетраэдрита) в отвальных хвостах, а также высокая доля шламовой составляющей на начальных этапах обогащения руд явно свидетельствуют о наличии недостатков технологии пробоподготовки (измельчения) и обогащения руд. Необходимы дополнительные технологические исследования для коррекции и минимизации уровня потерь ценных минералов руд.

Литература

1. Доломанова-Тополь А.А. Характеристики рудообразующего флюида, минерало-геохимические особенности и условия формирования Новоширокинского золото-полиметаллического месторождения, Восточное Забайкалье: Автореф. дис. канд. геол.-мин. наук. – Москва, 2017. 21 с.

2. Рудашевский Н.С., Рудашевский В.Н., Антонов А.В. Универсальная минералогическая технология исследования пород, руд и технологических продуктов // Региональная геология и металлогения. 2018. № 73. С. 101-120.

ПОВЕДЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И ЛИТИЯ ВО ФТОРСОДЕРЖАЩЕЙ ГРАНИТНОЙ СИСТЕМЕ Si-Al-Na-K-Li-F-O-H

Русак А.А.[1], Щекина Т.И.[1], Граменицкий Е.Н.[1], Алферьева Я.О.[1], Котельников А.Р.[2], Зиновьева Н.Г.[1], Бычков А.Ю.[1], Ахмеджанова Г.М.[2]

[1]Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, aleks7975@yandex.ru, t-shchekina@mail.ru

[2]Институт экспериментальной минералогии РАН им. академика Д.С. Коржинского, Черноголовка, kotelnik@iem.ac.ru

Введение. В расплавах гранитного состава имеет широкое распространение явление жидкостной несмесимости. Оно проявляется из-за низкой растворимости солевых компонентов в кислом расплаве. По экспериментальным данным, солевая фаза, находящаяся в равновесии с силикатной, является концентратором рудных компонентов [Граменицкий и др., 2005].

Суммарное накопление или рассеяние всей группы редкоземельных элементов (РЗЭ), изменения отношений между их подгруппами, появление аномалий в распределении отдельных элементов являются чувствительными индикаторами сложных процессов минералообразования. Количественная характеристика процессов требует экспериментальных данных о распределении элементов между фазами кристаллизующейся магмы: кристаллами, расплавом и флюидом. Для исследования поведения редких элементов на магматическом и постмагматическом этапах эволюции гранитных расплавов и образовании концентраций элементов необходимо также изучение их распределения между этими фазами и солевым расплавом [Граменицкий и др., 2005]. Отделение солевого расплава на заключительных стадиях дифференциации играет большую роль в перераспределении редкоземельных элементов [Граменицкий и др., 2004].

Недостаточно изучена равновесная с расплавами флюидная фаза, ее влияние на фазовые отношения, а также растворимость в ней редких элементов. Предполагается, что при изучении преимущественно водной части системы проявится более полная картина фазовых равновесий, реализующаяся на завершающих этапах кристаллизации магматического расплава при участии в системе солевых расплавов и водных растворов солей. В результате возможно образование существенно водно-силикатной фазы, содержащей одновременно высокие концентрации соли и редких элементов. Подобные исследования являются необходимыми для понимания сущности перехода магматического процесса к гидротермальному и определения фаз экстракторов рудных компонентов. В связи с этим, были поставлены следующие цели и задачи экспериментов: изучение распределения редких элементов, редких земель и лития между тремя фазами (алюмосиликатным и алюмофторидным расплавами и водным **флюидом**) при температуре от 700 до 800°С, давлении от 1000 до 2000 бар и содержании воды от 2,5 до 50 мас. %.

Методика и результаты экспериментов. В системе Si-Al-Na-K-Li-F-O-H были проведены серии опытов с исходным составом силикатно-солевой смеси А-40/11 (табл. 1). Исходный состав по главным компонентам - Si, Al, Na, K- отвечает гранитной эвтектике с 1% F при 1 кб H_2O [Manning, 1981]. К нему в равных соотношениях был добавлен состав солей, отвечающий Li, K, Na фториду криолитовой стехиометрии. Для приготовления исходных составов использовались следующие реактивы: LiF, K_2SiF_6, NaF, AlF_3, Al_2SiO_5, Al_2O_3, SiO_2, дистиллированная вода. Редкие элементы (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, а также Y и Sc) вводились в виде оксидов по 0.5 мас. %.

Большую часть опытов проводили на установке высокого газового давления (УВГД, или «газовой бомбе») в институте экспериментальной минералогии РАН. Некоторые опыты проводились на гидротермальной установке высокого давления (УВГД) с воздушной закалкой в лаборатории экспериментальной и технической петрографии МГУ. Продукты эксперимента исследовались на сканирующем электронном микроскопе

Superprobe JSM-6480LV (Япония) с энерго-дисперсионным INCA Energy-350 и кристалл-дифракционным INCA Wave-500 (Oxford Instrument Ltd., Великобритания) спектрометром и на электронно-зондовом микроанализаторе Jeol JXA-8230 в лаборатории локальных методов исследований вещества МГУ. Полученные продукты опытов и флюид исследовались методом ICP-MS в лаборатории кафедры геохимии МГУ.

Таблица 1. Состав исходной силикатно-солевой смеси (на 100%). Опорный состав для всех серий опытов.

Ат. %							
Si	**Al**	**Na**	**K**	**Li**	**F**	**O**	**Sum**
17.24	**6.92**	**5.07**	**3.84**	**4.46**	**21.82**	**40.65**	**100.00**
Вес. %							
Si	**Al**	**Na**	**K**	**Li**	**F**	**O**	**Sum**
23.76	**9.19**	**5.74**	**7.37**	**1.54**	**20.40**	**32.00**	**100.00**

В модельной гранитной системе Si-Al-Na-K-Li-F-O-H с предельным содержанием фтора в интервале изученных температур и давлений, независимо от содержаний введенной воды, равновесными фазами являются алюмосиликатный расплав (L), алюмофторидный расплав (LF) и флюид (Fl) (рис. 1). Флюид наблюдался при вскрытии ампул при исходном содержании воды больше 10 мас. %. По предварительным экспериментальным данным, максимальное количество воды, которое растворяется в кислом фторсодержащем расплаве, не превышает 7.5 мас. % [Алферьева и др., 2018а, б].

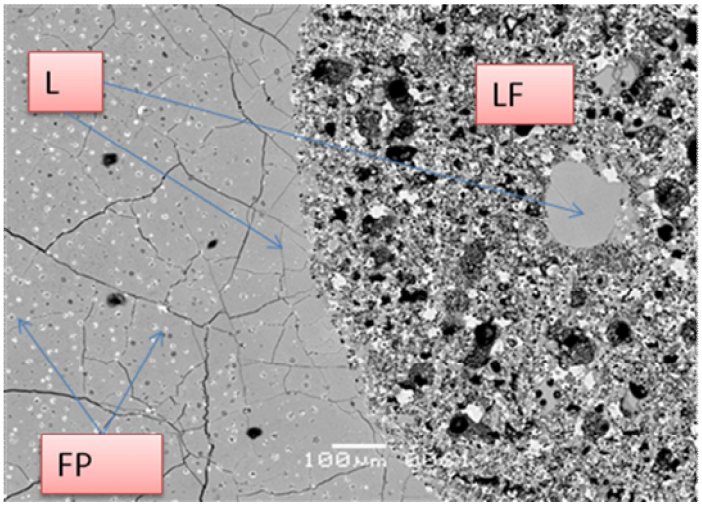
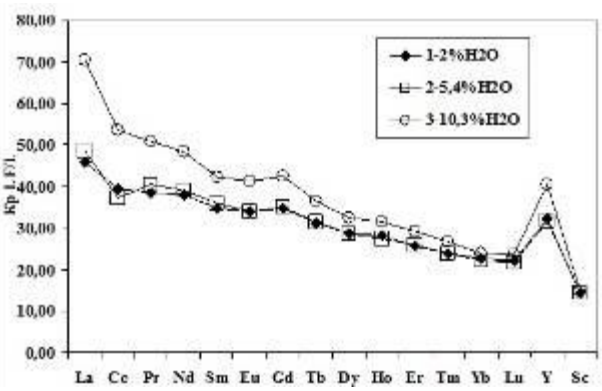
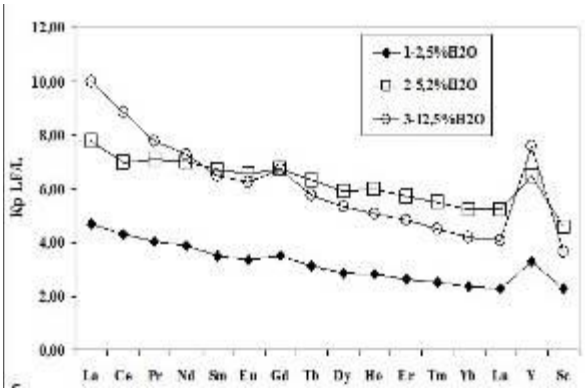


Рис. 1. Граница между алюмосиликатным стеклом с мелкими закалочными фазами и алюмофторидным глобулем.

В результате проведенных экспериментов показано, что все редкоземельные элементы, скандий, иттрий и литий входят в солевой алюмофторидный расплав независимо от условий эксперимента. Показано, что увеличение давления от 1 до 2 кбар при 700 и 800°С вызывает уменьшение коэффициентов разделения РЗЭ между алюмофторидным и силикатным расплавами [Shchekina et al, 2018]. Увеличение концентрации воды в системе приводит к увеличению $Кр_{РЗЭ}^{(LF/L)}$ (рис. 2а,б). Иттрий ведет себя подобно легким редкоземельным элементам и преимущественно входит в солевой расплав, в то время как у скандия коэффициенты разделения между LF и L значительно ниже, хотя и остаются значительно больше единицы. Это показывает, большее сродство скандия к алюмосиликатному расплаву по сравнению с редкоземельными элементами и иттрием.



а



б

Рис. 2. а - Спектры коэффициентов разделения РЗЭ, иттрия и скандия (алюмофторидный расплав/алюмосиликатный) с разными содержаниями воды при 800 °С и 1 кбар; б - Спектры коэффициентов разделения РЗЭ, иттрия и скандия (алюмофторидный расплав/ алюмосиликатный) с разными содержаниями воды при 800 °С и 2 кбар.

По данным ICP-MS показано, что литий ведет себя подобно редкоземельным элементам и концентрируется в алюмофторидном расплаве. Литий с большими коэффициентами разделения перераспределяется в пользу алюмофторидной фазы (рис. 3).

При введении воды от 2.5 до 50 мас. % не обнаружено изменений фазовых отношений, но проявлена прямая зависимость размера глобулей и содержания воды: чем больше воды, тем больше глобули. Все РЗЭ лучше перераспределяются в пользу алюмофторидного расплава, чем во флюид независимо от условий эксперимента.

Экспериментально показана тенденция к возрастанию коэффициентов разделения между солевым и алюмосиликатным расплавами при увеличении концентрации воды в системе.

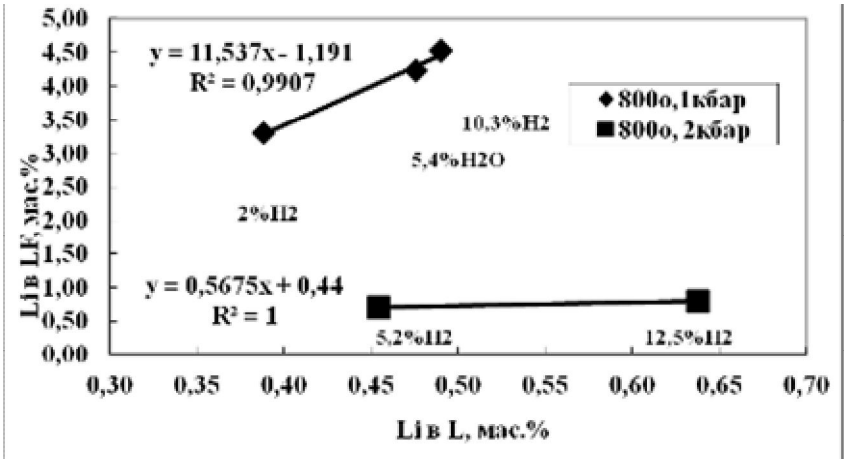


Рис. 3. Распределение Li между алюмосиликатным (L) и солевым (LF) расплавами при 800 °С, 1 и 2 кбар и различном содержании воды в системе.

Обсуждение результатов и выводы. Новым результатом наших исследований поведения редкоземельных элементов, иттрия, скандия и лития является существенное уменьшение коэффициентов разделения алюмофторидный/алюмосиликатный расплав при увеличении давления от 1000 до 2000 бар и температуре 700 и 800°С и содежании воды от 2.5 до 50 мас. %. Также видна прямая зависимость коэффициентов разделения и содержания воды в системе: при увеличении концентрации воды увеличиваются $Кр_{РЗЭ}^{(LF/L)}$. Причины зависимости поведения РЗЭ, лития, скандия и иттрия от давления и содержания воды в системе связаны, вероятно, с изменением структуры расплава и растворимости воды в алюмосиликатном и солевом расплавах при различных условиях эксперимента. В работе поставлены важные петролого-минералогические проблемы и получены новые экспериментальные данные по распределению редких и редкоземельных

элементов. Однако работа продолжается, и многие проблемы ждут своего дальнейшего разрешения экспериментальным путем.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 16-05-00859.

Литература

1. Алферьева Я.О., Щекина Т.И., Граменицкий Е.Н. Растворимость воды в модельных гранитных расплавах с высоким содержанием фтора. Инновации в геологии, геофизике и географии-2018. Материалы 3-ей международной научно-практической конференции. Москва. Издательство «Перо», 2018. С. 14-15.

2. Алферьева Я.О., Щекина Т.И., Граменицкий Е.Н., Русак А.А. Количественное определение воды в кислых стеклах методом Рамановской спектрометрии. Вестник Московского государственного университета. Серия 4. Геология. 2018. № 3. С. 70-76.

3. Граменицкий Е.Н., Щекина Т.И. Поведение редкоземельных элементов и иттрия на заключительных этапах дифференциации фторсодержащих магм // Геохимия, 2004, № 11, С. 1-15.

4. Граменицкий Е.Н., Щекина Т.И., Девятова В.Н. Фазовые отношения во фторсодержащих гранитной и нефелин-сиенитовой системах и распределение элементов между фазами (экспериментальное исследование). М..: ГЕОС, 2005. 188 с.

5. Manning D. The effect of Fluorine on liquidus phase relationships in the system Qz-Ab-Or with excess water at 1 kb // Contrib. Mineral. Petr. V. 76. 1981, P. 206-215.

6. Shchekina T.I., Rusak A.A., Alferyeva Y.O., Gramenitskiy E.N., Kotelnikov A.R., Zinovieva N.G., Bychkov A.Yu. Influence of pressure on distribution of Rare-Earth Elements between phases in the granite system with the maximum Fluorine concentration. 2018. 16th International Conference on “Experimental Mineralogy, Petrology and Geochemistry”, June 17-21, 2018. Abstract. P. 119. Clermont-Ferrand, France.

РУДНО-ФОРМАЦИОННЫЕ ТИПЫ МЕСТОРОЖДЕНИЙ И МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ РУД РУДНОАЛТАЙСКОЙ МИНЕРАГЕНИЧЕСКОЙ ЗОНЫ

Серавина Т.В, Кузнецова С.В.

ФГБУ Центральный научно-исследовательский геологоразведочный институт цветных и благородных металлов, Москва, tanyaseravina@gmail.com

Колчеданно-полиметаллические месторождения Рудноалтайской минерагенической зоны по комплексу характеристик относятся к колчеданным месторождениям в вулканогенных ассоциациях (VHMS) [Кузнецов, 2016] и ассоциируют с двумя рудоносными формациями: нижней (эмс–эйфель–ранний живет) — последовательно дифференцированной базальтсодержащей андезит-дацит риолитовой известково-кремнисто-терригенной и верхней (поздний живет–ранний фран) — контрастной базальт-риолитовой кремнисто-терригенной. Месторождения обладают рядом характерных черт: принадлежностью вулканитов к калий-натриевой серии, существенным преобладанием кислых пород над основными, антидромным характером вулканизма и присутствием значительного количества осадочных и вулканогенно-осадочных пород – карбонатно-кремнисто-терригенных, углеродисто-глинисто-кремнисто-терригенных, кремнистых туффитов и рифогенных известняков.

Средние соотношения Pb:Zn:Cu в рудах месторождений — 1:3:1 (при широкой вариации этих соотношений). Главные минералы — пирит, галенит, сфалерит и халькопирит. Основные элементы-примеси представлены Ag, Au, Cd, Se, Te.

На рудноалтайских месторождениях ярко выражена взаимозависимость состава руд с составом и петрохимическими особенностями рудовмещающих толщ. С рудоносными формациями ассоциируют соответствующие рудные субформации:

Свинцово-цинковая колчедансодержащая рудная субформация соответствует геологической последовательно дифференцированной базальтсодержащей андезит-дацит риолитовой известково-кремнисто-терригенной формации, в составе которой кислые вулканиты преобладают над основными, а осадочная составляющая над вулканогенной. Для месторождений характерно наличие примерно равных долей свинца и меди в рудах (при некотором преобладании свинца), также присутствие повышенного содержания цинка. Соотношение Pb:Zn:Cu составляет 1–2:6–0,2:1,0. Коэффициент колчеданности ($К_{кол.}$) варьирует от 0,5 до 1,5.

Медно-свинцово-цинковая колчеданная рудная субформация соответствует геологической контрастной базальт-риолитовой кремнисто-терригенной формации, в которой отмечаются примерно равные соотношения кислых и основных вулканитов, а также осадочной и вулканогенной составляющих. Для месторождений рассматриваемой рудной субформации характерна незначительная роль свинца при близких значениях цинка и меди и высокой сернистости руд. Соотношения металлов Pb:Zn:Cu=1–4:6–2:3; а коэффициент колчеданности $К_{кол.}$ S:(Pb+Zn+Cu) более 1.5.

В свою очередь, в пределах субформаций выделяются минеральные типы месторождений, состав которых определяется рудоносными фациями или ассоциациями фаций. Ряд рудоносных ассоциаций характеризуется уменьшением карбонатной составляющей, нарастанием количества вулканитов, а в их пределах - вулканитов основного состава. В зависимости от изменений фациального состава рудоносных отложений происходит соответственное уменьшение роли свинца, бария и благородных металлов в рудах и увеличение доли и количества меди. В целом выделенные минеральные типы месторождений образуют вертикально-латеральные ряды [Кузнецов и др., 2017].

Важным моментом строения месторождений являются соотношения дистальных и проксимальных залежей – достоверного установления «корневых» залежей в секущих рудоподводящих каналах. Изучение соотношения состава стратиформной составляющей

рудных залежей и штокверковой зоны подводящего канала (Юбилейное, Корбалихинское, Захаровское и др. месторождения) показало, что состав оруденения штокверковых зон характеризуется более высокими концентрациями меди и пирита и низкими свинца. Контроль зон осуществляется синвулканическими тектоническими структурами. Наиболее интенсивно зоны штокверков проявлены в экструзивных и экструзивно-покровных фациях кислых вулканитов. Штокверковые зоны составляют единое целое с стратиформной залежью, определяя площадь месторождения. В надрудном положении постоянно встречаются горизонты рудокласт, по своей сути являющиеся прямым поисковым признаком для нижележащих стратиформных и штокверковых руд. Они отмечаются в осадочно-дигенетических брекчиях вулканогенных, вулканогенно-осадочных и в высоко метаморфизованных породах Рудокласты имеют, как правило, изометричную форму и более или менее ровные границы. Размер их от 3–5 мм до 2–3 см. В их составе преобладает пирит, представленный агрегатом зерен неоднородного строения. В центральных частях обломков отмечаются пирит тонкодисперсного, концентрически – зонального, а в метаморфизованных толщах – гранобластового строения. Иногда реликты содержат мелкие гнезда галенита, халькопирита, сфалерита. Периферические части обломков сложены чистым кристаллическим пиритом, в некоторых случаях придающим внешним границам обломков кристаллографические очертания.

Золотоносность месторождений рудноалтайского типа является в своем роде уникальной, в частности, на ряде месторождений золото и серебро составляют их основную ценность. Золото и серебро в рудах в главной своей массе связано с сульфидами и блеклыми рудами, образуя в них твердые растворы, реже они наблюдаются в самородной форме в ассоциации с самородным теллуром и теллуридами золота и серебра. Свободные формы золота и серебра образуются в результате очищения от примесей, при контактовом метаморфизме, ранее сформированных сульфидов.

Минералогические особенности стратиформных рудных тел и их метаморфические преобразования были изучены на примере колчеданно-полиметаллических месторождений и рудопроявлений, локализованных в российской части Рудного Алтая. Главные рудные тела располагаются в разрезе среди тонкого чередования вулканогенных и осадочных пород. Здесь они занимают определенное стратиграфическое положение, локализуясь среди первично кремнистых фаций. Такое положение оруденения прослеживается на многие сотни метров, как по падению, так и по простиранию рудных зон. Таким образом, основные рудные тела месторождений располагаются очень компактно, захватывая стратиграфический интервал от 50 до 150, редко 200 м. Ниже приводится минеральный состав руд и их текстурно-структурные особенности, исходя из двух этапного процесса рудообразования – первичного гидротермально-осадочного и метаморфогенного.

Гидротермально-осадочный этап рудообразования. На этом этапе сформировалась галенит-сфалерит-пиритовая минеральная ассоциация переменного состава, иногда с халькопиритом. Минералы ассоциации встречаются в виде реликтов среди перекристаллизованных и наложенных образований, а также самостоятельных скоплений. Пирит в ранней ассоциации представлен колломорфными выделениями с хорошо выраженными зональными почками, тонкозернистыми землистыми массами (мельниковит-пирит), а также фрамбоидами. Внутреннее строение пирита выявлялось при помощи травления концентрированной азотной кислотой. В большей части исследуемых образцов отмечаются почки размером 0.05-0.4 мм, но в некоторых случаях наблюдаются гигантские почки размером 1-7 см (месторождение Зареченское). В подчинённом количестве в участках развития галенит-сфалерит-пиритовой ассоциации наблюдаются почки сложного состава - зональные, состоящие из чередования зонок пирита, галенита и сфалерита. К примеру, наблюдаются пирит-галенитовые почки в тонком переслаивании, пиритовые почки со сфалеритовым или галенитовым центром или центр пирит-галенитовой почки занимает фрамбоид. Обращает на себя внимание, что данные структурные формы полностью иден-

тичны структурам ловушечного материала, собранного в 3-х метрах от основания трубы "черного курильщика" на поле БрокенСпур (постройка "Сарацин Хед") [Русаков, 2007].

Кроме выраженных почек пирит может образовывать тонкозернистые землистые массы. В ряде случаев среди первичных образований широко представлен фрамбоидальный пирит. Фрамбоиды пирита группируются в скопления до 0.5 мм и ассоциируют с ранними галенитом и сфалеритом, иногда образуют обогащённые слойки в микро- слоистых рудах, зафиксированы также фрамбоиды в виде вкрапленников в сфалерите. Фрамбоидальный пирит образуется благодаря жизнедеятельности сферических сульфат-редуцирующих бактерий [Лобье, 1990]. Таким образом, наличие фрамбоидов свидетельствует о биогенном происхождении пирита, что в свою очередь подтверждает гидротермально-осадочное происхождение содержащих его ассоциаций. Известна высокая устойчивость фрамбоидов при метаморфизме, которым объясняется, что, встречая фрамбоидальный пирит, мы практически не видим в рудах других биоморфных образований. Однако при детальном изучении крупных почек колломорфного пирита Зареченского месторождения нами были описаны округлые трубочки с полым центром 0.1-0.2 мм.

Эти трубочки подобны трубочкам полихет, описанных для палеозойского «черного курильщика» месторождения Яман-Касы [Масленников, 2006], однако, имеют более мелкие размеры (0.1-0.2 мм). Данные образования локализованы в пределах гигантских пиритовых почек, характерных для Зареченского месторождения, осложняя их.

Сфалерит данной ассоциации из-за большей пластичности редко сохраняется в первоначальном виде и обычно представлен тонким (размер зёрен сотые доли миллиметра) агрегатом мозаичного строения. Изредка встречаются захваченные кварцем сфалерит-пиритовые колломорфные агрегаты. В некоторых зёрнах при помощи диагностического травления выявляются реликты почковидного строения. Зональный рост отдельных зёрен сфалерита прослеживается по расположению эмульсионной вкрапленности халькопирита. Галенит и халькопирит в подчинённом количестве присутствуют в микрослоистых рудах, а также локализуются в зональных почках. Отмечаются также тонкодисперсные срастания халькопирита и пирита.

К парагенезису текстурных форм гидротермально-осадочного этапа относятся горизонтально-слоистая, ритмично-слоистая, линзовидно-слоистая, массивная и брекчиевая текстуры. Наличие слоистых текстур обусловлено чередованием прослоев с различным содержанием сульфидов, в ритмично-слоистых текстурах такое чередование закономерно. Кроме того, в макро-слойках подобных руд нами наблюдалось появление микрослоистости, выражающееся в распределении рудных минералов. Иногда в слоистых рудах наблюдается убывание крупности зерен от подошвы слоя к кровле. В рудах брекчиевой текстуры обломки руд различного состава (главным образом пиритового и пирит-сфалеритового с подчиненным количеством галенита и халькопирита) цементируются нерудным веществом, иногда с небольшой примесью сульфидов. Рудные обломки состоят из пирита, сфалерита, халькопирита и галенита в различных соотношениях, почти во всех обломках можно проследить первичные зональные почки, либо их реликты. Структуры этой группы колломорфные, аллотриоморфные, фрамбоидальные, почковидные, глобулярные.

Метаморфогенный этап рудообразования. На всех месторождениях проявлен метаморфизм, связанный со становлением габбро-диорит-плагиогранит-гранитовой геологической формации. Контактовому метаморфизму подвержены стратиформные рудные тела, и сопровождающие их околорудные метасоматиты. Ранее были установлены три стадии метаморфической эволюции руд: перекристаллизация, частичная или полная мобилизация.

Стадия перекристаллизации выражена в образовании гранобластовых и мозаичных агрегатов руд, преобразовании моноклинного пирротина в гексагональный, в новообразовании пирротина за счет пирита, графита и углистого вещества. Частичная мобилизация происходит при более интенсивных деформационно-метаморфических воздействиях и приводит к частичной мобилизации и переотложению вещества, часто в пределах тех же скоплений. Следующая стадия проявлена локально и приводит к образованию многочис-

ленных кварц-сульфидных прожилков. На этой стадии образуется агрессивная флюидно-газовая смесь, активно воздействующая на первичные руды, частично переводя их в раствор и откладывая их в полостях отслоения складок и трещинах.

Нами наблюдались все этапы (условные) от начала перекристаллизации, где почковидная структура еще полностью сохранена, до полностью перекристаллизованных разностей, где первичная структура остается в редких реликтах. Для метаморфизованных разностей пирита характерна гранобластовая структура, реже перекристаллизация идет без превращения в гранобластовый агрегат. Сами зерна, как правило, становятся, более гладкими, массивными. В этом случае, пиритовые выделения также отличаются от первичных массивностью, сливным видом, гладкостью, несколько оплывшими границами. Подобный пирит уже с трудом подвержен диагностическому травлению, изредка удается обнаружить концентрически-зональное строение, протравленные участки имеют специфический вид. Галенит, сфалерит и халькопирит из зональных почек при метаморфическом воздействии отжимаются в интерстиции зерен, в редких случаях остаются в виде слойков. То есть, ассоциации здесь чаще всего являются унаследованными от гидротермально-осадочного этапа, но меняется структура минеральных образований.

Стадия мобилизации. Наиболее типичными представителями стадии мобилизации являются кварц-пирит-галенит-сфалеритовая, кварц-галенит-сфалеритовая, халькопирит-блеклорудная, карбонат-галенит-халькопиритовая с блеклой рудой минеральные ассоциации. Кварц-пирит-галенит-сфалеритовая и кварц-галенит-сфалеритовая ассоциации обычно широко представлены. Кроме того, минералы ассоциации в виде равномерной вкрапленности, прожилков или гнезд присутствуют среди всех вулканогенных и осадочных пород. Обычно они занимают согласное положение по отношению к слоистости в рудах и вмещающих породах, также наблюдаются секущие взаимоотношения. Главными минералами ассоциации является кварц, сфалерит и галенит более поздней генерации по отношению к гидротермально-осадочным, второстепенные пирит, барит и карбонат, в некоторых случаях в составе ассоциаций встречаются марказит и арсенопирит. Редкие минералы - сульфосоли свинца и серебра. Сфалерит, представлен зернами размером 0.l–0.3 до 1 мм, редко более, которые обычно имеют хорошо выраженное строение, но двойники неровные, изогнутые, пересекающиеся друг с другом. Вдоль двойниковых швов в сфалерите обычно наблюдается эмульсионная вкрапленность халькопирита. Характерно укрупнение эмульсионной вкрапленности халькопирита, а также ее сгустки в местах изгибов двойниковых швов. Галенит занимает подчиненное положение ассоциации и чаще всего наблюдается вместе со сфалеритом, где представлен зернами размером 0.1–0.5мм, но может образовывать и самостоятельные прожилки. Галенит интенсивно корродирует минералы предыдущих генераций. В срастании с галенитом обнаружены сульфосоли серебра. Пирит в ассоциации представлен довольно хорошо ограненными гипидиоморфными (субгедральными) зернами, размер которых составляет от десятых долей миллиметра до нескольких миллиметров. Кварц образует совместно с сульфидами гнезда и прожилки.

Стадия мобилизации характеризуется наличием прожилковых, вкрапленных и массивных текстур и зернистых структур. Руды этой стадии наложены на первичные, цементируя или пересекая их. Наиболее широко развиты прожилково-вкрапленная, вкрапленная, гнездово-вкрапленная в пятнистая текстуры, дающие в местах сгущения прожилков и вкрапленности массивную.

Кроме метаморфической перекристаллизации и мобилизации на месторождениях широко проявлены процессы деформации, дробления, которые сопровождают метаморфические преобразования. Наиболее часто деформационным воздействиям подвергаются ранние сульфиды, особенно пирит, которые в ряде случаев оказываются интенсивно разбиты трещинами, раздроблены, растащены и сцементированы минералами более поздних генераций.

Литература

1. Кузнецов В.В. Геолого-генетические основы прогноза и поисков полиметаллических месторождений Сибири // Научно-методические основы прогноза, поисков и оценки месторождений цветных и благородных металлов, алмазов – состояние и перспективы: Тез. докл. Москва: ЦНИГРИ, 2016. С. 39–40.

2. Кузнецов В.В., Серавина Т.В., Кудрявцева Н.Г., Кузнецова С.В. Рудно-формационные типы полиметаллических месторождений российской части Рудного Алтая, обстановки их локализации, условия и механизм рудообразования // Минерагения Казахстана: Тез. докл. Алматы: Институт геологических наук им. К.И. Сатпаева, 2017. С. 77-81.

3. Лобье Л. Оазисы на дне океана. М.: Гидрометеоиздат, 1990. 156 с.

4. Масленников В.В. Литогенез и колчеданообразование. Миасс: ИМин УрО РАН, 2006. 384 с.

5. Русаков В.Ю. Сравнительный анализ минерального и химического состава дымов «черных курильщиков» гидротермальных полей ТАГ и БрокенСпур (Срединно-Атлантический хребет) // Геохимия, 2007б. № 7. С. 766-785.

ОСОБЕННОСТИ ЖИЛЬНЫХ КАРБОНАТОВ САФЬЯНОВСКОГО МЕДНОКОЛЧЕДАННОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (СРЕДНИЙ УРАЛ)

Сорока Е.И.[1], Притчин М.Е.[1], Смолева И.В.[2]
[1]Институт геологии и геохимии им. ак. А.Н. Заварицкого УрО РАН, Екатеринбург, soroka@igg.uran.ru
[2]Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

Сафьяновское месторождение находится в 12 км северо-восточнее г. Реж (Свердловская область) и приурочено к южной части Режевской структурно-формационной зоны. В ее строении принимают участие вулканогенные, вулканогенно-осадочные и карбонатно-терригенные комплексы девон-нижнекаменноугольного возраста [Коровко и др., 1991]. Массивные колчеданные, медно-цинковые и прожилково-вкрапленные руды Сафьяновского месторождения локализованы в измененных вулканитах кислого-среднего состава и вулканогенно-осадочных породах сафьяновской свиты и отрабатываются карьером до глубины 200 м и шахтой до глубины 500 м.

Изучалась карбонатная жильная минерализация околорудных пород в карьере Сафьяновского месторождения и подземных горизонтов шахты. Для определения минерального состава пород применялся метод рентгеноструктурного анализа на дифрактометре XRD-7000 (Shimadzu), лаборатория ФХМИ ИГГ УрО РАН (оператор О.Л. Галахова).

В северо-западной части Сафьяновского карьера на горизонтах 120-92 м, счет от забоя карьера, карбонаты представлены кальцитом, доломитом, Fe-доломитом и сидеритом. Вмещающие породы являются измененными андезитами и относятся к надрудной толще месторождения. Андезиты, их брекчии и туфы слагают единичные линзовидные тела северо-восточного простирания и западного падения. Их мощность увеличивается с севера на юг и достигает первых сотен метров. Породообразующими минералами являются кварц, плагиоклаз альбитового состава, карбонаты, хлорит. В незначительном количестве присутствуют гидрослюда, серицит, каолинит, пирит. Акцессорные минералы: амфибол, апатит, барит, гранат, циркон. В породах повсеместно развиты трещины, заполненные кварцем и кальцитом. Мощность их от миллиметров до нескольких сантиметров. Доломит чаще встречается в виде отдельных зерен. В некоторых измененных разностях андезитов встречается рассеянный сидерит. На горизонтах 100-110 м были отобраны пробы жильных карбонатов (обр. 17/14, 18/14, 33/14, 34/14, 20/15, 27/15, 28/15).

В восточном и юго-восточном борту карьера в породах подрудной толщи на горизонтах 100-52 м карбонатная минерализация представлена доломитом и переходными разностями магнезита, который образует изоморфный ряд с сидеритом ($MgCO_3$ - $FeCO_3$) [Сорока и др., 2016]. Карбонаты могут быть рассеяны в породе, а также выполнять трещины отрыва и скола. Мощность жил и прожилков от первых миллиметров до нескольких сантиметров. Из них были отобраны образцы, как непосредственно на контакте с массивной рудой, так и на расстоянии нескольких метров из брекчированных риодацитов (обр.1/14, 2/14, 3/14, 7/14, 8/14, 19/15). Минеральный состав риодацитов: кварц, слюда, хлорит, плагиоклаз, полевой шпат, каолинит, пирит. Акцессорные минералы: апатит, барит, гипс, гранат, циркон. Некоторые пробы были разделены на жильную, преимущественно, карбонатную составляющую и породную часть. Рассчитанные параметры кристаллической решетки несколько больше обычных: для магнезита - a=4.64Å, c=15.08Å, для доломита - a=4.81Å, c=16.05Å, что свидетельствует об изменчивости состава в результате изоморфных замещений Mg атомами Fe. В пробах в том или ином количестве содержится кварц и хорошо упорядоченный каолинит. Карбонатная фаза обр. 8/14, отобранного из контакта с пирит-сфалерит-халькопиритовым телом, является магнезитовой без следов доломита. Магнезит в парагенезисе с сидеритом характеризуется повышенным значением

параметра элементарной ячейки *c* (*a* = 4.70±0.01, *c*=15.38±0.03 Å, обр. 8/14) за счет примесного железа. Кроме того, в сидерите присутствует Zn.

Известняки карбона (турне) были вскрыты в верхней части месторождения и полностью сняты при отработке. Девонские известняки вскрыты горной выработкой (гл. 285 м) на западном фланге месторождения в зоне разлома на контакте с серпентинитами. Оттуда были отобраны пробы кальцитового известняка (обр. ш10/12) и монофракции жильного кальцита (обр. ш10/12ж). Обр. ш10/12ж представлен кальцитом с незначительными (менее 1 %) примесями кварца и доломита. Было определено, что в юго-восточном направлении известняки выклиниваются и переходят в углисто-кремнистые породы. Вне зоны разлома известняки микрозернистые сгустково-детритовые, разбиты трещинами с кальцитом и углеродисто-кремнистым материалом [Анфимов и др., 2015]. Из них был отобран обр. ш1/14. Он представлен доломитом со значительной долей кварца (около 25%).

Арагонит встречен в шахте на глубине 240 м в околорудных породах массивных пирит-халькопиритовых руд. Породы представляет собой измененные вулканиты состава: кварц, слюда, полевые шпаты, альбит, анортит. Арагонит заполняет крупные трещины, представлен волокнистой разновидностью. Параметры решетки арагонита: a=4,958(3)Å b=7,967(5)Å c=5.739(8)Å. Нужно отметить, что в рудах, вскрытых при подземной отработке, встречается карбонат (преимущественно, кальцит, но иногда, сидерит) в ассоциации с баритом, гипсом и флюоритом.

Анализы проб жильных карбонатов на РЗЭ и элементы-примеси выполнялись в лаборатории ФХМИ ИГГ УрО РАН методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) на масс-спектрометре ELAN 9000 (аналитики Чередниченко Н.В., Дерюгина Л.К., Киселева Д.В.). Содержания редких и рассеянных элементов приведены в табл. 1.

По содержаниям РЗЭ и по их распределению (рис. 1) выделились 4 типа карбонатов. К 1 типу относятся жильные кальциты северо-западной части карьера, кривые распределения которых имеют отчетливый наклон, LREE> HREE и, либо отсутствие европиевой аномалии (обр. 17/14), либо Eu/Eu*> 1 (табл.1). Для них характерны и относительно высокие значения РЗЭ. К 2 типу относятся магнезиты, и доломиты юго-восточного борта, для которых характерны относительно высокие значения РЗЭ и Eu/Eu*< 1 (табл. 1), а также более высокие значения Ce/La (табл. 1). К 3 типу относятся доломитовый извест

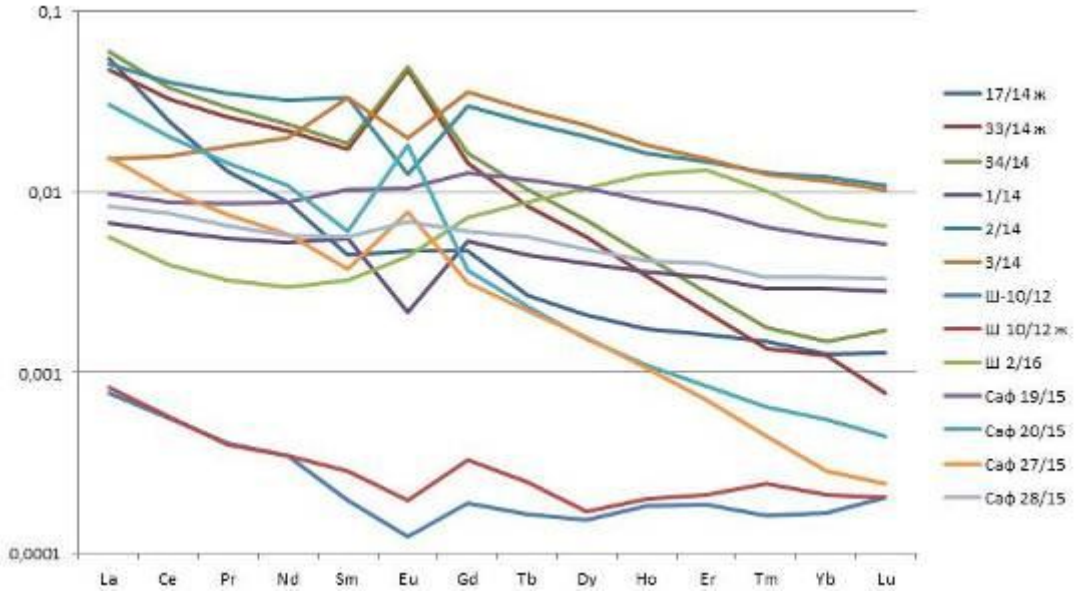


Рис. 1. Нормированные на хондрит [McDonough et al., 1995] содержания РЗЭ в жильных карбонатах Сафьяновского медноколчеданного месторождения.

Таблица 1. Содержание РЗЭ в карбонатах Сафьяновского месторождения

Эле-менты	17/14 ж	33/14 ж	34/14	1/14	2/14	3/14	Ш-10/12	Ш 10/12 ж	Ш 2/16	Саф 19/15	Саф 20/15	Саф 27/15	Саф 28/15
La	13.072	11.372	14.157	1.598	12.084	3.609	0.182	0.195	1.339	2.342	7.235	3.667	1.981
Ce	15.080	20.045	23.258	3.701	24.883	9.628	0.342	0.353	2.424	5.375	12.437	6.190	4.696
Pr	1.214	2.419	2.748	0.519	3.260	1.653	0.038	0.037	0.302	0.800	1.351	0.703	0.602
Nd	4.012	9.910	10.886	2.390	14.609	9.202	0.159	0.159	1.359	3.996	4.979	2.673	2.616
Sm	0.670	2.547	2.743	0.824	4.977	4.962	0.029	0.042	0.484	1.519	0.892	0.560	0.834
Eu	0.266	2.703	2.772	0.121	0.708	1.120	0.007	0.011	0.249	0.594	1.031	0.440	0.385
Gd	0.936	2.880	3.247	1.062	5.940	7.195	0.038	0.065	1.443	2.528	0.733	0.621	1.205
Tb	0.097	0.301	0.372	0.162	0.873	1.034	0.006	0.009	0.320	0.425	0.084	0.080	0.203
Dy	0.518	1.393	1.727	0.985	4.963	5.729	0.038	0.042	2.594	2.596	0.380	0.385	1.187
Ho	0.096	0.188	0.240	0.199	0.903	1.004	0.010	0.011	0.688	0.491	0.060	0.058	0.229
Er	0.262	0.346	0.447	0.543	2.377	2.458	0.030	0.034	2.126	1.261	0.135	0.113	0.645
Tm	0.037	0.034	0.044	0.073	0.316	0.310	0.004	0.006	0.252	0.157	0.016	0.011	0.083
Yb	0.206	0.202	0.239	0.470	1.940	1.841	0.027	0.034	1.177	0.910	0.088	0.046	0.547
Lu	0.032	0.019	0.042	0.070	0.267	0.254	0.005	0.005	0.160	0.128	0.011	0.006	0.081
Y	2.897	5.986	7.788	9.037	37.026	44.787	0.301	0.388	37.116	0.836	0.096	0.070	0.391
REE+Y	49.395	60.445	64.310	21.704	115.126	88.784	1.216	1.391	47.033	91.466	80.566	43.430	54.831
Ce*/Y*	0.37	1.11	0.84	0.28	0.34	0.60	0.21	0.30	0.08	8.83	15.08	16.85	8.46
E^N/E^N*	0.34	1.00	0.93	0.13	0.13	0.19	0.21	0.21	0.30	0.30	1.28	0.75	0.38

Примечание: $Ce^*/Y^* = Ce:(La-Eu)/Y:(Gd-Lu)$; $E^N/E^{N*} = E^N/\sqrt{(Sm^N*Gd^N)}$

няк и новообразованный кальцит из штольни западного фланга месторождения, причем распределение похоже на 2 тип по Eu/Eu*< 1 и отношению Ce/La. Они имеют наиболее низкие содержания РЗЭ. 4 тип распределения характеризуется средними значениями содержаний РЗЭ и пологими кривыми без европиевых аномалий, где LREE~ HREE, либо LREE< HREE (обр. 19/15, 28/15, ш 2/16). Особенно отличается от остальных кривая распределения РЗЭ для арагонита (обр. ш 2/16), где отчетливо HREE> LREE. Кроме того, для него характерно относительно высокое значение Y. Характерной особенностью карбонатов Сафьяновского месторождения является отсутствие цериевой аномалии, которая не выражена даже в известняках.

В монофракциях жильных карбонатов были исследованы стабильные изотопы $\delta^{13}C$, $\delta^{18}O$ (группа изотопных исследований ИГ Коми НЦ УрО РАН). Разложение карбонатов в ортофосфорной кислоте и измерение изотопного состава углерода и кислорода методом проточной масс-спектрометрии в режиме постоянного потока гелия (CF-IRMS) производились на аналитическом комплексе фирмы Thermo Fisher Scientific (Бремен, Германия), включающем в себя систему подготовки и ввода проб Gas Bench II, соединенную с масс-спектрометром DELTA V Advantage. Значения $\delta^{13}C$ даны в промилле относительно стандарта PDB, $\delta^{18}O$ – стандарта SMOW. При калибровке использованы международные стандарты NBS 18 и NBS 19. Ошибка определения $\delta^{13}C$ и $\delta^{18}O$ составляет ±0.1‰ (1σ). Результаты приведены в табл. 2.

Изотопные исследования показали (табл. 2), что в карбонатах Сафьяновского месторождения происходит облегчение изотопного С и О по сравнению с морскими карбонатами (известняк): $\delta^{13}C>1$; $\delta^{18}O > +20$ ‰ [Покровский, 2000; Ohmoto et al., 1979] (рис. 2). Особенно это заметно для кальцитов из пород северо-западном борта ($\delta^{13}C$ от -2.5 до -2.3 ‰). Значения $\delta^{13}C$ характерны для области распространения карбонат-кварцевых жил в скарнах [Bowman, 1998]. Значения $\delta^{13}C$ магнезита и доломита крупных жил подрудной толщи и арагонита находятся в области значений, присущих углероду гранитоидных магматических очагов (-8.0 до -5 ‰) [Ohmoto et al., 1979] и образуют группу точек в левой части диаграммы (рис. 2). По данным [Сорока и др., 2016], магнезит-доломитовая минерализация юго-восточного борта тесно связана с пострудными преобразованиями вмещающих пород.

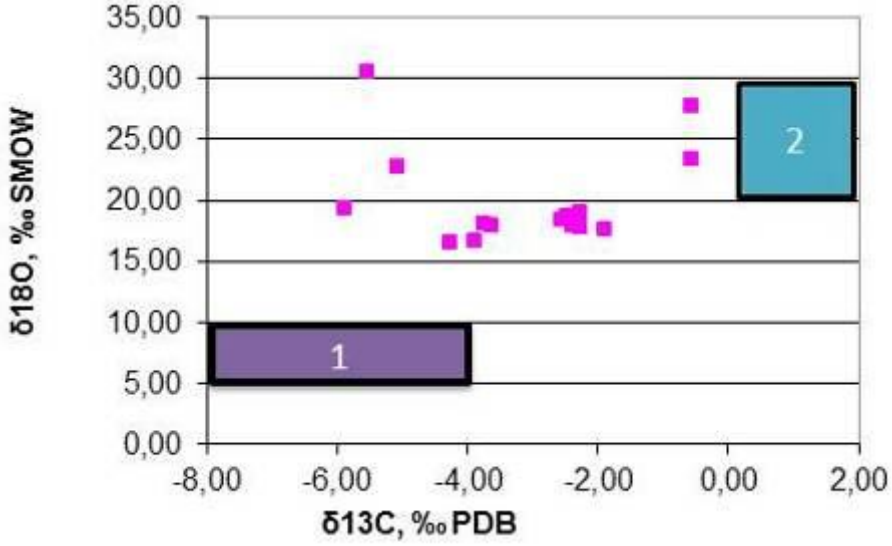


Рис. 2. Диаграмма распределения изотопных значений С-О в карбонатах Сафьяновского медноколчеданного месторождения. Поле 1 – магматический резервуар; поле 2 – морские осадочные карбонаты.

Таким образом, на Сафьяновском месторождении карбонаты надрудной толщи (северо-западный борт карьера) по содержанию и распределению РЗЭ и С-О изотопии за-

метно отличаются от карбонатов подрудной толщи (юго-восточной борт). Пологие тренды распределения РЗЭ и HREE>LREE в жильных карбонатах могут свидетельствовать об изменении pH и Eh флюида, в результате которого LREE образуют свои минеральные фазы (монацит, гояцит) [Притчин и др., 2014]. По данным [Колонин др., 2012], в близнейтраль

Таблица 2. Изотопный состав карбонатов Сафьяновского месторождения

Образцы, место отбора	**Минерал. состав**	**$\delta^{13}C$, ‰ PDB**	**$\delta^{18}O$, ‰ SMOW**
2/14, Ю-В борт карьера, гориз. 72 м (от забоя), жила в риодацитах	кальцит	-3.90	16.80
3/14, то же	магнезит	-4.30	16.70
7/14(м), то же	магнезит	-5.90	19.40
7/14(д), то же	доломит	-5.10	22.90
8/14, Юж. Борт карьера, контакт с рудным телом, гориз. 52 м	магнезит, сидерит	-0.6	27.8
17/14, С-З борт карьера, гориз.110 м, жила в андезитах	доломит , кальцит	-2.30	17.93
18/14, то же	кальцит	-2.41	18.02
33/14 то же	кальцит	-2.50	18.90
34/14 то же	кальцит	-2.30	19.20
Ш10/12, известняк, штольня, гл. 275 м	кальцит	-0.60	23.50
Ш1/14, известняк, скв. в штольне, гл. 275 м	доломит	-1.91	17.83
19/15, жила в околорудных метасоматитах, Юж. борт, гориз. 35 м	Fe-доломит, кальцит, сидерит, кварц	-2.57	18.61
20/15, жила на контакте брекчии андезита и риодацита, С-З борт, гориз.110 м	кальцит, кварц	-3.65	18.01
27/15, цемент тект. брекчии андезита, там же	кальцит, кварц	-2.40	18.49
28/15, жила в риодацитах, там же	доломит, сидерит, кварц	-3.77	18.18
Ш 2/16, шахта, жила в околорудных метсоматитах, гориз. -35 м	арагонит	-5.55	30.7

ном флюиде понижение концентраций РЗЭ+Y наблюдается при охлаждении раствора от 400 до 200ºС, причем La, Ce, Pr – в 3 раза, Nd – в 5, Sm, Eu, Gd – в 6 раз. В этом случае возможно обогащение жильных карбонатов, как LREE, так и HREE при суммарном низком содержании РЗЭ. Можно также предположить, что флюид, из которого отлагались магнезит, доломит юго-восточного борта имел более низкую температуру. Eu-аномалия может быть связана с изменением форм переноса Eu во флюиде. По данным [Колонин, 2006], в растворе Eu^{3+}присутствует в значительном количестве при флюидодоминирующем режиме. Можно ожидать, что на последующих стадиях геохимических процессов

«избыточный» Eu фиксируется в виде положительных аномалий. Отсутствие церивой аномалии в карбонатах также свидетельствует о проработке толщи гидротермальным флюидом. Можно сделать вывод, что характерные особенности жильных карбонатов рудных месторождений могут служить индикаторами эволюции гидротермального флюида, который вероятно имел магматическую составляющую.

Литература

1. Анфимов А.Л., Сорока Е.И., Лещев Н.В. Новые данные о фораминиферах в рудовмещающей толще Сафьяновского медноколчеданного месторождения (Средний Урал) // Бюл. Моск. Об-ва испытателей природы. Отдел геол, 2015. Т. 90, вып. 3. С. 23-26.
2. Колонин Г.Р. Физико-химические особенности европия как возможного индикатора условий минералообразования // Докл.Акад.наук, 2006. Т. 408. № 4. С. 508-511.
3. Колонин Г.Р., Широносова Г.П. Влияние кислотности-щелочности растворов на рапределение РЗЭ в процессах рудообразования (термодинамическое моделирование) // Докл. Акад. наук, 2012. Т. 443. № 5. С. 613-616.
4. Коровко А.В., Двоеглазов Д.А, Лещев Н.В. и др. Сафьяновское медно-цинковое колчеданное месторождение (Средний Урал) // Геодинамика и металлогения Урала. Свердловск: УрО АН СССР, 1991. С. 152 - 153.
5. Покровский Б.Г. Коровая контаминация мантийных магм по данным изотопной геохимии. М: Наука, 2000. 288 с.
6. Притчин М.Е., Сорока Е.И., Молошаг В.П., Замятин Д.А. Находки гойяцита в метасоматитах Сафьяновского медноклчеданного месторождения // Уральская мин. школа – 2014: Тез. докл. Екатеринбург: УГГГА, 2014. С.
7. Сорока Е.И., Притчин М.Е., Лютоев В.П., Галахова О.Л. Магнезитовая минерализация околорудных пород Сафьяновского медноколчеданного месторождения (Средний Урал) // Записки РМО, 2016. № 2. С. 96-109.
8. Bowman J.R. Stable-isotope systematics of scarns // Mineralized intrusion-related skarn systems // Mineralogical Association of Canada Short Course Series. Quebec City, Quebec, 1998. V. 26. P. 99–145.
9. McDonough W.F., Sun S.-s. The composition of the Earth // Chemical Geology. 1995. V. 120. No. 3-4. P. 223 – 253.
10. Ohmoto H., Rye R. O. Isotope of sulfur and carbon, in Barnes, H. L. Ed. Geochemestry of Hydrothermal deposits. N.Y.: John Wiley & Sons, 1979. P. 509-567.

ГЕНЕТИЧЕСКИЕ ВЗАИМООТНОШЕНИЯ МИНЕРАЛОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ С ПОРОДООБРАЗУЮЩИМИ СИЛИКАТАМИ В ХРОМИТИТАХ ЗОНАЛЬНЫХ КЛИНОПИРОКСЕНИТ-ДУНИТОВЫХ МАССИВОВ УРАЛА

Степанов С.Ю.[1], Варламов Д.А.[2], Козлов А.В.[3]
[1]Институт геологии и геохимии им. А.Н. Заварицкого, Екатеринбург, Stepanov-1@yandex.ru
[2]Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка
[3]Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург

Введение. Многолетние исследования платиноидной минерализации в хромититах зональных клинопироксенит-дунитовых массивах Урала и Мира позволили сформировать обширную базу результатов онтогенических исследований индивидов и агрегатов минералов платиновой группы (МПГ) и сопутствующих минералов дунитов и хромититов. Большинство исследователей детально анализировали взаимоотношения МПГ и хромшпинелидов, в меньшей степени был изучен характер взаимоотношений платиновых минералов и силикатов. Тем временем, именно исследование характера взаимоотношений Pt-Fe минералов и породообразующих силикатов может способствовать разрешению многочисленных противоречий, возникающих при решении вопросов генезиса хромит-платинового оруденения.

В рамках данного исследования детально охарактеризованы взаимоотношения первичных Pt-Fe минералов с породообразующим оливином и разнообразные силикатные включения в МПГ. Необходимо отметить, что срастания Pt-Fe минералов с оливином представляют большую редкость, столь же редки и включения силикатных минералов в МПГ.

Взаимоотношения Pt-Fe минералов и породообразующего оливина из дунитов. Реальные наблюдения взаимоотношений Pt-Fe интерметаллидов и породообразующего оливина рассматриваются в ограниченном числе исследований [3; 1; 8]. А.Н. Заварицкий [3] и А.Г. Бетехтин [1] описывают цепочечные обособления платиновых минералов и хромшпинелида в серпентинизированных дунитах. Однозначная интерпретация генетических взаимоотношений минералов в таких агрегатах (рис. 1а) затруднительна, прежде всего, по причине замещения первичных Pt-Fe интерметаллидов минералами группы тетраферроплатины, а также вследствие повсеместного распространения в области межзерновых границ серпентинового агрегата. При наблюдении таких взаимоотношений у большинства исследователей, знакомых с основными принципами генетической минералогии, могут возникнуть два варианта формирования минерального агрегата. Первый – кристаллизация платиновых минералов и хромшпинелида до формирования основного объёма оливина с образованием огранённых индивидов. Второй – рост метакристаллов Pt-Fe минералов и хромшпинелида в уже сформированном дуните вдоль трещин. Детальные исследования обширных выборок индивидов и агрегатов МПГ из дунитов Светлоборского массива позволили Н.Д. Толстых с соавторами [8] утверждать, что морфология зерен Pt-Fe интерметаллидов свидетельствует об образовывании большей их части одновременно с кристаллизацией оливина, до хромита или совместно с ним. Результаты наших исследований подтверждают этот вывод. На рисунке 1б в плоском сечении отчётливо видно, что железистая платина срастается с хромшпинелидом с формированием поверхностей совместного роста. Часть её кристалла, выходящая за пределы хромшпинелидового агрегата, идиоморфна и имеет, судя по наблюдаемым плоским сечениям, кубический габитус. Зёрна практически неизменённого оливина производят впечатления ксеноморфных индивидов.

Включения в минералах платиновой группы. Весьма важным источником генетической информации являются силикатные включения в индивидах минералов платиновой группы. Эти включения пользуются ограниченным распространением. Основное внимание уделено исследованию включений хромшпинелидов, Os-Ir-(Ru) интерметаллидов и

сульфидов ЭПГ в Pt-Fe матрице. Силикатные включения в изоферроплатине с наибольшей степенью детальности описаны на материалах из Нижнетагильского массива [9]. Ограниченное количество информации по силикатным включениям в платиновых минералах опубликовано по результатам исследования зональных массивов Корякии [2] и Светлоборского массива на Среднем Урале [5].

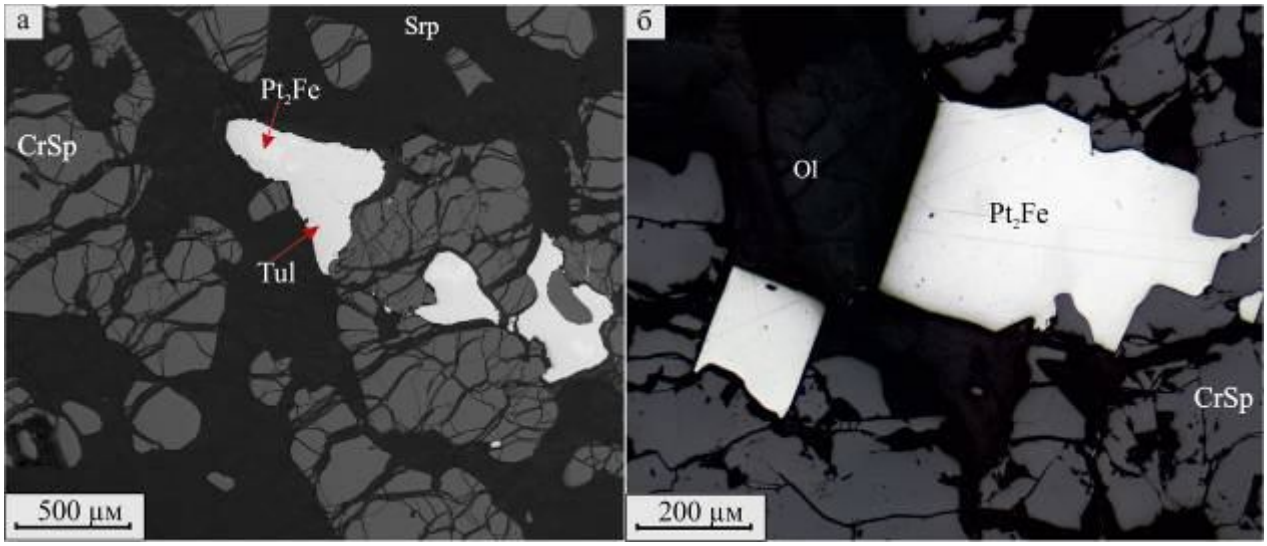


Рис. 1. Взаимоотношения Pt-Fe минералов с хромшпинелидом и силикатами из хромит-платиновых руд Нижнетагильского массива: а – Новый дунитовый карьер, б – Старый дунитовый карьер. Pt_2Fe – железистая платина, Tul – туламинит, CrSp – хромшпинелид, Srp – серпентин, Ol – оливин; а – фото в режиме BSE, электронный микроскоп Tescan Vega, аналитик Ю.Л. Крецер; б – фото В.Д. Ляхницкой в отражённом свете

В агрегатах МПГ из Сосновского дунитового тела были выявлены включения амфибола и оливина. Эти минералы обнаружены в виде хорошо огранённых кристаллов призматического облика. Особого внимания заслуживают срастания силикатов с многочисленными зёрнами иридия в Pt-Fe матрице. В случае с амфиболом отчётливо видно (рис. 2а), что иридий в виде изометричных зёрен нарастает на уже сформированные кристаллы амфибола. Непосредственно в зёрнах иридия, срастающихся с амфиболом, наблюдается распад твёрдого раствора с обособлением изоферроплатины. Столь же любопытен характер взаимоотношений индивидов оливина с иридием, осмием и изоферроплатиной. Оливин по отношению к пластинчатым кристаллам осмия в наблюдаемых сечениях отчётливо ксеноморфен (рис. 2б). Аналогичное положение оливин занимает и по отношению к иридию. Тем временем фрагменты индивидов оливина, врастающие в изоферроплатину, характеризуются прямолинейными границами с предположительным развитием собственных простых форм (рис. 2в).

Индивиды амфибола и оливина, изученные с использованием растровой электронной микроскопии, не обладают отчётливо выраженной зональностью и характеризуются стабильностью химического состава. Состав амфибола (таблица), обнаруженного в качестве включений в МПГ, занимает промежуточное положение между магнезиогастингситом и магнезиогорнблендитом и приблизительно отвечает формуле $(Ca_{1,82}Na_{0,14})_{1,96}(Mg_{3,29}Fe_{0,91}Al_{0,79}Ti_{0,07}Mn_{0,01})_{5,0}(Si_{6,45}Al_{1,57})_{8,02}O_{22}$ $(OH_{1,86}F_{0,14})_2$. По составу оливин отвечает формуле $(Mg_{1.90}Fe_{0.10})_2(SiO_4)$. Его магнезиальность варьирует в диапазоне Mg# = 0,90–0,93.

Обсуждение результатов. Ранее б*о*льшая часть скоплений иридия, сосредоточенных в Pt-Fe матрице, описывались как продукт распада твёрдого раствора [6], включая и крупные тела распада. Однако нарастание иридия на силикатный минерал исключает формирование его индивидов вследствие процессов распада и позволяет говорить о его прямой кристаллизации из расплава или раствора. В иридии, в свою очередь, наблюда-

ются распадные структуры изоферроплатины. Такого рода распад формируется при температурах ниже 845ºС [11], что позволяет однозначно считать кристаллизацию амфибола следствием высокотемпературного магматического процесса на стадии предшествующей формированию основного объёма Pt-Fe минералов. Оливин, исходя из генетических особенностей его индивидов, в отличие от амфибола, образуется позже осмия и иридия, но раньше основного объёма изоферроплатины.

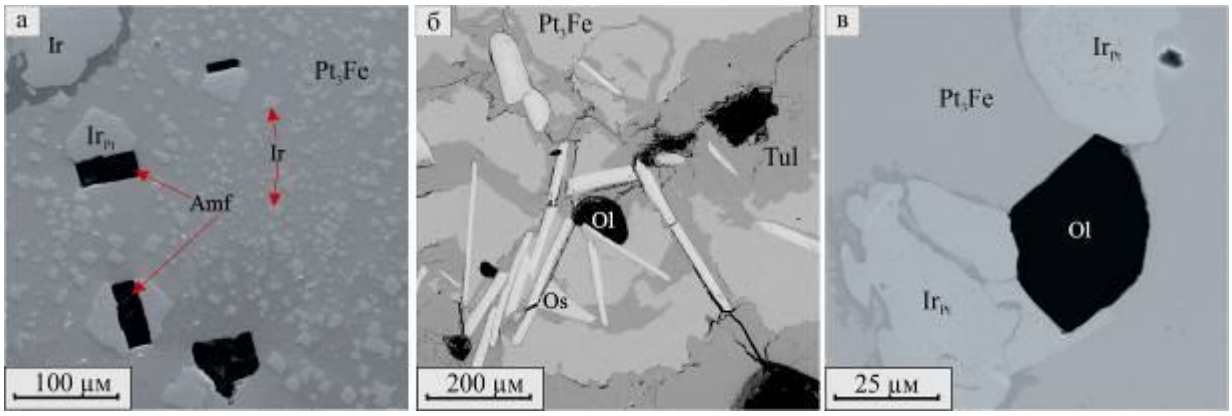


Рис. 2. Характер взаимоотношений включений силикатов и матрицы, состоящей из минералов платиновой группы. Amf – амфибол, Ol – оливин, Pt_3Fe – изоферроплатина, Ir – иридий, Os – осмий, Ir_{Pt} – иридий с распадом изоферроплатины.

Таблица. Состав амфибола и оливина – минералов включений в МПГ Сосновского дунитового тела

№	*Мин.*	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	NiO	F	Cl	∑
1	*Amf*	47.81	0.82	10.79	6.64	0.22	16.88	12.42	1.85	0.46	0.09	0.38	0.09	98.45
2	*Amf*	47.31	0.70	10.72	6.54	0.25	16.54	12.02	1.84	0.43	0.07	0.31	0.04	96.77
3	*Amf*	47.69	0.66	11.42	7.76	0.13	15.74	12.12	2.11	0.52	0.04	–	0.02	98.21
4	*Amf*	47.60	0.60	11.37	7.55	0.18	16.08	11.86	2.25	0.50	0.01	–	–	98.00
5	*Amf*	49.73	0.54	10.34	4.85	0.31	18.80	13.15	1.56	0.50	0.06	0.30	–	100.14
6	*Ol*	40.47	0.16	–	5.95	0.20	51.90	0.13	–	–	–	–	–	98.81
7	*Ol*	40.97	0.02	–	5.53	0.14	51.85	0.23	–	–	0.14	–	–	98.97
8	*Ol*	41.14	–	–	4.33	0.18	53.36	0.15	–	–	–	–	–	99.16
9	*Ol*	41.28	–	0.02	4.05	0.43	53.64	0.04	0.21	–	0.08	–	–	99.77

Примечание. Прибор: Tescan VEGA-II XMU (ИЭМ РАН, Черноголовка); аналитик Д.А. Варламов; прочерк – ниже предела обнаружения. Минералы: *Amf* – амфибол (магнезиогорнблендит), *Ol* – оливин.

Если принять во внимание весь онтогенез МПГ в хромит-платиновых рудных системах [10], то с учётом новых данных можно предположить, что первыми формируются Os-Ir-(Ru) интерметаллиды. Их включения обнаружены в том числе и в хромшпинелиде [7]. По результатам исследования включений в Pt-Fe минералах вслед за образованием минералов тугоплавких платиноидов кристаллизуются породообразующие силикаты. Затем происходит образование Pt-Fe минералов. Однако характер взаимоотношений Pt-Fe минералов и оливина из дунита (см. рис. 1а) указывают на то, что формирование основного объёма железистой платины происходит раньше преобладающего количества оливина. Разные варианты взаимоотношений оливина и изоферроплатины указывают на их формирование в ходе единого процесса, но в разных временных интервалах.

Состав минералов включений также свидетельствует в пользу их первично-магматического происхождения. Амфибол из включений по составу аналогичен амфиболу из амфиболсодержащих перидотитов дайкового поля в юго-западной части дунитового тела Светлоборского массива и близок к составу амфиболов из горнблендитов и исситов, слагающих дайковые тела в Светлоборском и Каменушенском массивах на Среднем Урале.

При этом магнезиогорнблендит, обнаруженный в Pt-Fe минералах Сосновского тела, существенно отличается от метаморфогенного амфибола, найденного в МПГ из рудопроявления Н.К. Высоцкого Светлоборского массива [5]. Оливин, заключённый в изоферроплатину, по концентрации и характеру распределения элементов примесей и, прежде всего CaO и NiO, аналогичен оливинам из дунитов большинства зональных клинопироксенит-дунитовых массивов [4]. В целом изученные включения амфибола и оливина по составу отвечают силикатам, обнаруженным в Pt-Fe интерметаллидах Нижнетагильского массива [9]. Эти силикаты описаны как продукт кристаллизации магматической системы, породившей платиноидную минерализацию [9].

Заключение. Описанные в ходе исследования генетические взаимоотношения силикатов и минералов платиновой группы свидетельствует об их формировании в ходе единого процесса. В ходе этого процесса в числе первых кристаллизуются минералы, состоящие преимущественно из тугоплавких элементов платиновой группы, затем происходит образование основного объёма хромшпинелида и далее, отчасти совместно с оливином, формируется преобладающее количество Pt-Fe интерметаллидов. Результаты, полученные в ходе исследования, наглядно демонстрируют определяющую роль первично магматических процессов в формировании хромит-платинового оруденения в зональных клинопироксенит-дунитовых массивах Урала.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-35-00151\18.

Литература

1. Бетехтин А.Г. Платина и другие минералы платиновой группы. Москва: Издательство академии наук СССР, 1935. 148 с.

2. Вильданова Е.Ю, Зайцев В.П., Кравченко Л.И. Ланда Э.А. и др. Корякско-Камчатский регион – новая платиноносная провинция России. Спб.: Изд-во картфабрики ВСЕГЕИ, 2002. 383 с.

3. Заварицкий А.Н. Коренные месторождения платины на Урале. Л.: Изд-во Геологического комитета, 1928. 56 с.

4. Ланда Э.А., Марковский А.Б., Сидоров Е.Г., Толмачёва Е.В. Об особенностях состава оливинов из дунитов зональных массивов Корякии и Камчатки // Записки ВМО, 2001. №1. С. 60–66.

5. Пушкарёв Е.В., Телегин Ю.М., Телегина Т.В. Состав включений в платиноидах как индикатор низкотемпературного постмагматического генезиса МПГ в дунитах Светлого Бора, Платиноносный пояс Урала // XV чтения памяти А.Н. Заварицкого. Геодинамика, рудные месторождения и глубинное строение литосферы, 2012. С. 218–220.

6. Рамдор. П. Рудные минералы и их срастания. М.: Иностранная литература, 1962. 1118 с.

7. Степанов С.Ю., Малич К.Н., Козлов А.В., Баданина И.Ю., Антонов А.В. Платиноидная минерализация Светлоборского и Вересовоборского клинопироксенит-дунитовых массивов Среднего Урала (Россия) // Геология рудных месторождений, 2017. Т. 59. № 3. С. 238–250.

8. Толстых Н.Д., Телегин Ю.М., Козлов А.П. Коренная платина Светлоборского и Каменушенского массивов Платиноносного пояса Урала // Геология и геофизика, 2011. Т. 52. № 6. С. 775–793.

9. Johan Z. Platinum-group minerals from placers related to the Nizhni Tagil (Middle Urals, Russia) Uralian-Alaskan-type ultramafic complex: ore-mineralogy and study of silicate inclusions in (Pt, Fe) alloys // Mineralogy and Petrology, 2006. V. 87. P. 1–30.

10. Stepanov S.Yu., Palamarchuk R.S., Kutyrev A.V. Evolution of the chromite-platinum mineralization of zonal clinopyroxenite-dunite massifs of the Middle Ural // Magmatism of the Earth and related strategic metal deposits. Proceedings of XXXIV International Conference. Editors V.A. Zaitsev, V.N. Ermolaeva. 2017. P. 274–276.

11. Tolstykh N., Sidorov E.G., Krivenko A.P. Platinum-group element placers associated with Ural-Alaska type complexes // Mineralogical Association of Canada Short Course 35, 2005, Oulu. Finland, P. 113–143.

О СТРОЕНИИ И ФОРМАХ НАХОЖДЕНИЯ МИНЕРАЛОВ КАЛЬЦИТОВЫХ КАРБОНАТИТОВ КОВДОРСКОГО МАССИВА

Степанова К.Д.
Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, geologicalmind@yandex.ru

Ковдорский щелочно-ультраосновной массив – один из наглядных представителей в ряду подобных комплексов Карело-Кольского региона. Ковдорский рудный район является экономически освоенным [Иванюк и др., 2002]. В пределах массива существует несколько месторождений, которые имеют промышленное значение [Афанасьев, 2011]. В данный момент разрабатываются два из них: месторождение комплексных бадделеит-апатит-магнетитовых руд (БАМР) и месторождение апатит-штаффелитовых руд, ниже которого располагается крупное тело неизмененных кальцитовых карбонатитов с апатитовой и редкометалльной вкрапленностью. Этот объект известен как месторождение апатит-карбонатных руд и именно он сейчас находится в стадии детальной разведки [Афанасьев, 2011; Базай и др., 2014]. Апатит-карбонатные руды ранее не использовались в качестве полезного ископаемого и для них не существует конкретной технологии отработки. Следовательно, результаты изучения минералогических и структурных особенностей руд могут быть использованы при составлении перспектив их использования.

Для оптических исследований пород были изготовлены прозрачно-полированные шлифы. Минераграфические исследования препаратов проводились с использованием поляризационного микроскопа Olympus BX51, оборудованного цифровой камерой SIMAGIS 2P-3C.

Преобладающими минералами кальцитовых карбонатитов, что представляют промышленный интерес, являются кальцит и апатит. В меньшей степени развиты магнетит, бадделеит и пирохлор

Кальцит, главный породообразующий минерал, занимает от 70 до 99% изучаемых пород. Минерал представлен идиоморфными призматическими и пластинчатыми кристаллами, размер которых может достигать нескольких см (рис. 1). Повсеместно минеральные агрегаты кальцита содержат включения апатита, а также слюды (флогопита), рудных минералов (магнетита, пирротина).

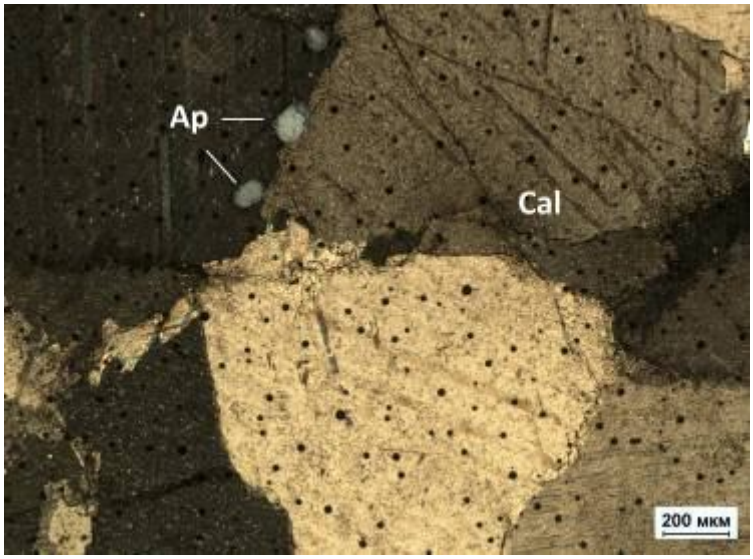


Рис. 1. Кальцитовый карбонатит. Характерная форма выделения кальцита. Кальцита. Развитие апатитовых индивидов на границах кристаллов кальцита. Здесь и далее: Са – кальцит, Ар – апатит. Фото петрографического шлифа с использованием поляризационного микроскопа Olympus BX51 (николи +).

Апатит является вторым по распространенности минералом пород. Его количество колеблется в широком пределе от 1 до 15% объема пород. Характерная форма выделения минерала – трещиноватые зерна призматического габитуса до 3 мм (рис. 2). Нередко округлые зерна апатита слагают цепочки и минеральные скопления на границах ин-

дивидов кальцита. Также можно наблюдать менее распространенные игольчатые кристаллы апатита, крупность которых может достигать несольких мм (рис. 3). Как правило, подобные выделения минерала включены в кристаллы кальцита или располагаются между ними.

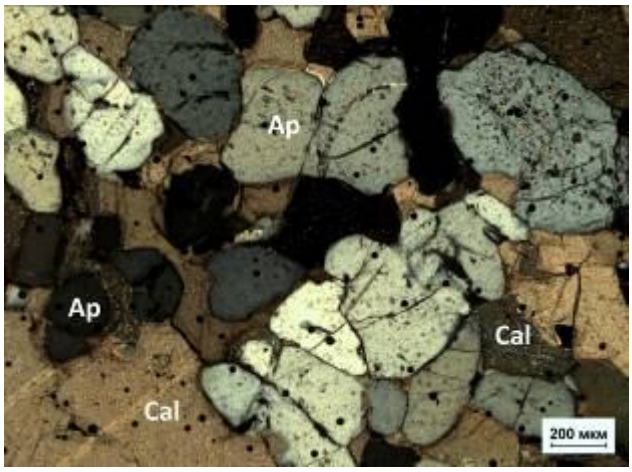


Рис. 2. Апатит-кальцитовый карбонатит. Зернистый агрегат апатита. Фото петрографического шлифа с использованием поляризационного микроскопа Olympus BX51 (николи +).

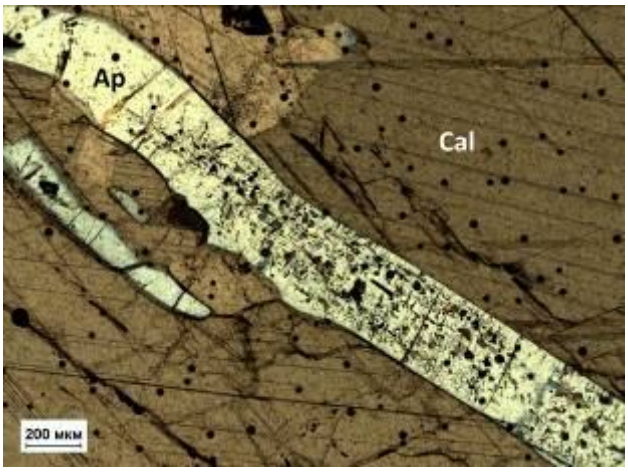


Рис. 3. Апатит-кальцитовый карбонатит. Игольчатые кристаллы апатита. Фото петрографического шлифа с использованием поляризационного микроскопа Olympus BX51 (николи +).

Магнетит относится к второстепенным минералам кальцитовых карбонатитов, процентное содержание которого не превышает 5%. Основная часть зерен ксеноморфного облика, реже встречаются идиоморфные индивиды (рис. 5). Крупность минерала составляет от первых десятых мм до первых мм. В магнетите отмечаются аллотриоморфные включения кальцита и апатита, реже слюды (рис. 4).

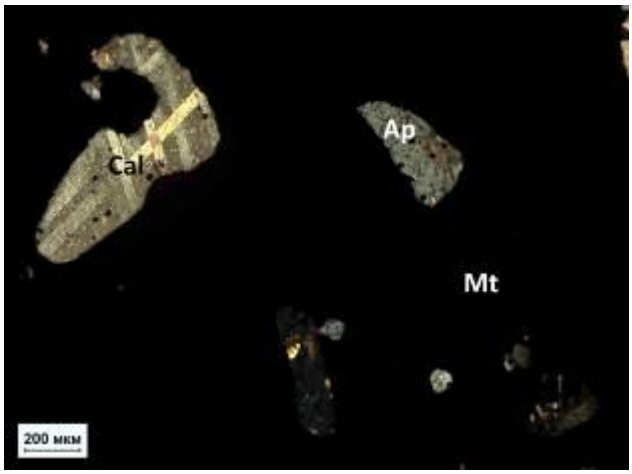


Рис. 4. Включения кальцита и апатита в магнетите. Здесь и далее: Mt – магнетит. Фото петрографического шлифа с использованием поляризационного микроскопа Olympus BX51 (николи +).

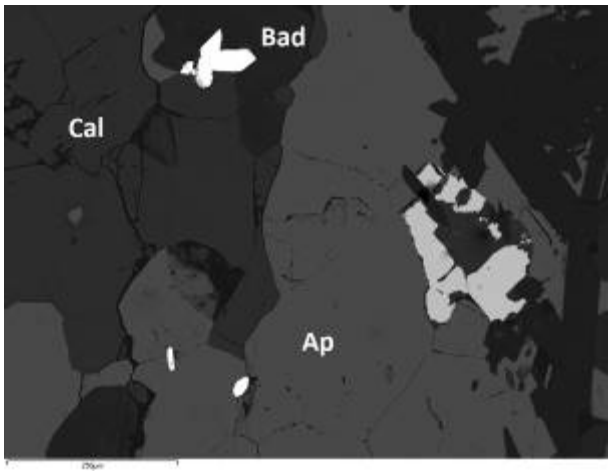


Рис. 5. Бадделеитовый двойник, вросший в карбонат. Ксеноморфное зерно магнетита. Bad – бадделеит. Изображение BSE.

Бадделеит имеет подчиненное значение в изучаемых породах. Минерал встречается в виде призматических кристаллов до первых десятых мм, которые зачастую срастаются между собой и формируют двойники. Бадделеитовые вростки нередко наблюдаются в кальцитовых агрегатах (рис. 5).

В ассоциации с бадделеитом диагностирован *пирохлор*, который также относится к акцессорным минералам. Образует уплощенные октаэдрические кристаллы и ксеноморфные выделения.

Таким образом, в результате проведенных исследований можно сделать следующие обобщения. Среди минералов кальцитовых карбонатитов, представляющих промышленный интерес, выделяется несколько морфологических разновидностей. Соответственно, каждая из обозначенных вариаций имеет разные взаимоотношения с сосуществующими минералами. При последующих исследованиях данных пород необходимо тщательно изучить минеральные ассоциации с подробными морфологическими характеристиками и их взаимоотношения с целью разработки оптимальной технологии обогащения апатит-карбонатных руд.

Литература

1. Иванюк Г.Ю., Яковенчук В.Н., Пахомовский Я.А. Ковдор. Апатиты: Изд. Минералы Лапландии, 2002.

2. Афанасьев Б.В. Минеральные ресурсы щелочно-ультраосновных массивов Кольского полуострова. СПб: Изд-во «Роза ветров», 2011.

3. Базай А.В., Горяинов П.М., Елизарова И.Р., Иванюк Г.Ю., Калашников А.О., Коноплёва Н.Г., Михайлова Ю.А., Пахомовский Я.А., Яковенчук В.Н. Новые данные о редкоземельном потенциале Мурманской области. ВЕСТНИК Кольского научного центра РАН. 2014. № 4(19), С. 50-65.

УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИЕ ПОРОДЫ ВЕРХНЕПРОТЕРОЗОЙСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ ПОЛЯРНОГО УРАЛА

Уляшева Н. С.
Институт геологии Коми НЦ УрО РАН

Черные сланцы, привлекают внимание геологов благодаря повышенному содержанию в них золота, платины и редкоземельных элементов. В Центральной тектонической зоне Полярного Урала углеродсодержащие породы распространены в разрезах верхнехарбейской и минисейшорской свит няровейской серии, а также немурюганской свиты. Няровейская серия верхнего рифея [5] образует две зоны распространения: протягивается с западной стороны вдоль раннепротерозойских комплексов, а также граничит с восточной стороны с марункеуским комплексом [3]. Немурюганская свита верхнего рифея согласно залегает на няровейской серии и наблюдается в западной области Центральной тектонической зоны. По данным предшественников верхнепротерозойские отложения характеризуются надкларковыми значениями серебра, цинка, свинца, ванадия, фосфора и платиноидов [2].

Проведена типизация углеродсодержащих пород няровейской серии (ручьи Нярошор, Графитовый, Ингилорьеган) и немурюганской свиты (р. Немуръеган) по петрографическому и петрогеохимическому составу, а также по содержанию в них благородных металлов.

Петрографические исследования проводились под микроскопом в шлифах. Содержания петрохимических компонентов получены с помощью метода мокрой химии и комплексного метода мокрой химии и рентгенофлуоресцентного анализов в Институте геологии Коми НЦ РАН в ЦКП «Геонаука». Содержания благородных металлов, редких и редкоземельных элементов определялись с помощью кислотного разложения исходных образцов и дальнейшего анализа с помощью секторного масс-спектрометра с ионизацией в индуктивно связанной плазме (FS HR ICP-MS) Element2, а также на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой Agilent 7700 (ICP-MS) в Институте геологии Коми НЦ УрО РАН.

Углеродсодержащие породы верхнехарбейской свиты няровейской серии представлены хлорит-мусковит-кварцевыми низкоуглеродистыми и углеродистыми черными сланцами с содержанием $C_{орг}$ – 1.01–4.03 %. В вышележащей минисейшорской свите няровейской серии распространены эпидот-альбит-хлорит-карц-серицитовые, мусковит-кварцевые и хлорит-мусковит-кварцевые низкоуглеродистые и углеродистые черные сланцы ($C_{орг}$ – 0.74–4.11 %). Углеродистые кварциты этой свиты имеют низкие количества $C_{орг}$ – 0.25–0.35 %. В немурюганской свите встречаются низкоуглеродистые кварц-карбонатные черные сланцы ($C_{орг}$ – 0.80–1.11 %). Углеродистое вещество в породах заполняет полосы, а также образует комковатые и пылевидные выделения.

Для определения состава протолита и фациальной принадлежности углеродсодержащих пород использована диаграмма A-S-C [1], на которой точки составов эпидот-альбит-хлорит-карц-серицитовых черных сланцев минисейшорской свиты приурочены к терригенно-углеродистой формации, а кварциты тяготеют к кремнисто-углеродистой области (рис. 1). Точки составов мусковит-кварцевых и хлорит-мусковит-кварцевых образований няровейской серии занимают промежуточную область между терригенно-углеродистой и кремнисто-углеродистой формациями и являются, скорее всего, кремнистыми породами с примесью терригенного материала. Кварц-карбонатные черные сланцы немурюганской свиты близки по составу к карбонатно-углеродистой формации.

Согласно классификации Я.Э. Юдовича, эпидот-альбит-хлорит-кварц-серицитовые черные сланцы являются гипосиаллитами, мусковит-кварцевые и хлорит-мусковит-кварцевые метаморфиты относятся к силлитам, а кварц-карбонатные породы к карбонатолитам.

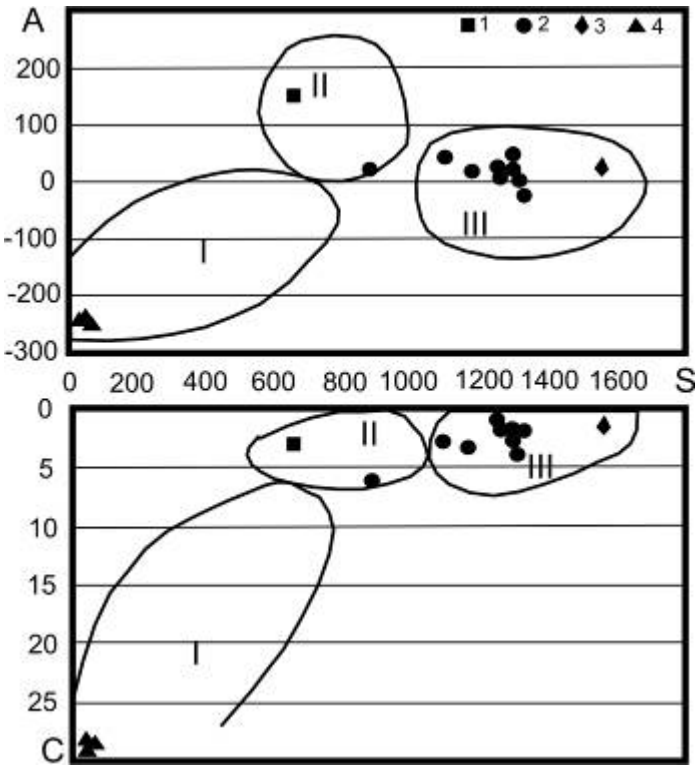


Рис. 1. Точки составов верхнепротерозойских углеродсодержащих пород Полярного Урала на диаграмме A-S-C [1]. Точки составов пород: 1 - эпидот-альбит-хлорит-карц-серицитового черного сланца минисейшорской свиты няровейской серии, 2 - мусковит-кварцевых и хлорит-мусковит-кварцевых черных сланцев вехнехарбейской и минисейшорской свит няровейской серии, 3 – углеродистого кварцита минисейшорской свиты няровейской серии, 4 – кварц-кварбонатных черных сланцев немурюганской свиты.

Если сравнивать содержания редкоземельных элементов в изучаемых углеродсодержащих породах с содержаниями их в NASC (палеозойский глинистый сланец верхней континентальной коры), то отмечается, что наиболее близкий к нему состав имеют эпидот-альбит-хлорит-кварц-серицитовые сланцы, сформировавшиеся по терригенным породам – пелитам [4]. Содержания РЗЭ ниже в мусковит-кварцевых и хлорит-мусковит-кварцевых кремнисто-терригенных образованиях, а меньше всего в аквагенном кварците и в кварц-карбонатной породе. Из этого следует, что основным источником редкоземельных элементов в черных сланцах верхнепротерозойских отложений является глинистое вещество.

Типичный элемент для черных сланцев – U. Максимальные аномальные его содержания характерны для эпидот-альбит-хлорит-карц-серицитовых терригенных сланцев минисейшорской свиты и составляют – 110 г/т, поэтому эти породы могут считаться как «рудные». В мусковит-кварцевых и хлорит-мусковит-кварцевых терригенно-кремнистых черных сланцах няровейской содержания этого элемента варьирует от 2.9 до 84%, а самые низкие содержания характерны для аквагенных кварцитов и кварц-карбонатных пород – 0.28–3.7 %. Повышенные содержания урана в породах няровейской серии, вероятно, связаны с поступлением в бассейн седиментации урансодержащих терригенных образований или кислой пирокластики [6].

Черные сланцы няровейской серии имеют повышенные содержания Ir (до 0.2 г/т) и Pd (до 0.7 г/т). В единичном случае в хлорит-мусковит-кварцевом терригенно-кремнистом черном сланце, расположенном в восточной зоне распространения няровейской серии на контакте с гранитоидным массивом, выявлено содержание Au, достигающее промышленного значения (2.6 г/т). Кварц-карбонатные черными сланцы немурюганской свиты имеют надкларковые содержания Pd (до 0.1 г/т) и золота (до 0.01%).

В результате проведенных исследований установлено:

1. Углеродсодержащие породы няровейской серии представлены эпидот-альбит-хлорит-карц-серицитовыми терригенными; мусковит-кварцевыми и хлорит-мусковит-кварцевыми терригенно-кремнистыми низкоуглеродистые и углеродистые черными сланцами, а также углеродистыми аквагенными кварцитами. В немурюганской свите они являются кварц-карбонатными низкоуглеродистыми черными сланцами.

2. Основным источником РЗЭ и U для верхнепротерозойских черных сланцев является терригенный материал, привнесенный в бассейн седиментации.

3. Перспективным объектом на золото можно считать черные сланцы восточной зоны распространения няровейской серии, в котором содержание этого элемента достигает промышленных значений и где созданы наиболее благоприятные условия для его концентрации в этих породах: наличие крупных гранитных интрузий и непосредственная близость Главного Уральского надвига.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-35-00146 мол_а, а также при поддержке Программы фундаментальных исследований РАН № 18-5-5-19.

Литература

1. Горбачев О.В., Созинов Н.А. Некоторые петрохимические и геохимические аспекты типизации углеродистых отложений докембрия // Проблемы осадочной геологии докембрия. – М.: Наука, 1985. Вып. 10. С. 46–57

2. Душин В.А., Сердюкова О.П., Малюгин А.А. и др. Государственная геологическая карта Российской Федерации масштаба 1:200000. Издание второе. Серия Полярно-Уральская. Листы Q-42-I, II. Объяснительная записка. СПб.: ВСЕГЕИ, 2007. 340 с.

3. Уляшева Н.С. Метабазиты харбейского комплекса (Полярный Урал) // Отв. ред. А.М. Пыстин. Сыктывкар, 2012. 98 с.

4. Уляшева Н.С., Гракова О.В. Первичный состав пород няровейской серии (Полярный Урал) // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН, 2016. № 2. С. 24–35.

5. Уляшева Н.С., Пыстин А.М., Пыстина Ю.И., Гракова О.В., Хубанов В.Б. U–Pb LA-SF-ICP-MS датирование цирконов из верхнепротерозойских отложений Полярного Урала // Материалы Всероссийской научной конференции с международным участием «Геодинамика, вещество, рудогенез Восточно-европейской платформы и ее складчатого обрамления». Сыктывкар, 2017. С. 223–224.

6. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Элементы-примеси в черных сланцах. Екатеринбург: Наука, 1994. 303 с.

ВЕЩЕСТВЕННЫЙ СОСТАВ Cu-Ni СУЛЬФИДНОЙ РУДЫ ПОСЛЕ ЕЕ ПЛАВЛЕНИЯ

Федоров С.А.[1], Шваб Е.А.[2], Амдур А.М.[2], Асадов О.И.[2]
[1]Институт металлургии УрО РАН, Екатеринбург
[2]Уральский государственный горный университет, Екатеринбург

Минералогические исследования техногенного сырья, направленные на изучение состава и свойств минералов, позволяют определить возможность их вовлечение во вторичную переработку [1]. Довольно богатым таким сырьем являются шлако- и шламоотвалы металлургических переделов, в частности Норильских металлургических комбинатов, где происходят потери как цветных, так и благородных металлов. Последние привлекают к себе особый интерес: ресурсы благородных металлов в шлаках только Никелевого завода оцениваются более чем в 20 т [2]. Поэтому вопросы, связанные с изучением такого материала и повышения извлечения ценных компонентов из него, являются вполне актуальными. В целом, проводились работы по изучению вещественного состава металлургических шлаков как медного, так и никелевого производства [1, 4, 5]. Однако, чтобы понимать, как себя ведут те или иные полезные компоненты в металлургическом переделе, необходимо изучить, помимо оксидной составляющей - шлака, сульфидную - штейн. Полноценные исследования всего процесса: моделирование плавления сульфидной руды (концентрата) и изучения вещественного состава всех компонентов конечного продукта, еще не проводились.

Для модельного образца была взята Cu-Ni сульфидная руда, суммарное содержание в которой платиноидов 4.5 г/т. Минеральный состав руды следующий (в % объем.): пирротин 55-60%, халькопирит 20%, пентландит 15%, силикаты (диопсид, хлорит, плагиоклаз) 5-10%. Руда массивная, среднезернистая. Помимо основных минералов были установлены монацит, циркон, магнетит и сперрилит (рис. 1). Последний является главным рудным минералом платины, образует клиновидные зерна возле магнетита. Однако, по данным В.И. Смирнова [3], от 20 до 50 отн.% платины находится в рудообразующих сульфидах (халькопирит, пирротин) в качестве примесей (Талнахский рудный район).

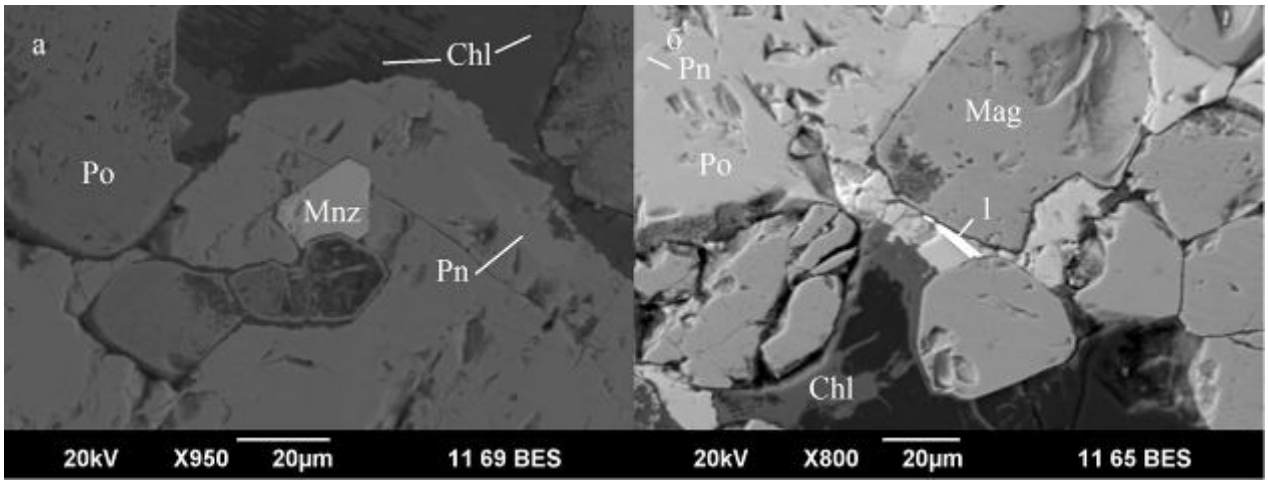


Рис. 1. а) Изометрический кристалл монацита в ассоциации сульфидных минералов; б) Клиновидный кристалл сперриллита в окружении изометрических и октаэдрических кристаллов магнетита. Условные обозначения: Mnz - монацит; Po - пирротин; Pn - пентландит; Chl - хлорит; 1 - сперрилит; Mag - магнетит. Снимки получены на СЭМ в режиме BSE.

Плавление модельного образца происходило в печи сопротивления при температуре 1300ºС и выдержке при ней в течении 15 мин. Образец перед плавкой измельчался до

размерности зерен 1 мм и помещался в алундовый тигель. Размер пробы составлял 0.5 кг.

После проведения эксперимента нами был получен дифференцированный расплав, нижнюю основную часть 90% занимал штейн (смесь сульфидов Fe, Cu и Ni), верхнюю - шлак (силикатное стекло) 8% и тонкая серая корочка (смесь оксидов Fe и Cu) 2%. Для шлаковой составляющей и исходной руды были проведены ICP-MS анализы на содержание платиноидов и сопутствующих компонентов для относительного сравнения их потерь в ходе плавки (табл. 1). Все анализы выполнены в Институте геологии и геохимии УрО РАН (аналитик Киселева Д.В.).

Таблица 1. Содержание платиноидов и связанных с ними элементов до и после плавления (в шлаковой части) по данным результатам анализа ICP-MS (в г/т).

	Исходная руда	**Шлак**	**Серебристая корочка**		**Исходная руда**	**Шлак**	**Серебристая корочка**
Co	767.46	152.88	842.83	**Pd**	2.52	1.66	1.51
Ni	17399.00	468.72	4159.42	**Ag**	9.42	0.67	0.27
Cu	21628.66	2149.33	20443.92	**Sb**	0.11	0.36	0.11
Mo	23.48	6.58	13.13	**Ir**	0.013	0.013	0.011
Ru	0.10	0.004	0.054	**Pt**	1.12	0.127	0.537
Rh	0.92	0.065	0.52	**Au**	0.133	н/о	н/о

Из таблицы 1 видно, что потери платиноидов весьма существенные (суммарное содержание в шлаке, а также в серой корочке, недалеко уходит от содержания в руде – 1.87 и 2.63 г/т против 4.67 г/т, соответственно. Также значительные потери связаны с цветными металлами - Cu и Ni (0.2-2 % масс. и 0.04-0.4 % масс.). Более детальные данные по содержаниям платиноидов в шлаках приведены в источнике [2].

Все полученные три фазы (штейн, шлак и серая корочка) изучались под сканирующим электронным микроскопом на базе Института геологии и геохимии УрО РАН.

Серая корочка, располагающаяся на поверхности стекловатого шлака, имеет неровную, бугристую поверхность, пористую текстуру, состоит из скелетных кристаллов оксида Fe (размеры не более 100 мкм). Последние образуют друзовидные агрегаты (рис. 2). Поверхность кристаллов оксида Fe инкрустирована октаэдрическими кристаллами оксида Cu (размер их от 1 до 10 мкм). Другие минеральные фазы обнаружены не были. Предположительно, благородные металлы здесь находятся в качестве механических примесей в упомянутых минералах.

Шлак представляет собой стекловатую массу с небольшим количеством пор (не более 10%), размер которых не превышает 2 мм. Содержит в себе многочисленные корольки и скелетные кристаллы главных сульфидов (пирротина, пентландита и халькопирита, рис. 3). Корольки имеют размеры от 1 до 500 мкм, средний - 10 мкм. Скелетные кристаллы образуют сети: чередующиеся друг за другом корольки создают прямые линии в шлаке, которые пересекаются под разными углами. На поверхности корольки часто переходят в сульфаты, имеющие изометрическую и нитевидную формы. Образуют мелкозернистую и тонковолокнистую смесь, однако можно выделить 3 сульфата: сульфат Fe и Cu - часто нитевидные образования, значительно преобладает в количестве, сульфаты (Fe, Cu, Ni) и Cu - изометрические зерна. Их химический состав приведен в таблице 2. Так же наблюдаются помимо сульфатов редкие кристаллы барита, окида Ho, пирротина и оксида Fe. Последний образует скелетные кристаллы и дендритовые образования (рис. 3).

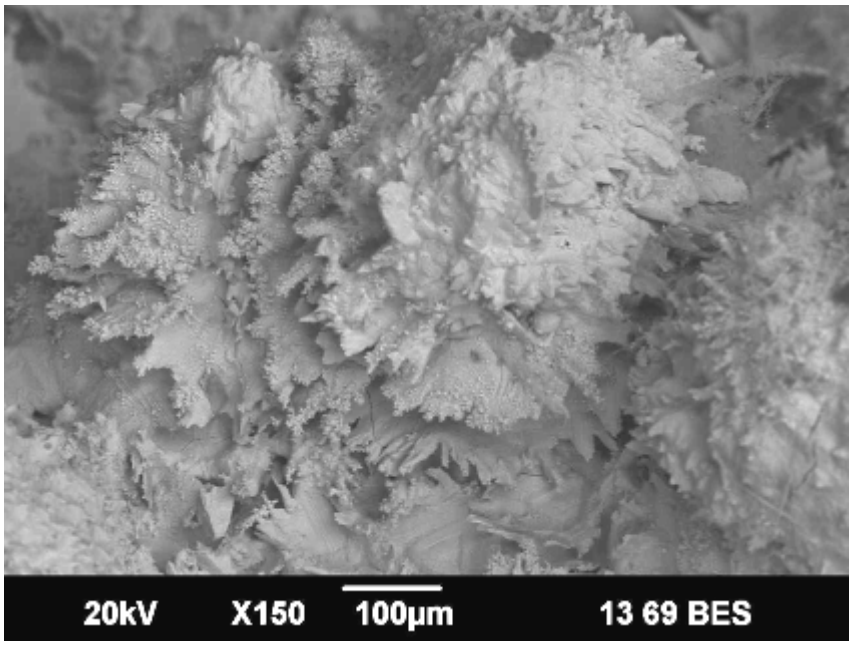


Рис. 2. Скелетные кристаллы и их сростки оксида железа, поверхность которых инкрустирована кристаллами оксида меди (размеры до 10 мкм). Снимки получены на СЭМ в режиме BSE.

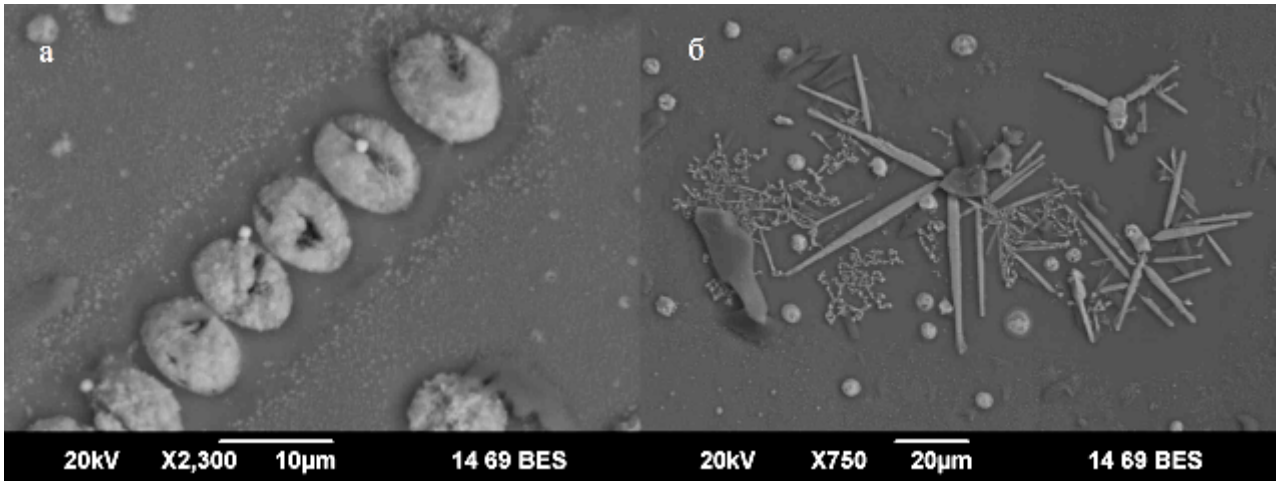


Рис. 3. а) Корольки и параллельный сросток скелетных кристаллов основных сульфидов (Fe, Ni, Cu); б) Скелетные и дендритовые образования оксидов Fe в окружении корольков основных сульфидов. Снимки получены на СЭМ в режиме BSE.

Благородные металлы в шлаке не обнаружены: предположительно они находятся в виде механической или изоморфной примеси в сульфидных корольках. В источниках [4, 5] платиноиды в шлаках установлены в виде интерметаллидов Pt-Ni-Fe, Pb-Pd-S, Pd-Sn, размерами в среднем первые мкм, которые находятся в тесной ассоциации с другими интерметаллидами и сульфидами. Также благородные металлы отмечены в качестве примесей в сульфидах [4, 5]. Бедная минерализация в описываемом шлаке в сравнении с производственными [4, 5] связана с быстрым остыванием самого шлака: многие фазы попросту не успели раскристаллизоваться. Аналогично Макаров В.А. и др. [5] описывают большое наличие корольков рудообразующих сульфидов в шлаках.

В штейновой части фактически сохраняется исходный состав руды (за исключением наличия силикатных минералов, которые все ушли в шлак): преобладающее количество пирротина 60-65% объем., магнетит 5-10% объем., остальная доля приходится примерно в равной части на халькопирит и пирротин (химический состав сульфидов и интер-

металлида приведен в табл. 2). Магнетит заполняет интерстиции между зернами сульфидов, а также образует в них закономерные вростки. Среди новообразованных фаз наблюдается интерметаллид Ni и Fe (у Макарова В.А. и др. [5] он описывается, как аваруит FeNi) и платина (возможно также интерметаллид Pt-Fe-Ni, из-за мелких размеров - 0.5-1 мкм трудно идентифицировать), которая находится в тесной ассоциации с первым минералом. Интерметаллид Ni и Fe (рис. 4) образует скелетные кристаллы, преимущественно в пирротине, размер которых варьирует от 0.1 до 15 мкм; забирает в себя значительную долю платины. Содержит примеси (в % масс.): S 0.41-5.40; Cu 2.77-3.92; Co 1.01-1.36; Pt 2.25-4.44. Платина образует каплевидные зерна, размером 0.5-1 мкм, в упомянутом интерметаллиде (рис. 4). Макаров В.А. и др. [5] описывая металлургический шлак, так же отмечают тесную связь большого количества Pt и Pd фаз с интерметаллидом Ni и Fe.

Таблица 2. Химический состав сульфидов, сульфатов и интерметаллидов (в точке) после плавления рудной массы.

	O	**S**	**Fe**	**Co**	**Ni**	**Cu**	**Hg**	**Pt**
	Штейн							
Пирротин $Fe_{1-x}S$		50.00-51.06	43.82-45.97	0.61*	1.59-5.50	1.04-2.16	2.30-2.49	0.18-0.41
Халькопирит $CuFeS_2$		24.40-27.21	13.83-18.07		0.38-3.06	50.44-58.09		0.63*
Пентландит $(Fe, Ni)_9S_8$		14.51-17.09	36.17-37.01		38.56-44.93	3.55-4.48		
Интерметаллид Ni, Fe		0.41-5.40	31.64-36.48	1.01-1.36	53.56-63.74	2.77-3.92		2.25-4.44
	Шлак							
Пентландит $(Fe, Ni)_9S_8$	4.17	37.47	47.62		10.19			
Сульфат Fe, Cu	26.54-34.78	8.19-17.12	10.24-42.05		0.75-3.74	20.24-37.67		
Сульфат Fe, Cu, Ni	16.12-35.91	12.10-26.57	25.06-37.09		11.30-11.53	8.69-14.79		
Сульфат Cu	15.87	22.91	5.04		0.48	52.75		

Примечание к таблице: анализы сделаны на энергодисперсионном микроанализаторе OXFORD INCA Energy 450 (аналитик Готтман И.А.). Данные приведены в виде min-max. Все результаты в весовых %. * - единичные наблюдения.

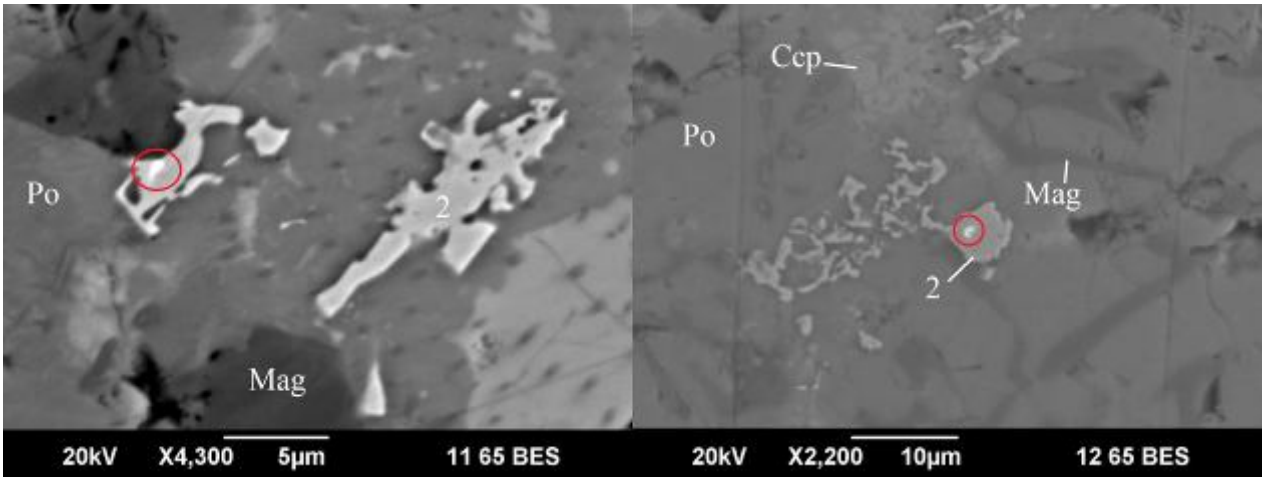


Рис. 4. Каплевидные зерна платины (выделены красным кругом) в скелетных кристаллах интерметаллида Ni и Fe. Условные обозначения: 2 - интерметаллид Ni и Fe; Po - пирротин; Mag - магнетит; Ccp - халькопирит. Снимки получены на СЭМ в режиме BSE.

Еще одна существенная часть платины осталась в пирротине, среднее содержание которой составляет 0.2 %масс (табл. 3). Пирротин так же содержит постоянные примеси Ni 1.59-5.50 % масс. и Cu 1.04-2.16 % масс.

Таблица 3. Химический состав кристаллов пирротина (в точке) после плавления рудной массы.

	S	**Fe**	**Co**	**Ni**	**Cu**	**Pt**	**Сумма**
Спектр 8	51.06	45.37		1.99	1.17	0.18	99.77
Спектр 15	50.56	45.37		1.69	2.16	0.21	99.99
Спектр 22	50.9	45.40		1.90	1.50	0.40	100
Спектр 23	50.36	43.82	0.61	3.00	1.95	0.25	99.99
Спектр 28	50.70	45.60		1.90	1.50	0.20	100
Спектр 30	50.00	43.26		5.50	1.04	0.20	100
Спектр 40	50.88	45.97		1.82	1.11	0.21	99.99
Спектр 47	50.86	45.26		1.59	1.37	0.41	99.49

Примечание к таблице: Анализы сделаны на энергодисперсионном микроанализаторе OXFORD INCA Energy 450 (аналитик Готтман И.А.). Все результаты в весовых %.

Поскольку окислительная обстановка была только над поверхностью тигля, соответственно, основная часть материала находилась в восстановительной среде, а в ней сульфиды устойчивы при более высоких температурах. Это является одной из основных, и пожалуй, главных причин такого скудного изменения в минеральном составе.

Таким образом, основная часть платины в процессе плавления концентрируется преимущественно с новообразованными интерметаллидами Ni-Fe и выделяется там в качестве собственных минеральных фаз. Другая доля благородного металла сосредоточена в качестве примеси в пирротине, который даже при высоких температурах металлургического передела (1200-1300ºС) в восстановительной среде не разлагается. В шлаковой составляющей платина аналогично ассоциирует с перечисленными минералами [5]. Форма ее нахождения в серой поверхностной корочке пока не установлена.

Литература:

1. Сабанова М.Н., Орехова Н.Н., Горбатова Е.А. Технологическая минералогия медных шлаков // Минералогия техногенеза. 2015. № 16. С. 107-114.
2. Петров Г.В., Бодуэн А.Я., Мардарь И.И., Иванов Б.С., Богинская А.С. Ресурсы благородных металлов в техногенных объектах горно-металлургического комплекса россии // Успехи современного естествознания. 2013. № 3. С. 145-148.
3. Рудные месторождения СССР. В 3-х т. Под ред. акад. В.И. Смирнова. Изд. 2-е, перераб. и доп. Т. 3. М., «Недра», 1978. 496 с.
4. Шамов В.Н., Юрьев А.И., Матвеева С.И., Алексеева Л.И., Чегодаев В.Д. Изучение вещественного состава шлаков металлургического цеха медного завода ЗФ ГМК "Норильский никель" // Цветные металлы. 2006. № 9, С. 49-52.
5. Макаров В.А., Михеев В.Г., Самородский П.Н. Минералогия шлакоотвалов Норильского никелевого завода // Горный журнал. 2016. № 3, С. 50-55.

ОКСИД Ho В ШЛАКАХ ПЛАВЛЕНИЯ Cu-Ni МАССИВНОЙ СУЛЬФИДНОЙ РУДЫ

Федоров С.А.[1], Шваб Е.А.[2], Амдур А.М.[2], Асадов О.И.[2]
[1]Институт металлургии УрО РАН, Екатеринбург
[2]Уральский государственный горный университет, Екатеринбург

С каждым годом область применения редкоземельных элементов (далее РЗЭ) значительно расширяется, а поэтому растет спрос этих металлов на рынке. Соответственно, необходимо увеличивать уровень добычи данных полезных компонентов. Помимо основных природных месторождений РЗЭ, существуют альтернативные источники: бедные техногенные отходы, получаемые при производстве промышленных материалов; конвертерные пыли, шлаки, красные шламы алюминиевого производства и т.д. Перечисленные источники могут содержать значительные количества РЗЭ. Поэтому вопрос об их форме нахождения в таких образованиях и особенно получение чистых оксидов интересующих металлов является весьма актуальным.

На сегодняшний день РЗЭ извлекают преимущественно гидрометаллургическими методами. Пирометаллургия в отношении этих элементов затруднена в связи с нахождением их в форме фосфатов, температура диссоциации которых свыше 2000ºС. Однако поведение РЗЭ в ходе плавления комплексных руд (а точнее, полученных из них концентратов), где первые могут выступать попутным компонентом, исследованы слабо. Имеются работы касательно обнаружения Yb^{3+} в шлаковых стеклах металлургического производства [1], но там установлено только его наличие и не более. В настоящей работе установлено не просто наличие и содержание конкретных РЗЭ, но и обнаружены их минеральные фазы в шлаковой части расплава сульфидной руды.

Исследовалась Cu-Ni массивная сульфидная руда, где суммарное содержание РЗЭ не превышает 15 г/т (табл. 1). Руда дробилась до размерности зерен не более 1 мм, помещалась в алундовый тигель и устанавливалась в печь сопротивления. Нагревался материал до 1300ºС в окислительной обстановке и выдерживался при этой температуре в течении 10 мин. В результате получался дифференцированный расплав, основную часть которого занимала смесь сульфидов (штейн), верхнюю часть - шлак, который покрывается на поверхности тонкой корочкой из оксидов железа и меди. Таким образом, по большей мере, происходила имитация пирометаллургического передела, в котором происходит концентрация и извлечение Cu и Ni. Для исходной руды и шлаковой части расплава были определены содержания РЗЭ методом ICP-MS, анализы которых выполнены в Институте геологии и геохимии УрО РАН (аналитик Киселева Д.В.). Данные приведены в таблице 1.

Как видно из таблицы 1, в шлаковой части расплава произошла концентрация РЗЭ (их количество увеличилось вдвое в сравнении с исходной рудой) и в ней, в газовых полостях, были обнаружены кристаллы оксида Ho. Их происхождение на настоящий момент остается неясным. В исходной руде авторами был обнаружен только один минерал РЗЭ - монацит $TRPO_4$. Он представлен толстотаблитчатыми и изометрическими кристаллами (рис. 1), а также сростками, размерами от 12 до 20 мкм, в тесной ассоциации с сульфидами (пирротином). Минерал концентрирует в себе широкий спектр РЗЭ: La 10.1-14.4%, Ce 22.4-31.6%, Pr 2.5-3.6%, Nd 9.4-11.7%, Sm 1.3-1.9% (табл. 1). Однако Ho обнаружено в нем не было. Проблема, как уже утверждалось ранее, заключается в тугоплавкости фосфатов. Единственным фактором более ранней диссоциации фосфата (при более низкой температуре) может служить наличие в руде компонентов, выступающих в качестве флюса. Помимо монацита, в источнике [2] описываются еще апатит, бадделеит и алланит, которые могут присутствовать в исследуемой руде, к тому же часть из них может при наличии флюса выделить оксиды РЗЭ.

Оксид гольмия представлен призматическими кристаллами (рис. 2), одна из простых форм на которых - ромбическая призма (встречаются кристаллы с поперечным

Таблица 1. Содержание редкоземельных элементов до и после плавления (в шлаковой части) руды по данным результатам анализа ICP-MS (в г/т).

	Шлак	**Стально-серая корочка на поверхности шлака**	**Исходная руда**		**Шлак**	**Стально-серая корочка на поверхности шлака**	**Исходная руда**
Y	2.354	0.651	1.481	**Tb**	0.157	0.046	0.062
La	4.354	1.247	2.286	**Dy**	1.057	0.306	0.385
Ce	10.129	3.029	5.393	**Ho**	0.223	0.071	0.076
Pr	1.328	0.382	0.662	**Er**	0.661	0.176	0.225
Nd	5.329	1.562	2.590	**Tm**	0.101	0.025	0.032
Sm	1.143	0.341	0.513	**Yb**	0.680	0.170	0.216
Eu	0.315	0.102	0.140	**Lu**	0.104	0.025	0.035
Gd	1.060	0.353	0.433	**Th**	1.193	0.468	0.618

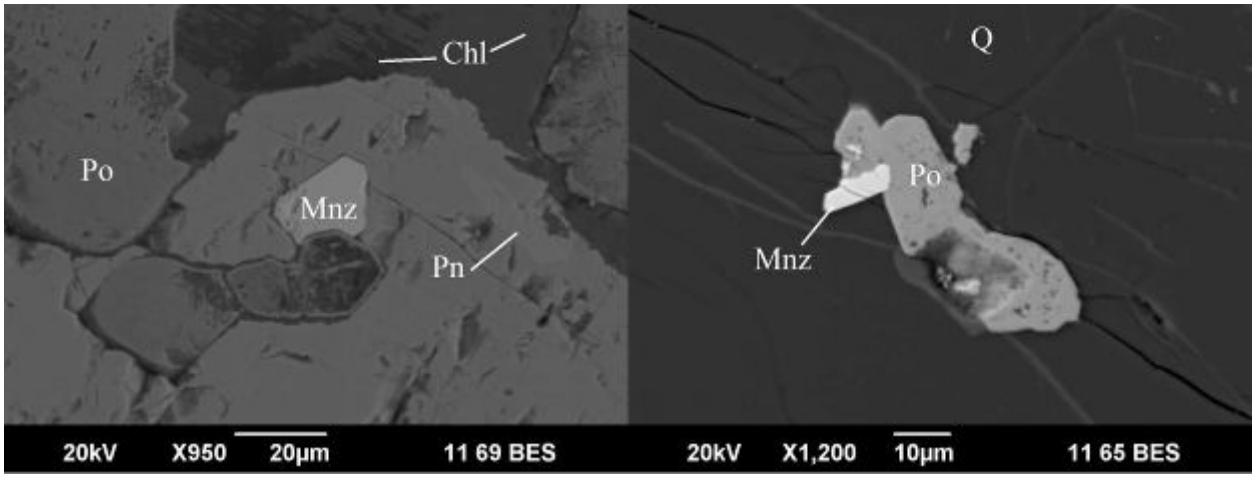


Рис. 1. Изометрические и толстотаблитчатые кристаллы монацита - Ce в тесной ассоциации с сульфидными минералами. Условные обозначения: Mnz - монацит; Po - пирротин; Pn - пентландит; Q - кварц; Chl - хлорит. Снимки получены на СЭМ в режиме BSE.

Таблица 2. Химический состав кристаллов монацита (в точке) из массивной Cu-Ni сульфидной руды.

Название спектра	O	P	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Th	Сумма
Спектр 38	30.7	13.1	13.3	27.8	3.0	10.5		1.7	100.0
Спектр 43	31.8	13.0	10.3	23.5	2.7	10.6	1.9	6.1	100.0
Спектр 44	33.8	13.9	14.4	28.3		9.6			100.0
Спектр 62	27.3	13.9	11.5	26.3	3.0	11.1	1.6	5.3	100.0
Спектр 67	27.9	13.5	10.1	22.4	2.5	9.4	1.5	12.8	100.0
Спектр 69	24.0	13.5	14.3	31.6	3.6	11.7	1.3		100.0

Примечание к таблице: Анализы сделаны на энергодисперсионном микроанализаторе OXFORD INCA Energy 450 (аналитик Готтман И.А.) в Институте геологии и геохимии УрО РАН. Все результаты в весовых %.

сечением в виде ромба), что указывает на низшую категорию сингонии. Кристаллы образуют параллельные сростки, размеры их варьируют от 4 до 15 мкм. Часть зерен

расщепленные (с одной стороны имеют веерообразную, многоглавую вершину). Содержит примеси Fe до 6% (табл. 1). Сами кристаллы оксида гольмия располагаются в газовых полостях, пустотах и лежат на поверхности стекловидного шлака в окружении сульфидных капель, что не исключает возможного их образования из флюидной составляющей расплава.

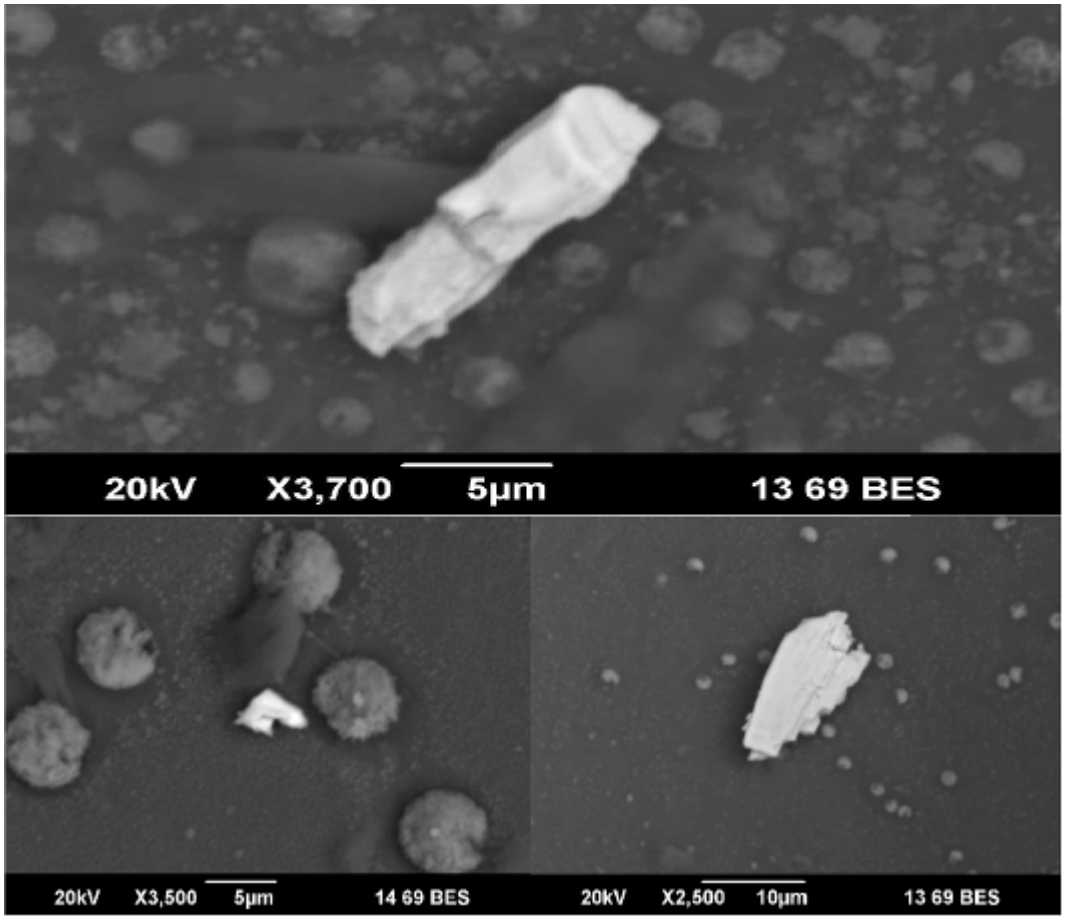


Рис. 2. Призматические кристаллы оксида гольмия (Ho_2O_3) на поверхности афанитового шлака, в окружении сульфидных капель. Снимки получены на СЭМ в режиме BSE.

Также в полостях был обнаружен единичный призматический кристалл оксида иттербия, содержащий немаленькую примесь железа (до 5%), что все наводит на мысль о присутствии в шлаке помимо оксидов РЗЭ еще и ортоферритов [3]. Последние имеют очень важное значение для промышленности, поскольку нашли широкое применение в радиоэлектронике.

Таблица 3. Химический состав кристаллов оксида Ho (в точке) из шлаков плавления массивной Cu-Ni сульфидной руды.

Название спектра	O	Ho	Yb	Fe	Сумма
Спектр 18	34.6	53.1		6.2	100
Спектр 21	26.4	66.0		4.7	100
Спектр 28	15.2		77.5	5.3	100
Спектр 34	15.3	81.0		2.0	100

Примечание к таблице: Анализы сделаны на энергодисперсионном микроанализаторе OXFORD INCA Energy 450 (аналитик Готтман И.А.) в Институте геологии и геохимии УрО РАН. Все результаты в весовых %.

По данным химического анализа, приведенного в таблице 3, были рассчитаны кристаллохимические формулы соединений, которые соответствуют Ho_2O_3 и Yb_2O_3:

$$Ho_{1,53\text{-}1,88}Fe_{0,12\text{-}0,47}O_3$$
$$Yb_{1,68}Fe_{0,32}O_3$$

Общая формула ортоферрита $TRFeO_3$. Здесь соотношение TR/Fe = 1/1. В рассчитанной формуле соотношение минимум достигает 3/1 и оно увеличивается. Поэтому полученные образования невозможно отнести к ортоферритам, однако наличие последних в шлаках не стоит исключать.

В результате проведенного исследования в шлаковой составляющей после плавки Cu-Ni руды впервые были установлены и описаны кристаллы Ho_2O_3, (до этого упоминание наличия оксида металла из группы РЗЭ в шлаках металлургического производства не отмечалось). Так как плавка массивной сульфидной руды (при минимальном содержании силикатных компонентов) в большей мере имитирует металлургический передел получения меди и никеля, то гипотетически возможно нахождение данных кристаллов оксидов металлов в шлаках Cu-Ni производства. К тому же образование довольно чистых оксидов редкоземельных элементов и, предположительно, ортоферритов при пирометаллургической обработке может указывает на новую методику их получения в качестве попутного сырья при производстве Cu и Ni.

Литература

1. Потапов Д.С., Мороз Т.Н., Потапов С.С. Обнаружение Yb^{3+} в шлаковых стёклах металлургических заводов Урала методом комбинационного рассеяния света // Успехи современного естествознания. 2011. № 7. С. 48-51.
2. Гриценко Ю.Д., Серова А.А. Минералы концентраторы редкоземельных элементов в базит-гипербазитовых интрузивах Норильского района // Известия высших учебных заведений. Геология и разведка. 2017. №3. С. 56-65.
3. Уайт Р. Обзор последних работ по магнитным и спектроскопическим свойствам редкоземельных ортоферритов // УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК. Том 103. № 4. 1971. С. 593-607.

НОВЫЕ ДАННЫЕ ПО РУДНОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ В АРГИЛЛИТАХ Au-Ag КИРЧЕНОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Федоров С.А.[1], Якимов Т.С.[2], Закомалдина А.В.[3], Чиглинцева Н.А.[3]
[1]Институт металлургии УрО РАН, Екатеринбург
[2]Дальневосточный федеральный университет, Владивосток
[3]Уральский государственный горный университет, Екатеринбург

Кирченовское месторождение золота и серебра является относительно новым, открытое в 90х годах и разрабатываемое с 2015 года, и довольно малоизученным. Подробно изучались лишь кварцевые жилы и, в какой-то степени, вмещающие их метасоматические породы. Однако, особый интерес могут представлять аргиллиты с сульфидной минерализацией, которые могут быть богаты добываемыми благородными металлами. На этом месторождении рудная минерализация в таких породах изучена слабо, поэтому вопрос минералогии золота и серебра в аргиллитах остается актуальным.

Само Кирченовское золото-серебрянное месторождение расположено на правом берегу р. Турга, в 6 км северо-восточнее пос. Калангуй. Участок входит в состав Тургинского рудного узла, Кукульбейского рудного района [1]. Месторождение приурочено к сложной зоне окварцевания, пропилитизации и березитизации в экзоконтакте Шахтаминских гранитоидов. Рудоносные зоны второго порядка мощностью 25-62 м вмещают крутопадающие кварцевожильные тела протяженностью от 25 до 2500 м. Рудные минералы представлены золотом, самородным серебром, аргентитом, арсенопиритом, галенитом, пиритом, сфалеритом, халькопиритом и блеклой рудой, а в зоне окисления - церусситом, скородитом, англезитом и гидроокислами железа. Содержание золота 1.57-2.04 г/т, серебра до – 84.4 г/т. Часть золота в виде тонких вкрапленников находиться в арсенопирите (содержание As в руде 2.8%) [2].

Помимо кварцевых жил, метасоматитов и зоны окисления, довольно таки богатая рудная минерализация на Кирченовском месторождении наблюдается в аргиллитах, которые относятся к *таменгинской свите* ранней юры (J_1tm) и находятся вблизи зоны контакта гранитного массива и терригенной толщи. Аргиллиты голубовато-серого цвета со слабой слоистостью и гранолепидобластовой структурой, сложены серицитом и гидрослюдой (85-90 %) и небольшим количеством кварца (до 10%). В этих породах наблюдается многочисленные вкрапленники и линзы сульфидов (размерами до первых см), которые детально на этом месторождении, конкретно в аргиллитах, не описывались.

Для аргиллитов Кирченовского месторождения был проведен ICP-MS анализ в ЦКП «Геоаналитик» Института геологии и геохимии УрО РАН (аналитик Киселева Д.В.), которым было выявлено довольно богатое содержание благородных металлов: 5.8 г/т золота, около 700 г/т серебра и порядка 2 г/т Pd. Данные результата анализа приведены в таблице 1.

Таблица 1. Содержание рудных и сопутствующих элементов в аргиллите Кирченовского месторождения по результатам анализа ICP MS.

Элемент	Содержание, г/т	Элемент	Содержание, г/т
Co	8.4	**Pd**	2.3
Ni	19	**Ag**	686
Cu	1106	**Sb**	390
Zn	933	**W**	100
As	52743	**Au**	5.8
Mo	9.5	**Pb**	9722
Rh	0.15	**Bi**	1.2

Помимо благородных металлов, в аргиллитах содержатся такие полезные компоненты, как мышьяк (до 5%), свинец (до 1%), медь (до 0.1%) и др. Эти данные указывают на комплексное сырье и возможное большое количество минеральных фаз.

Визуально из рудных минералов различаются только два минерала: пирит и арсенопирит, размеры которых не превышают 3-4 мм. Исследования под сканирующим электронным микроскопом помогли установить наличие еще 9 минералов. Список всех рудных минералов, а также результаты их химического анализа (в точке) приведены в таблице 2. Все анализы сделаны в Институте геологии и геохимии УрО РАН.

Таблица 2. Химический состав рудных минералов (в точке) из аргиллита Кирченовского месторождения.

Название минерала	O	S	Ca	Fe	Cu	Zn	As	Ag	Sb	Au	Pb
Сульфид серебра Ag_2S		7.69-11.84		0.23-1.67	0.89			82.92-91.87			
Ялпаит Ag_3CuS_2		16.38		2.1	12.12			67.90			
Ковеллин CuS		31.75		0.82	56.48			9.23			1.68
Фрейбергит $(Ag, Cu)_{10}(Fe, Zn)_2Sb_4S_{13}$		22.86-23.28		3.51-4.17	26.50-29.23	3.20-3.37		10.97-14.36	28.20-28.8		
Арсенат Ag и Pb	20.13-22.68			5.06-6.15	0.35-0.64	0.91-1.23	7.59-12.54	42.54-49.02			7.15-12.59
Галенит PbS		10.48-18.21		1.54-10.73						1.91	65.35-86.03
Пирит FeS_2		51.55-54.10		41.42-45.14			0.76-1.37				
Арсенопирит FeAsS		21.2-22.32		32.59-33.71			42.09-45.36		0.36		
Карминит $PbFe_2[AsO_4]_2(OH)_2$	22.76-26.25			13.87-15.45		2.96-4.47	24.08-25.97				26.75-33.10
Мацапелит $Ca_2Fe_3[AsO_4]_3O_2 \cdot 3H_2O$	34.27-35.52		9.24-10.08	19.88-21.83			28.96-29.56		0.86-1.24		2.33-4.06
Скородит $Fe(AsO_4) \cdot 2H_2O$	32.48	4.07		26.26			26.47	7.01			3.70

Примечание к таблице: анализы сделаны на электронном микроскопе с энергодисперсионной приставкой OXFORD INCA Energy 450 (аналитик Готтман И.А.). Данные приведены в виде min-max. Все результаты в весовых %.

Точно диагностируются такие минералы как пирит, арсенопирит, галенит, фрейбергит, скородит, ялпаит и карминит. Под сомнением в определении ковеллин и мацапелит. Два минерала остались неопределенными: сульфид серебра и арсенат серебра и свинца.

Ведущий рудный минерал - пирит, образует кубические и пентагондодекаэдрические кристаллы, размерами до 3-4 мм. Обе формы содержат включения других минералов (обычно микронных размеров), однако количество включений больше в кубических кристаллах. Пирит преимущественно мышьяковистый: среднее содержание As в нем 1%. Предположительно, значительная часть золота должна ассоциироваться с ним.

Арсенопирит наблюдается в виде псевдоромбических и призматических кристаллов не более 1 мм, часто образует скопления, содержит небольшую примесь сурьмы (до 0.4%). В процессе окисления с поверхности замещается скородитом (рис. 1г) и мацапелитом (рис. 2). С арсенопиритом часто ассоциируют минералы серебра, в особенности сульфид серебра (Ag_2S), который обволакивает его, в том числе и окисленные зерна, образуя тонкую 3-4 мкм рубашку (рис. 1г). В результате получаются зерна, размерами 20-40 мкм,

центральная часть которых сложена арсенопиритом, средняя - скородитом и периферия - сульфидом серебра. Это указывает на соответствующую последовательность минералообразования (арсенопирит-скородит-сульфид серебра), в частности на то, что сульфид серебра является более поздним минералом.

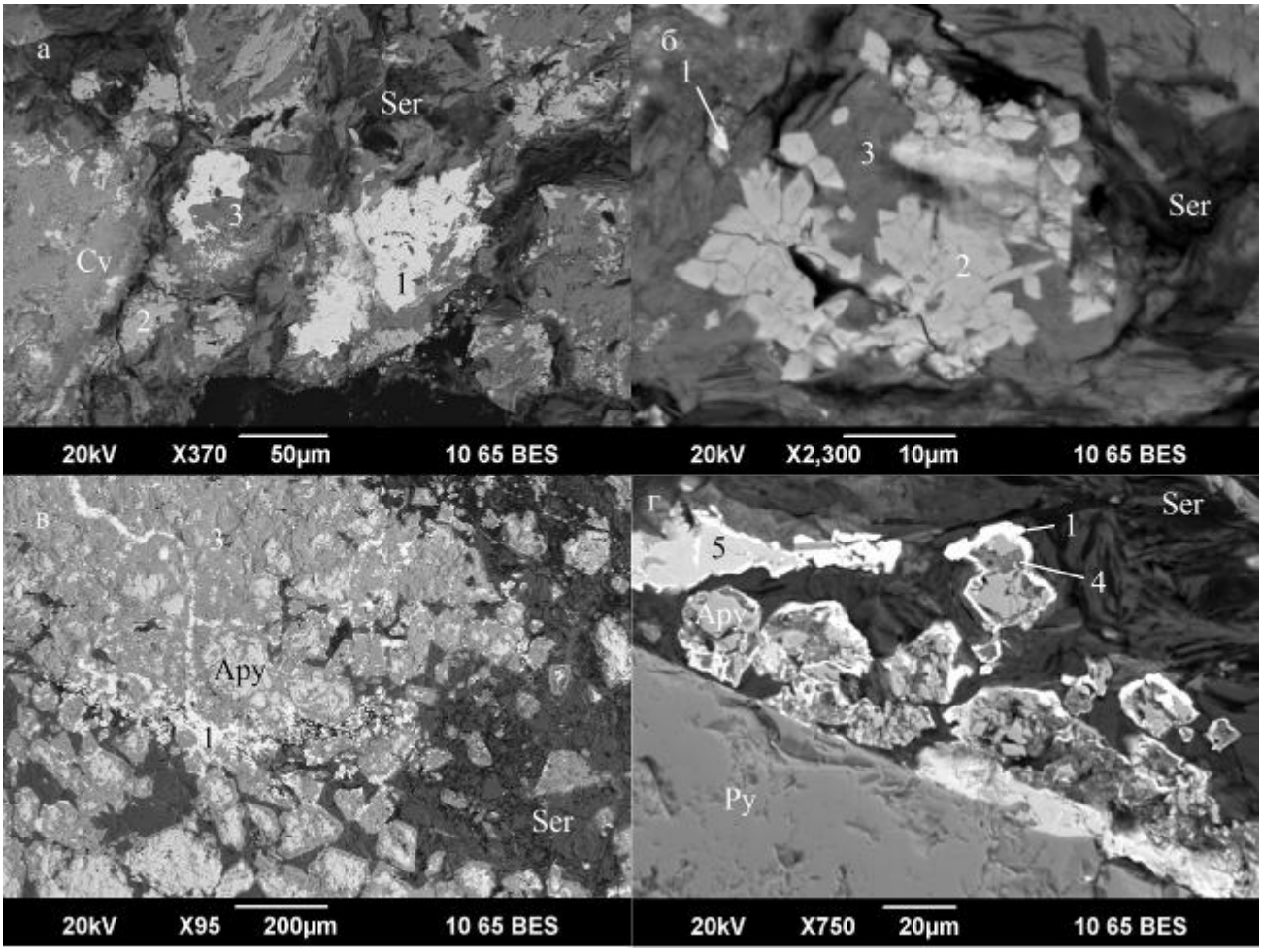


Рис. 1. а) Зерна и скопления зерен сульфида серебра (1) в общей рудной массе; б) Скопление изометричных, псевдоромбических зерен карминита (2) в зернистом агрегате мацапелита. (3); в) Скопление псевдоромбических зерен арсенопирита (Apy), с поверхности замещаемые мацапелитом (3); г) Зерна арсенопирита (Apy) в рубашке из скородита (4) и сульфида серебра (1), лежащие на крупном кристалле пирита (Py). Условные обозначения: 1 - сульфид серебра (Ag_2S); 2 - карминит; 3 - мацапелит; 4 - скородит; 5 - фрейбергит; Cv - ковеллин; Ser - серицит; Apy - арсенопирит; Py - пирит. Снимки получены на СЭМ в режиме BSE.

Галенит образует изометричные и каплевидные включения в пирите, часто располагающиеся на периферии. Размер включений не превышает 4-5 мкм. Содержит значительное количество железа (до 10%), что может быть связано с погрешностью анализа и довольно небольшим размерам зерен. Также некоторые выделения содержат примесь золота (до 2%).

Минералов основного рудного компонента - серебра, насчитывается четыре вида (сульфид серебра, ялпаит, фрейбергит, арсенат серебра и свинца) и два вида серебросодержащих минералов (ковеллин, скородит). Что касается второго основного компонента - золота, то его форма нахождения авторами пока не установлена. По литературным данным [2] золото представлено в виде тонкодисперсной фазы в арсенопирите и других сульфидах.

Преобладающим среди минералов серебра является сульфид Ag_2S (рис. 1а), который образует зерна изометричной, близкой к ромбической, формы, а также очень частые их скопления вплоть до зернистых агрегатов. Зерна не превышают размера 5 мкм, агрегаты - до 100 мкм. Минерал - один из самых поздних, заполняет интерстиции между зернами и образует рубашки на них (преимущественно на скородите и арсенопирите). Хороший пример иллюстрирует рисунок 1в, где сульфид серебра проходит тонкой жилкой между зернами арсенопирита и так же местами заполняет оставшееся пространство. В литературе описан как аргентит [2], но это в отношении кварцевых жил в метасоматитах на исследуемом месторождении. В аргиллитах точная температура образования пока не установлена, а значит минеральный вид нельзя точно диагностировать без применения специальных методов анализа.

Ялпаит Ag_3CuS_2- встречается намного реже сульфида серебра, образует тонкие вкрапленники (4-5 мкм) каплевидной формы в мацапелитовой рубашке арсенопирита (рис. 2).

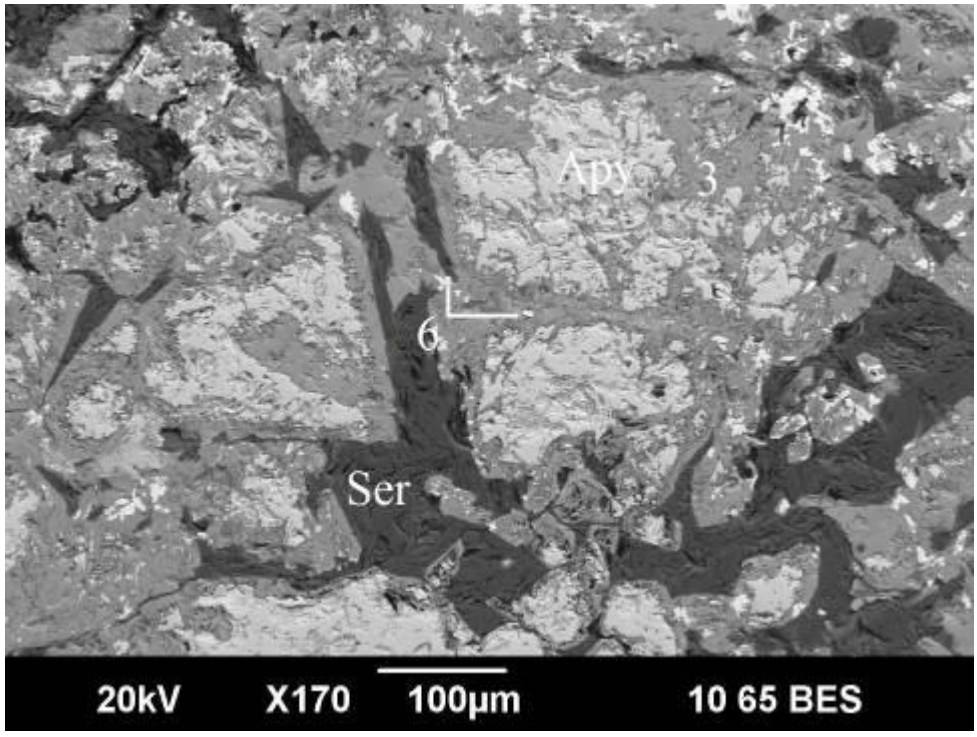


Рис. 2. Псевдокубические кристаллы арсенопирита замещенные с поверхности мацапелитом (3). Мелкие каплевидные включения в мацапелите - ялпаит (6). Условные обозначения: 3 - мацапелит; 6 - ялпаит; Ser - серицит; Apy - арсенопирит. Снимки получены на СЭМ в режиме BSE.

Фрейбергит встречается в виде форм, близких к тетрагональной (треугольные сечения, рис.1, г), размер зерен достигает 20 мкм. Так же, как и арсенопирит, покрывается рубашкой из сульфида серебра. Часто ассоциирует с арсенопиритом и пиритом. Содержит небольшую примесь цинка (до 3.4%).

Последний серебряный минерал, арсенат серебра и свинца, является продуктом вторичного изменения сульфидов. Он довольно редкий и встречается в виде маленьких (1-2 мкм) немного удлиненных зерен в ассоциации с зернистым агрегатом карминита.

Серебросодержащий ковеллин образует тонкопластинчатые агрегаты размером до 200 мкм. Содержание серебра в минерале значительно и достигает 9%, что вызывает некоторые сомнения в диагностике ковеллина. Однако, последний содержит в себе немалое количество мелких включений вторичных минералов, и большое значение серебра таким образом может являться погрешностью анализа.

Среди вторичных минералов, серебросодержащий один - скородит $Fe(AsO_4)\cdot 2H_2O$, который, как уже говорилось ранее, развивается по арсенопириту, образуя окислительную корочку, толщиной до 5-6 мкм. Содержание серебра в минерале достигает 7%. Наблюдаются примеси свинца и серы (до 4%).

Более активно арсенопирит замещается, предположительно, мацапелитом $Ca_2Fe_3[AsO_4]_3O_2\cdot 3H_2O$, который образует корочки на поверхности и по трещинам первого, а то и вовсе может полностью замещать кристаллы, образуя тонкозернистые агрегаты псевдоромбической формы (рис. 1в и рис. 2), размерами до 1 мм.

Последним диагностированным вторичным минералом стал карминит $PbFe_2[AsO_4]_2(OH)_2$ - наблюдается исключительно в виде скоплений и агрегатов зерен псевдоромбической и призматической форм, размерами 5-8 мкм (рис. 1,б). Иногда образует радиально-лучистые агрегаты. Встречается редко. Находится в тесной ассоциации с мацапелитом.

В результате исследования в аргиллитах Кирченовского месторождения было установлено 11 рудных минералов, в том числе 6 серебряных и серебросодержащих. Ведущими минералами серебра являются сульфид Ag_2S, в подчиненном количестве - фрейбергит и ялпаит, редкие - арсенат Ag и Pb и серебросодержащий скородит. Все эти минералы, за исключением фрейбергита, - поздние, образовались в процессе вторичного изменения основных сульфидов. Причем главный рудный минерал - сульфид серебра, является самым поздним и развивался уже после окисления сульфидов (рубашка Ag_2S на скородите).

Литература

1. Верне-Тургинская площадь. NedraDV. URL: http://nedradv.ru/mineral /places/mineral-objinfo.cfm?id_obj=ce25858e63a5838402c0bb8d73016dc5 (дата обращения: 15.05.18).

2. Государственная геологическая карта Российской Федерации масштаба 1:200000. Изд. 2-е. Серия Приаргунская. Лист M-50-IX (Калангуй). Объяснительная записка, СПб: Изд-во СПб картфабрики ВСЕГЕИ, 2001. 156 с.

ВЕЩЕСТВЕННЫЙ СОСТАВ РУДОВМЕЩАЮЩИХ ПОРОД Au-Ag КИРЧЕНОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Федоров С.А.[1], Якимов Т.С.[2], Чиглинцева Н.А.[3], Закомалдина А.В.[3]
[1]Институт металлургии УрО РАН, Екатеринбург
[2]Дальневосточный федеральный университет, Владивосток
[3]Уральский государственный горный университет, Екатеринбург

С вулканическими и вулкано-плутоническими поясами, зонами и локальными структурами на континентах известно большое число проявлений и месторождений золота, серебра, олова, меди, молибдена и полиметаллов. Изучены они в разной степени. Одним из таких месторождений является Кирченовское Au-Ag, расположенное в Читинской области, Забайкальском крае. Оно открыто относительно недавно - в 90е года прошлого столетия. Оруденение на нем имеет более широкие границы, нежели исключительно только в березитизированных породах и коре выветривания. Так же в рудах содержатся значительные количества других полезных компонентов (Pd и As). Все это прививает особый интерес к изучению данного месторождения. Так как более детальных исследований и выделения полностью всех типов руд на нем не проводилось, то вопрос изучения вещественного состава рудовмещающих пород остается актуальным.

Кирченовское золото-серебрянное месторождение расположено на территории Оловяннинского района в 6 км северо-восточнее пос. Калангуй. Месторождение входит в состав Тургинского рудного узла, Кукульбейского рудного района. Главные виды оруденения здесь относятся к мезозойской минерагенической эпохе и связаны с юрским интрузивным магматизмом [1]. Месторождение приурочено к сложной зоне окварцевания, пропилитизации и березитизации в экзоконтакте шахтаминских гранитоидов. Рудные минералы представлены золотом, самородным серебром, аргентитом, арсенопиритом, галенитом, пиритом, сфалеритом, халькопиритом и блеклой рудой, в зоне окисления - церусситом, скородитом, англезитом и гидроокислами железа. Содержание золота 1.57-2.04 г/т, серебра до – 84.4 г/т. Часть золота в виде тонких вкрапленников находиться в арсенопирите (содержание As 2.8%) [2]. Руды месторождения относятся к золото-серебряному убого-сульфидному промышленному типу [1].

В целом, на месторождении можно выделить 6 типов руды: рудоносные Au-Ag кварцевые жилы, вмещающие их метасоматиты (березиты), кора выветривания, аргиллит, графитсодержащий и графитовый метасоматиты. В каждой руде содержания ценных компонентов варьируют довольно в широких пределах: Au 0.1-5.8 г/т, Ag 10.4-686.1 г/т, отмечаются высокие содержания As (до 5 %масс.) и Pd (0.99-6.41 г/т). Отобраны для изучения все вышеперечисленные рудные породы. Данные по содержанию ценных и сопутствующих компонентов приведены в таблице 1. Анализы выполнены в Институте геологии и геохимии УрО РАН (аналитик Киселева Д.В.).

Главной рудоносной породой на месторождении считается березит, который содержит в себе Au-Ag кварцевые жилы (однако вопрос спорный, так как более высокие концентрации Au и Ag отмечены в других породах). Мощность кварцевых прожилок и жил варьирует в широких пределах: от первых мм до практически 1 м. Кварц жильный, местами переходит в друзовидные агрегаты, содержит значительное количество механических включений. Структура прожилок неоднородная (рис. 1). Ведущий рудный минерал в них - галенит, в подчиненном количестве наблюдаются пирит и арсенопирит. Размер зерен этих минералов не более 3-4 мм, в среднем - порядка 1 мм. Каждый из сульфидов образует небольшие зернистые агрегаты, размеры которых редко превышают 1 см. Структура самой руды - сидеронито-вкрапленная (рудные минералы заполняют интерстиции между кристаллами кварца, рис. 1). Здесь содержание полезных компонентов следующее (г/т): Au – 2.2; Ag - 608; As - 2 %масс. Ag находится в тесной ассоциации с

галенитом, так же образует сульфид (Ag_2S), As - в арсенопирите, Au - ассоциирует с вышеуказанными сульфидами (визуально не установлено).

Таблица 1. Содержание рудных и сопутствующих элементов в исследуемых породах по результатам анализа ICP-MS (в г/т).

	Кора выветривания	**Кварцевые прожилки с галенитом**	**Аргиллит**	**Графитсодер-жащий метасоматит**	**Березит**	**Графитовый метасоматит**
Ti	2037	45	3175	2796	1740	3704
V	47	15	81	60	50	68
Mn	1169	121	73	210	344	64
Co	9.9	1.7	8.4	4.3	5.5	1.0
Ni	47	12	19	21	17	5.5
Cu	82	343	1106	64	34	22
Zn	568	575	933	88	130	57
As	7570	19195	52743	291	1090	829
Se	0.41	1.23	1.16	0.13	0.25	0.41
Mo	7.3	3.4	9.5	24.6	3.3	32.3
Pd	0.9	н/о	2.3	3.6	2.6	6.4
Ag	32	608	686	10	38	9.9
Cd	22	38	15	0.23	0.79	0.45
Sb	33	407	390	1.9	4.9	4.7
W	14.6	0.38	100	0.82	6.1	12
Au	1.1	2.1	5.8	0.01	0.04	0.06
Pb	821	2837	9722	32	40	20
Bi	0.12	2.0	1.2	0.29	0.14	0.18

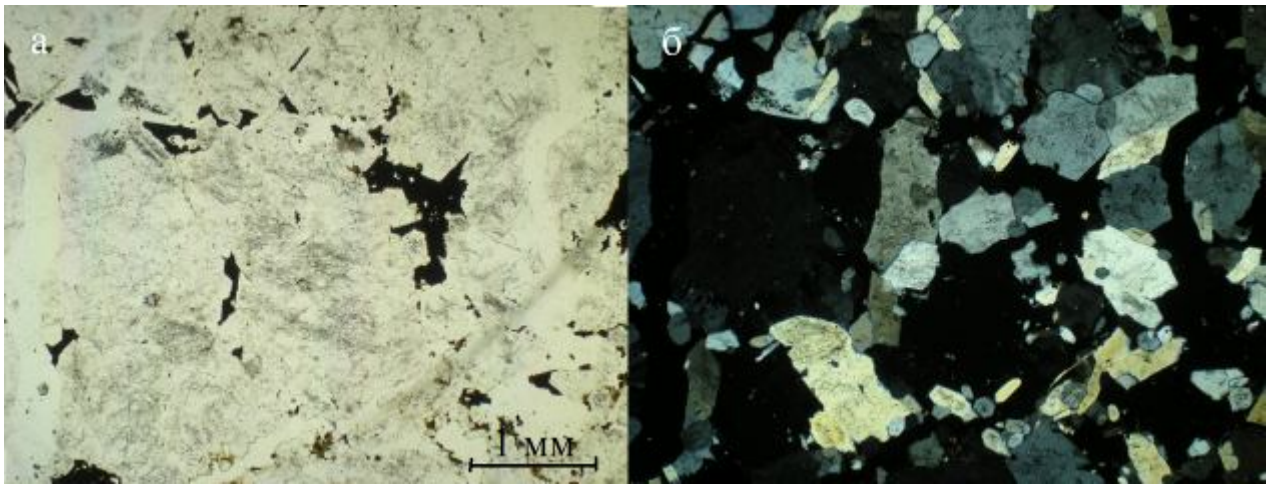


Рис. 1. Галенит (черный) в интерстициях между кристаллами кварца (сидеронито-вкрапленная структура). Кварцевая прожилка в березите (а - без анализатора, б - с анализатором).

Березиты образуют неравномернозернистые породы (рис. 2) от желтовато-серого до зеленоватого цветов. Размер зерен не превышает 2 мм. В составе преобладают (в % объем.): кварц 60, кальцит 15, серицит 15, флогопит 6-7 и рудный 3-4. В небольшом количестве встречается хлорит (содержания доходят до 5 % объем.) Не совсем типичным минералом для березита является флогопит, однако он является одним из фактов в поддержку того, что метасоматит образовался по граниту, а не по песчанику. Визуально обра-

зец диагностируется как стандартный березит, но при просмотре его шлифов он напоминает песчаник: изометричные и призматические зерна кварца сцементированны смесью кальцита с серицитом (рис. 2). Однако были установлены отдельные зерна кальцита, по крупности сопоставимые с кварцем. Так же в подтверждение развития березита по магматической породе были проведены химические (силикатные) анализы (табл. 2). Содержания основных оксидов были сопоставлены содержаниям тех же оксидов в гранитах Шахтаминского комплекса по литературным данным [4, 5]. Сильного различия в содержаниях приведенных компонентов нет, за исключением повышенных содержаний оксидов, свойственных березитам (MgO, SO_3). Для песчанников в целом, которые отмечены рядом с месторождением в раннеюрских терригенных отложениях таменгинской свиты [2], содержания только SiO_2 составляет 78 % масс, прилично отличающееся от содержаний этого компонента в березитах.

В сравнении с содержаниями полезных компонентов в кварцевых прожилках, в березите эти значения много ниже (содержание Au упало до 0.04), однако появляются высокие содержания Pd – 2.6 г/т (сопоставимо с некоторыми рудами Cu-Ni сульфидных месторождений). Главным рудным минералом здесь является пирит, образующий кубические кристаллы до 1 мм.

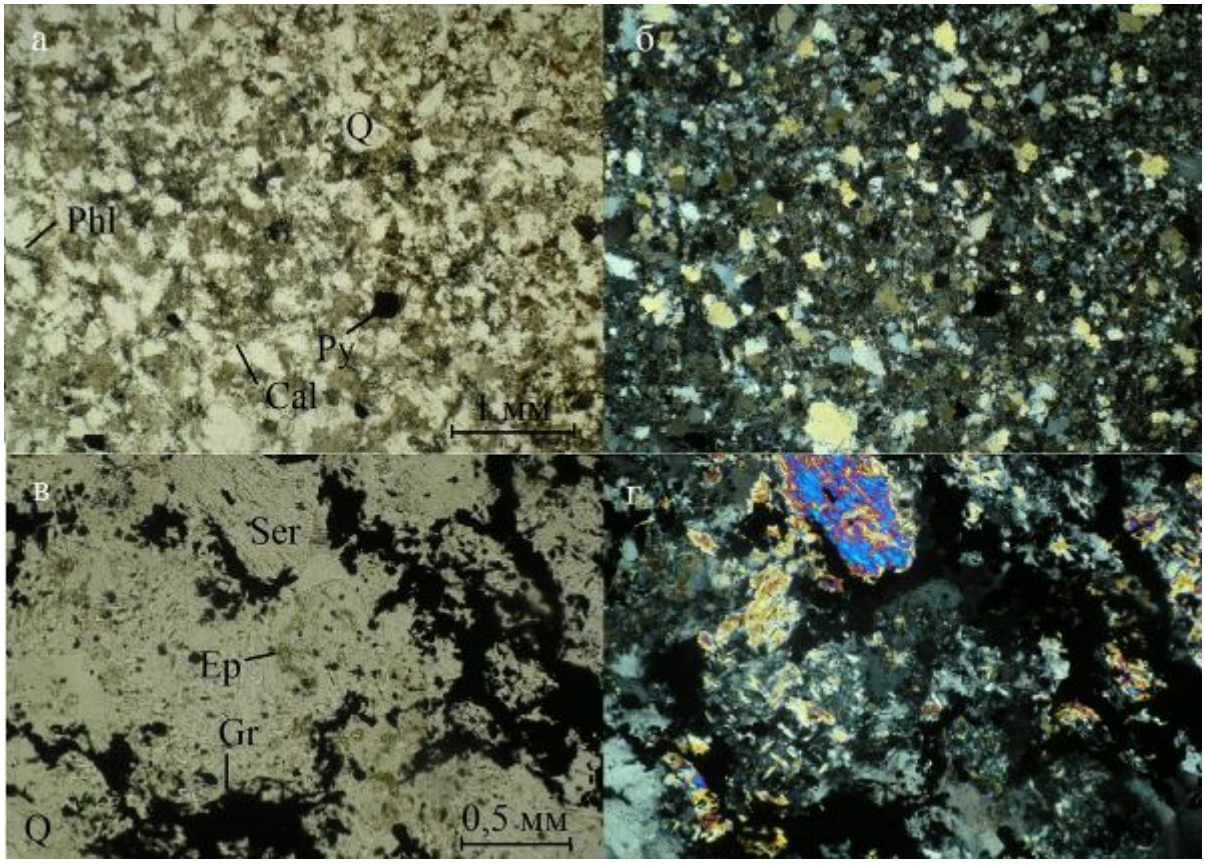


Рис. 2. Березит (а - без анализатора, б - с анализатором) и графитсодержащий метасоматит (в - без анализатора, г - с анализатором) с Кирченовского месторождения под оптическим поляризационным микроскопом. Условные обозначения: Q - кварц; Cal - кальцит; Phl - флогопит; Py - пирит; Ser - серицит; Ep - эпидот; Gr - графит.

Практически аналогичный березиту по содержанию полезных компонентов - графитсодержащий метасоматит (рис. 2). Только лишь два элемента преобладают по содержанию - Pd 3.6 г/т и C в виде графита 5 % объем. Сложен метасоматит кварцем (55 % объем.), серицитом (30 % объем.), микроклином (5 % объем.), эпидотом (5 % объем) и графитом (5 % объем.). Размер зерен варьирует от 0.1 до 5 мм. Графит образует чешуйки и тонкочешуйчатые агрегаты, размерами до 1 см, которые часто расположены субпара-

лелльно друг другу, образуя тем самым гнейсовидную текстуру. Видимых сульфидных минералов в породе не обнаружено: предположительно благородные металлы сорбируются графитом.

Таблица 2. Химический состав березитов Кирченовского месторождения и гранитоидов Шахтаминского комплекса.

	Содержание химических элементов в породе, %					
	Результаты химического анализа березитов				Гранитоиды Шахтаминского комплекса	
	М-1		К-3		Данные по Берзиной А.П. и др. [3]	Данные по Спиридонову А.М. и др. [4] (Аргунская зона)
SiO_2	66.29	66.49	64.18	64.10	69.47	68.04
Al_2O_3	13.10	13.30	11.90	12.05	15.33	14.47
TiO_2	0.40	0.40	0.36	0.37	0.43	0.47
Fe_2O_3	1.94	1.91	3.89	3.98	2.79	3.05
FeO	1.05	0.99	0.22	0.21		-
MgO	1.93	2.01	2.92	3.01	1.21	2.18
CaO	2.87	2.58	2.90	3.01	2.67	2.47
MnO	3.63	3.82	0.24	0.23	0.06	0.04
K_2O	3.95	3.80	3.78	3.97	3.59	4.16
Na_2O	0.059	0.063	0.005	0.003	3.77	4.31
P_2O_5	0.18	0.19	1.12	1.20	0.08	0.13
SO_3	1.05	1.07	1.72	1.49	-	-
п.п.п.	3.20	3.05	6.36	6.39	0.95	0.63
Σ	99.65	99.67	99.59	100.01	100.34	99.95

В графитовом метасоматите доля самого графита доходит до 15 % объем. В целом, минеральный состав аналогичен графитсодержащему метасоматиту за исключением повышенного содержания серицита (до 40 % объем). Здесь уже графит местами образует тонкие прослои (мощность до 0.5 мм). Данная порода интересна самым высоким содержанием Pd – 6.4 г/т. Таким образом, она может служить хорошей рудой на указанный элемент. Содержания других компонентов незначительны. Так же остается неясным форма нахождения Pd, но можно отметить повышение содержания этого элемента наряду с повышением графитовой составляющей, что однозначно указывает на сорбцию Pd графитом.

Кора выветривания месторождения представлена рыхлыми элювиальными отложениями, сложенные дресвой и песком (в меньшем количестве - щебнем). Обломки исходной породы здесь сильно ожелезненные и серицитизированные. Рудные минералы представлены гетитом, лепидокрокитом, скородитом. Большие содержания в этом типе руд только у Au 1.1 г/т, Pd 0.99 г/т и As 0.7 %масс.

Самой богатой рудой на благородные металлы (Au и Ag) на месторождении являются аргиллиты. В них содержания полезных компонентов следующие (г/т): Au 5.8; Pd 2.4; Ag 686.1; As 5.3 % масс. и Pb 1 %масс. Отмечается богатая рудная минерализация - насчитывается порядка 11 минералов. Видимое золото в руде не обнаружено. В целом по месторождению, в источнике [2], Au описывается в качестве вкрапленников в арсенопирите. Серебро отмечено в пяти минералах: главный, преобладающий минерал - сульфид серебра Ag_2S (в литературе [2] диагностируется как аргентит), ялпаит Ag_3CuS_2, фрейбергит $(Ag, Cu)_{10}(Fe, Zn)_2Sb_4S_{13}$, арсенат Ag и Pb и в качестве примеси в ковеллине. Мышьяк

сконцентрирован преимущественно в арсенопирите, скородите и мацапелите. Свинец - в галените. Так же остается неясной форма нахождения палладия. Рудные минералы образуют вкрапленники (размером до первых мм) и линзы (размером до первых см), образуя линзовидно-вкрапленную структуру руды. Сам аргиллит голубовато-серого цвета со слабой слоистостью и гранолепидобластовой структурой, состоит из серицита и гидрослюды (80-90 % объем.), кварца (5-10 % объем.) и рудных минералов (1-10 % объем.).

В результате самыми богатыми из перечисленных руд являются аргиллиты (на Au, Ag, As и Pb, в качестве еще одного попутного компонента можно выделить Cu с содержанием 0.1 % масс.), графитовый метасоматит (на Pd) и, в немного меньшей мере, кварцевые прожилки в березитах (на Au, Ag и As). Ag образует собственные минералы: аргентит, япаит, фрейбергит и серебросодержащие сульфиды (ковеллин). Видимого Au и Pd не обнаружено. В литературе [2] золото отмечается в качестве мелких механических примесей в арсенопирите. По поводу формы нахождения палладия данные отсутствуют. Отмечено, что с увеличением роста графитовой составляющей в метасоматите растет содержание указанного благородного металла. Возможно, происходит сорбция дисперсных частиц палладия графитом. Остальные полезные компоненты, представленные As, Pb и Cu концентрируются в собственных, рудообразующих сульфидах.

Литература

1. Верне-Тургинская площадь. NedraDV. URL: http://nedradv.ru/mineral /places/mineral-objinfo.cfm?id_obj=ce25858e63a5838402c0bb8d73016dc5 (дата обращения: 15.05.18).

2. Государственная геологическая карта Российской Федерации масштаба 1:200000. Изд. 2-е. Серия Приаргунская. Лист M-50-IX (Калангуй). Объяснительная записка, СПб: Изд-во СПб картфабрики ВСЕГЕИ, 2001. 156 с.

3. Берзина А.П., Берзина А.Н., Гимон В.О., Крымский Р.Ш., Ларионов А.Н., Николаева И.В., Серов П.А. Шахтаминская Mo-порфировая рудно-магматическая система (Восточное Забайкалье): возраст, источники, генетические особенности // Геология и геофизика, 2013, Т. 54, № 6, С. 764–786.

4. Спиридонов А.М., Козлов В.Д., Зорина Л.Д., Меньшиков В.И., Бычинский В.А. Распределение золота в гранитоидных магматических комплексах центрального и юго-западного районов Восточного Забайкалья // Геология и геофизика, 2010, Т. 51, № 8, С. 1088—1100.

МЕДЬСОДЕРЖАЩИЙ ХРОМИТ БЕРЁЗОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Ханин Д.А.[1,2]
[1]*Институт экспериментальной минералогии имени академика Д.С. Коржинского, Черноголовка, tamontenok49@yandex.ru*
[2]*Московский государственный университет, Москва*

Берёзовское золоторудное месторождение известно с середины XVIII века. Исследованием минералогии Берёзовского месторождения в разные годы занимались как российские, так и иностранные специалисты: И.Ф. Герман, Р.Ф. Герман, Г. Розе, В.М. Севергин, Н.И. Кокшаров, П.В. Еремеев, П.И. Кутюхин, Б.В. Чесноков, А.Ф. Бушмакин, Ю.В. Ерохин, Д.А. Клеймёнов и многие другие. Исследования Берёзовского месторождения продолжается и в настоящее время, этому способствует доступность огромного количества как нового, так и старого материала. Наиболее подробно история изучения минералогии Берёзовского месторождения освещена в работах В.Н. Авдонина и Ю.А. Поленова [2004], Д.А. Клеймёнова с соавторами [2005].

Берёзовское золоторудное месторождение является наиболее детально изученным золоторудным месторождением страны. Основные сведения по геологии месторождения приводятся в работах Бородаевского, Бородаевской [1947], Сазонова и др., [1993]. Месторождение располагается в пределах Сысертско-Ильменогорского антиклинория, который принадлежит к Восточно-Уральской мегазоне. На востоке и западе месторождение ограничено глубинными разломами субмеридионального простирания. С севера оно примыкает к Пышминскому габбро-перидотитовому массиву, а с юга ограничено Шарташским гранитным массивом. В целом же Березовское месторождение приурочено к синклинальной структуре, сложенной вулканогенными и вулканогенно-осадочными породами. Образованные в ходе магматической активации разломы и зоны разломов выполнены гранитоидами Шарташского массива, полифазными дайковыми комплексами и гидротермальными метасоматическими образованиями – лиственитами и березитами.

При изучении лиственитов шахты Северная были встречены образцы с крупночешуйчатым хромсодержащим мусковитом. Содержание слюды в породе достигает - 20%, кварца - 20%, карбоната (железистый магнезит) - 50-60%, а хромита до 5%. Наряду с типичными породообразующими и акцессорными минералами лиственитов в образцах было встречно значительное количество сульфида никеля (по составу соответствует ваэситу NiS_2) и хлорита с высоким содержанием никеля и хрома, который развивается по зернам хромита. Содержание хрома и никеля в пересчете на оксиды в хлорите достигает 2.7 мас.%. Наиболее интересным из акцессорных минералов в породе является хромит с высоким содержанием меди. Зерна его достигают 10 мм в поперечнике и имеют хлоритовую рубашку, мощностью до 1-2 мм (рис. 1). Хромит разбит трещинами на неправильной формы блоки до нескольких сот мкм в поперечнике. По трещинам развиваются чешуйки хлорита. Блоки имеют неоднородное строение – основная масса их сложена “пористым хромитом” с повышенным содержанием цинка и более низким содержанием железа, чем в неизмененном хромите центральной части зёрен (таблица, ан. 1, 3). В общей массе измененного хромита выделяются однородные участки. Размер их достигает 60 мкм в поперечнике. В краевой части таких участков наблюдаются вростки хлорита до 10 мкм. Особенностью этих участков является высокое содержание меди, которое достигает 4.0 мас.% CuO (таблица, ан. 6), в то время как в окружающем измененном хромите содержание меди значительно ниже или ее нет вообще. При изучении этих участков методом спектроскопии комбинационного рассеяния, видно, что в области 500-700 $см^{-1}$ присутствуют характерные для хромита частоты, а в области 200-400 $см^{-1}$ частоты более характерны для магнезиоферрита, но значительно уширенные [D’lppolito et al., 2015]. В работе также показано, что для хромита, магнезиохромита, цинкохромита и др., в области 200-400 $см^{-1}$ возможно появления частот, только если входящий в тетраэдрическую позицию катион явля

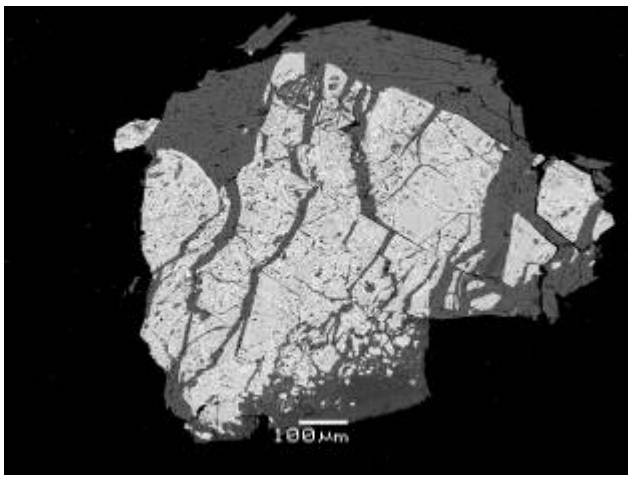


Рис. 1. Зональное зерно хромшпинелида (светло-серое) с хлоритовой «рубашкой» (тёмно-серое). РЭМ-фото в отраженных электронах.

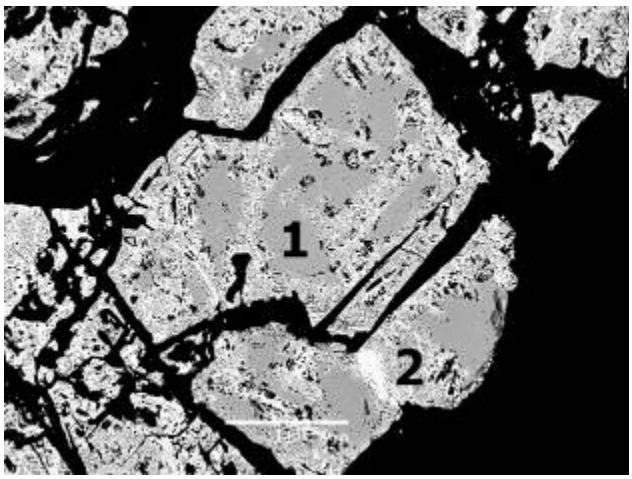


Рис. 2. Зоны «пористого» хромита (2) вокруг участков медьсодержащего хромита (1). РЭМ-фото в отраженных электронах.

Таблица. Химический состав медьсодержащего хромита Берёзовского месторождения

№ ан.	1	2	3	4	5	6
MgO	10.91	7.02	11.63	7.20	12.87	0.74
CaO	-	0.05	-	0.05	0.06	0.28
MnO	0.40	0.68	0.33	0.55	-	-
FeO	15.80	19.21	15.51	19.89	29.01	30.62
CoO	0.21	-	-	0.30	-	-
NiO	0.33	0.12	-	0.13	0.73	0.15
CuO	0.26	0.19	-	0.14	2.38	3.99
ZnO	0.19	-	0.22	0.17		0.05
Al_2O_3	17.49	3.9	16.02	4.32	16.28	13.1
V_2O_3	0.19	0.13	0.21	0.09	0.34	0.32
Cr_2O_3	55.09	64.65	56.33	66.22	32.25	44.17
TiO_2	0.21	-	0.08	0.11	0.17	0.38
сумма	101.08	95.95	100.33	99.17	94.09	93.80
Коэффициенты формул, рассчитанные на сумму катионов, равную 3, и сумму их зарядов, отвечающую 4 атомам О						
Mg	0.52	0.38	0.55	0.38	0.64	0.04
Ca	-	-	-	-	-	0.01
Mn	0.01	0.02	0.01	0.02	-	-
Fe	0.42	0.58	0.41	0.58	0.80	0.95
Co	0.01	-	-	0.01	-	-
Ni	0.01	-	-	-	0.02	-
Zn	-	-	0.01	-	-	-
Cu	0.01	0.01	-	-	0.06	0.11
Al	0.65	0.17	0.60	0.18	0.63	0.57
V	-	-	0.01	-	0.01	0.01
Cr	1.37	1.84	1.41	1.82	0.84	1.29
Ti	-	-	-	-	-	0.01

Примечание. Прочерк означает, что содержание компонента ниже предела обнаружения электронно-зондовым методом.

ется достаточно крупным, таким как медь или цинк, что и наблюдается в Берёзовском хромите. В литературе известен только один медный минерал из подгруппы шпинели – купрошпинель $CuFe_2O_4$ [Nickel, 1973], частоты его в области 200-400 $см^{-1}$ схожи с частотами медьсодержащего хромита.

Образование медьсодержащего хромита в метасоматитах Берёзовского месторождения может указывать на существования в первичных хромитах включений сульфидов меди по аналогии с судьфосолями и сульфидами которые описываются в магнетитах [Arashi, 2010] или оливинах и пироксенах основных и ультроосновных пород.

Литература

1. Авдонин В.Н., Поленов Ю.А. Очерки об уральских минералах: 2-е издание, дополненное. Екатеринбург: Изд-во УГГГА, 2004. 419 с.

2. Бородаевский Н.И., Бородаевская М.Б. Березовское рудное поле. М.: Металлургиздат. 1947. 264 с.

3. Клеймёнов Д.А., Альбрехт В.Г., Ерохин Ю.В., Баталин А.С., Баталина А.А., Поленов Ю.А. Берёзовское золоторудное месторождение. История и минералогия. Екатеринбург: Уральский рабочий, 2005. 200 с.

4. Сазонов В.Н., Григорьев Н.А., Мурзин В.В. Золото Урала. Коренные месторождения. Екатеринбург. 1993. 208 с.

5. Arashi Kitakaze. Sulfide blebs in andesite from the lava dome, Tarumai volcano, Hokkaido, Japan // Japanese Magazine of Mineralogical and Petrological Sciences. 2010. Vol. 39. № 3. P. 104-109.

6. D'lppolito V., Andreozzi G.B., Bersani D., Lottici P.P. Raman fingerprint of chromate, aluminate and ferrite spinels // Jornal of raman spectroscopy. 2015. Vol. 46. P. 1255-1264.

7. Nickel E.H. The new mineral cuprospinel ($CuFe_2O_4$) and other spinels from an oxidized ore dump at Baie Verte, Newfoundland // Canadian Mineralogist. 1973. Vol. 11. P. 1003-1007.

ВКЛЮЧЕНИЯ РУДНЫХ МИНЕРАЛОВ В ГРАНАТАХ КОРЯКСКОГО НАГОРЬЯ

Ханин Д.А.[1,2], Аникин Л.П.[1], Чубаров В.М.[1]
[1]Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, Петропавловск-Камчатский
[2]Московский государственный университет, Москва

В ходе изучения шлихов тяжелой фракции с гипербазитовых массивов Корякского нагорья были встречены разнообразные по своему составу, морфологии и окраске гранаты. Описание находок в шлиховых пробах гранатов, как и описание их коренных проявлений для района в литературе представлены весьма скудно. Так, в этой области ранее проводилось изучение только наиболее интересных разновидностей гранатов - демантоида и уваровита. В работе Кутыева с соавторами [1983] описаны первые Камчатские демантоиды с россыпей, приуроченных к Маметчинско-Куюльский гипербазитовому поясу. Позже в ряде работ были описаны коренные выходы демантоида на Куюльском массиве и гранаты, связанные с родингитами Куюльского, Тамватнейского и Черынайского массивов [Крылова и др.,1985; Горелова, Леснов, 1991; Семенов и др., 2003]. В работе Осипенко с соавторами [2001] рассматриваются хромсодержащие гранаты и их ассоциация на Длинногорском базит-гипербазитовом массиве.

При изучении гранатов рентгеноспектральным микроанализом удалось выявить гроссуляр, андрадит и альмандин. Окраска гроссуляра варьирует от практически бесцветной до жёлто-зеленой по мере увеличения содержания железа в гранате. Альмандин в шлихе чаще всего прозрачный и имеет коричнево-красный цвет. Цвет андрадита варьирует от светло оранжево-красного до красно-коричневого, часто встречаются и его зеленая разность – демантоид. Для гранатов группы андрадита характерны обильные включения апатита, кварца, магнетита, хромита и разнообразных рудных минералов, которые вызвали наибольший интерес. Ранее в работе Кутыева с соавторами [1983] приводится краткое упоминание о диагностике пирротина, халькопирита и пентландита в зернах демантоида и топазолита Куюльского и Меметчинского массивов. Нами в гранатах были диагностированы: пентландит с высоким содержанием кобальта, пирротин, аваруит и хезлевудит. Их краткое описание приводится ниже.

Пирротин $Fe_{1-x}S$. Пирротин является наиболее распространенным сульфидным включением в гранатах. Зерна его преимущественно встречаются в кристаллах альмандина с высоким содержанием MnO (до 9.2 мас.%). Зёрна пирротина имеют неправильную форму, часто со скругленными краями. Размер зерен достигает 200 мкм в поперечнике. Обычно встречается совместно с кварцем и апатитом. В составе пирротина обычно присутствует незначительная примесь кобальта и никеля, не превышающая 1 мас. % (таблица, ан. 1, 2).

Пентландит $(Fe,Ni)_9S_8$ был встречен в виде полигональных зерен в кристаллах андрадита и его разновидности – демантоиде. Размер зерен редко превышает 10 мкм. В единичном кристалле андрадита он был встречен в срастании с аваруитом. В пентландите отмечается повышенное содержание кобальта (таблица, ан. 8, 9).

Хезлевудит Ni_3S_2 встречается в виде правильных шестиугольников в альмандине. Обычно в ассоциации с ним наблюдаются вкрапленники пентландита. Размер зерен его не превышает 20 мкм. Из примесей в нем обычно присутствует небольшое количество железа (таблица, ан. 5-7).

Аваруит Ni_3Fe встречается заметно реже сульфидов, обычно в виде отдельных зерен до 5 мкм в поперечнике, реже в срастании с сульфидами. Для аваруита характерны незначительные примеси кобальта до 1.4 мас. %, меди до 0.9 мас.% и мышьяка до 0.8 мас.%.

Совместно с хезлевудитом и пентландитом в одном зерне андрадита были встречены зерна сульфидов с переменным составом (таблица, ан. 3, 4). Сера в них соотносится

с суммой железа, кобальта и никеля, как 8:11, а соотношение железа и никеля – различно. Размер таких сульфидов не превышает нескольких мкм.

Таблица. Химический состав сульфидных включений в гранатах

№ ан.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
S	37.92	37.97	28.66	28.75	26.52	26.56	26.52	32.97	33.02
Fe	61.96	61.90	24.09	29.65	2.09	1.63	3.20	25.58	25.45
Co	-	0.60	9.82	9.29	-	-	-	9.08	9.31
Ni	-	0.46	37.03	31.97	70.52	71.02	69.09	31.77	31.86
сумма	99.88	100.93	99.60	99.66	99.13	99.21	98.81	99.40	99.64
формульные коэффициенты									
S	2.00	2.00	8.00	8.00	2.00	2.00	2.00	8.00	8.00
Fe	1.88	1.87	3.86	4.74	0.09	0.07	0.14	3.56	3.54
Co	-	0.02	1.49	1.41	-	-	-	1.20	1.23
Ni	-	0.01	5.65	4.86	2.91	2.92	2.85	4.21	4.22

Примечание. Прочерк означает, что содержание компонента ниже предела обнаружения электронно-зондовым методом.

В ходе исследования гранатов удалось выявить ряд ранее не описанных сульфидных включений в них, а также детально охарактеризовать их химический состав.

Литература

1. Горелова Н.Н., Леснов Ф.П. О гранатсодержащих родингитов из гипербазитовых массивов Корякского нагорья // Гипербазитовые ассоциации складчатых областей. Вып. 6. Минералогия и геохимия. Новосибирск, 1991. С. 71-83.

2. Крылова Г.И., Кокарев Г.Н., Смирнов А.А., Шуляева Л.Н. Проявления цветных камней в Куюльском массиве ультрамафитов // Вопросы оруденения в ультрамафитах. Московское общество испытателей природы. М.: Наука. 1985. С. 117-125.

3. Кутыев Ф.Ш., Аникин Л.П., Иванов Б.В., Кутыева Г.В., Ляпичев И.Г., Павшуков В.В., Самойлович М.И., Сидоров Е.Г., Симонова Л.С., Сугробова В.М., Федотов С.А., Федосеев А.Ю. Находка демантоидов и топазолитов в Корякском нагорье // Докл. АН СССР. 1983. Т. 269. № 1. С. 198-200.

4. Осипенко А.Б., Сидоров Е.Г., Осипенко Л.Г., Гриб Е.Н. Хромсодержащие гранаты из родингитов Длинногорского базит-гипербазитового массива, п-ов Валижген, Корякия // ЗВМО. 2001. Т. 130. № 1. С. 72-80.

5. Семенов В.Л., Аникин Л.П., Сидоров Е.Г., Рашидов В.А. Демантоидная минерализация Корякско-Камчатского региона // Вестник КРАУНЦ. 2003. № 2. С. 70-79.

ПЕТРОЛОГИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ВЫСОКОТОЧНОГО МИКРОЗОНДОВОГО АНАЛИЗА ОЛИВИНА: НА ПРИМЕРЕ ЛАМПРОИТОВ РЯБИНОВОГО МАССИВА (АЛДАНСКИЙ ЩИТ) И ПРОЯВЛЕНИЯ КОКПИА (СЕВЕРНЫЙ ВЬЕТНАМ)

Чайка И.Ф.[1,2], Даниловская В.А.[1], Изох А.Э.[1,2], Соболев А.В.[3,4], Батанова В.Г.[3,4]

[1]Институт геологии и минералогии им. В.С.Соболева СО РАН, Новосибирск
[2]Новосибирский государственный университет, Новосибирск
[3]Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН (ГЕОХИ РАН), Москва
[4]ISTerre, Grenoble University, Grenoble, France

В ходе процессов магматической дифференциации основных и ультраосновных магм оливин и шпинелиды являются, как правило, первыми минералами, которые кристаллизуются из расплава. Они же - породообразующие фазы в верхнемантийных ксенолитах, выносимых изверженными породами. Это позволяет эффективно использовать оливин, шпинелиды и расплавные включения в них при реконструкции зарождения и ранних этапов эволюции мантийных магм [12, 20, 21]. В последнее время подходы, опирающиеся на исследование химизма оливина, шпинелидов и расплавных включений в них, используются в том числе в петрологии щелочных основных и ультраосновных пород, позволяя получить новую информацию о происхождении лампроитов, кимберлитов, камафугитов и др. [13, 14, 22, 23]. Несмотря на то, что большинство катионов, помимо Mg и Fe, являются сильно несовместимыми в оливине и концентрации их не превышают 1%, совершенствование аналитических возможностей микрозондового анализа (EPMA) позволило разработать методику высокочувствительного анализа содержания Si, Mg, Fe, Ni, Mn, Ca, Al, Cr, Co, Ti, Zn, P, Na в оливине [7, 8]. Преимущество использования примесного состава оливина в петрологических исследованиях обусловлено низкой диффузионной способностью перечисленных элементов в оливине [18], что позволяет этому минералу сохранять первичное содержание этих элементов и зональность по ним.

В данной работе применение обозначенного подхода показано на примере низкотитанистых оливиновых лампроитов Рябинового массива (Алданский щит) и проявления Кокпиа (Северный Вьетнам). Рябиновый массив (130-140 млн. лет [4]) является частью высококалиевой мезозойской провинции, сформировавшейся в несколько этапов в мезозое в северной части Алданского щита [16]. Проявление Кокпиа входит в пояс кайнозойских [5] проявлений щелочно-базитового магматизма Северного Вьетнама, расположенный между крупноампплитудной сдвиговой зоной Алаошань-Редривер и поднятием Фансипан [15]. Породы рассматриваемых проявлений близки как по петрографическим, так и по геохимическим и минералогическим признакам. По большинству критериев они близки к низкотитанистым лампроитам и лампрофирам Средиземноморья [9, 15, 19]. Сравнение эволюции и условий магмогенерации для рассматриваемых лампроитов является важным с точки зрения металлогении, поскольку в Северном Вьетнаме с щелочно-базитовым вулканизмом, к которому относятся лампроитовые трубки Кокпиа, связаны крупные месторождения РЗЭ и Ba, а для Рябинового массива была показана связь редкоземельно-апатит-флюоритовой минерализации и рассматриваемых лампроитов [3, 15].

Для определения низких концентраций примесей в оливинах с помощью рентгеноспектрального микроанализа была модифицирована методика, предложенная В. Батановой с соавторами [7, 8]. Исследование было выполнено в шлифах, и индий-алюминиевых шайбах классическим электронно-зондовым методом на микроанализаторе JXA–8230 (Jeol Ltd). Установка оснащена пятью волновыми спектрометрами. Для регистрации интенсивностей микрокомпонентов использовались следующие кристаллы анализаторы: TAP (Na, Mg, Al, Si), PET (P, Ca, Ti, Cr), LIF (Mn, Fe, Co, Ni, Zn). Ускоряющее напряжение составляло 20 кВ, ток пучка 900 нА для регистрации концентраций примесей и 50нА – для

макрокомпонентов, диаметр зонда – 1 мкм. Рентгеновские интенсивности элементов регистрировались на пиках, соответствующих Kα–линий. Фон измеряли с обеих сторон от пика, для Ca, Cr и Si на расстоянии ± 2 мм, Mg – +1, -2 мм, Fe – +3, -2 мм, Na – +1.4, -1.7 мм, Al – +2, -1 мм, Co – +0.8, -0.5 мм, Zn – ± 0.7 мм, Ti – +0.9, -1.2 мм, P – +2, -1.8 мм, Ni – ± 1.6 мм, Mn – +1.2, -2.5 мм. Определение макрокомпонентного состава проводилось с использованием образцов сравнения оливина (Ch-1). Время набора сигнала на пике и фоне составляло по 10 с. Образцами сравнения для расчета концентраций примесей выступали природные соединения: альбит (Na), голубой диопсид (Ca), марганцевый гранат (Mn), пироп (Al), апатит (P), оксиды (Co, Ti, Cr) и шпинелиды (Zn, Ni). Время набора сигнала для Na, Co, P, Mn на пике и фоне составляло по 160 с, для Al, Zn, Ti, Ca – по 180 с, для Cr – по 90 с и для Ni – по 80 с Матричные поправки рассчитывались по методу ZAF. Пределы обнаружения компонентов по критерию 3σ составляют Mg – 0.08 мас %, Si – 0.03 мас %, Fe – 0.02 мас %, Na, Ti, Ni – 0.005 мас %, Al, P – 0.003 мас %, Co, Mn – 0.004 мас %, Zn – 0.007 мас %, Ca – 0.002 мас %, Cr – 0.01 мас %, стандартное отклонение не превышало 0.5 мас. %.

В лампроитах Рябинового массива с помощью ЕРМА-анализа по описанной методике было обнаружено 4 типа оливина, три из которых содержат включения хромшпинелидов, а два – расплавные включения.

1. Фенокристы оливина, характеризующиеся широким диапазоном магнезиальности (Mg# от 81 до 93), ступенчатой зональностью и изменением состава в соответствии с трендами кристаллизации магмы. В этой генерации оливина обнаруживаются включения магнезиохромита и расплавные включения, отвечающие низкотитанистому лампроиту (MgO – 15%, высокое содержание K_2O, низкое – Na_2O и CaO) [2].

2. Вкрапленники высококальциевого, высокомагнезиального оливина (Mg# 95, CaO от 0.25 до 0.55 масс. %), с отсутствием зональности. Этот тип оливина также содержит расплавные включения и, в меньшем количестве, чем предыдущий, включения магнезиохромита. Состав расплавных включений в этом типе оливина отличается от лампроитового и классифицируется как камафугитовый (высокое содержание CaO, широкие вариации Na_2O и K_2O) [2].

3. Высокомагнезиальные, низкокальциевые (Mg# 95, CaO от 0,25 до 0,55 масс. %) ядра в фенокристах оливина (тип 1), содержащие включения магнезиохромита и характеризующиеся отсутствием зональности по большинству элементов, кроме P. Поскольку составы данной генерации ложатся в тренды, определенные для фенокристов оливина (тип 1), являясь более примитивными, эти ядра рассматриваются как реликты ранней кумулусной генерации оливина, кристаллизовавшейся из лампроитовой магмы.

4. Резорбированные ядра с Mg# 92-93 и экстремально низкими содержаниями Ti, P и Ca, ниже предела обнаружения метода (3σ). В этих ядрах отсутствует зональность, они не содержат расплавных включений и включений хромшпинелида, и не принадлежат трендам, установленным для 1 и 3 типов оливина. Близость их состава к составам оливинов из мантийных ксенолитов Сибирской платформы [22] позволяет рассматривать их как реститовую генерацию.

С помощью “Al-in olivine” термометра [10] были получены температуры кристаллизации оливинов 1, 2 и 3 типа. Для высокомагнезиальных ядер фенокристов диапазон температур составил – 1350-1380 ^oC., для фенокристов оливина 1140-1350^oC, а для высококальциевых оливинов 2-го типа – 950-1150 ^oC. Даже ликвидусные температуры раннего оливина являются достаточно низкими для оливинов аналогичной магнезиальности большинства MORB и пород, связанных с плюмовой активностью, и указывают, вероятно, на литосферный источник расплава [1, 10, 17].

В лампроитах проявления Кокпиа было выделено 2 типа оливина, оба из которых содержат включения хромшпинелидов.

1. Вкрапленники оливина размером 0,05-1,5 мм, нередко с кристаллографическими очертаниями, умеренно трещиноватые. Часто, особенно в краевых частях, содержат

большое количество микровключений, состав которых определить не удалось, однако картирование и положительный Ca-Al тренд (в норме – отрицательный) показали, что в их составе присутствует Ca, Na и Al. Магнезиальность данной генерации варьирует от 78 (в краевых частях) до 90 (центральные части), они характеризуются ступенчатой зональностью. По большинству элементов составы этих вкрапленников попадают в тренды, установленные для лампроитов Рябинового массива и Средиземноморья.

2. Вкрапленники оливина размером 0,5-5 мм (Mg# 84-91), характеризующиеся сильной трещиноватостью, границами с признаками резорбции и замещением слюдами и минералами группы иддингсита/боулингита. Эти вкрапленники также ступенчато-зональные, и их составы образуют закономерные эволюционные тренды. От вкрапленников 1-го типа они отличаются в целом более высокой магнезиальностью, однако содержание NiO и Al в них несколько ниже. Содержание Ti составляет около 20-40 ppm (у предела обнаружения метода), что характерно для оливинов лампроитов Рябинового массива и Средиземноморья. Эта генерация, как и лампроиты Рябинового массива характеризуется пологим Ca-Ti трендом, который как предполагается [23], указывает на силикатно-карбонатный метасоматоз мантийного источника.

Температуры кристаллизации для вкрапленников 2-го типа варьируют в диапазоне 1020 – 1120 ^{o}C, при этом имея ту же зависимость от Mg, какая была установлена для оливина лампроитов Рябинового массива. Температуру кристаллизации вкрапленников 1-го типа корректно оценить не удалось из-за искажений, вносимых микровключениями Al-содержащих фаз.

Таким образом, проведенные исследования позволяют сделать следующие выводы:

1. Лампроиты Рябинового массива и проявления Кокпиа имеют схожий химизм родоначальных расплавов, близкий также к низкотитанистым лампроитам Средиземноморья. При этом обе серии существенно отличаются от «классических» высоко-титанистых лампроитов (Лейцит Хиллс, Гауссберг и др.).

2. Температурные оценки показывают, что оба родоначальных расплава выплавлялись скорее за счет декомпрессии в обстановке растяжения, чем под действием глубинного плюма. Как следует из экстремально высоких значений Mg# для определенных температур, родоначальные расплавы были сильно окисленными [11].

3. Источник лампроитов Рябинового массива состоял из нескольких компонентов, включая сильно обедненную литосферную мантию и субстрата, обогащенного под действием силикатно-карбонатного метасоматоза [6, 23].

4. В лампроитах Рябинового массива обнаружена генерация экстремально магнезиального высоко-Ca оливина, аналогов которому по опубликованным данным в мире не обнаружено. Привлекая данные по составу расплавных включений, сформулирован вывод о том, что лампроиты Рябинового массива являются гибридными породами, образовавшимися при смешении лампроитового и камафугитового расплавов, а также, что обогащенный компонент литосферного источника образовался в ходе древних субдукционных процессов [2]. Камафугитовый расплав при этом был более низкотемпературный, чем лампроитовый, как следует из данных Al-in-olivine термометра.

Литература

1. Соболев А. В., Соболев С. В., Кузьмин Д. В., Малич К. Н., Петрунин А. Г., Механизм образования сибирских меймечитов и природа их связи с траппами и кимберлитами // Геология и геофизика, 2009, Т. 50, № 12, С. 1293-1334.

2. Чайка И.Ф., Соболев А.В., Изох А.Э., Батанова В.Г., Крашенинников С.П. Смешение лампроитового и камафугитового расплавов в дайковых породах Рябинового массива (Центральный Алдан): по данным исследования расплавных включений в оливинах и хромшпинелидах // Проблемы магматической и метаморфической петрологии, геодинамики и происхождения алмазов: Тез. докл. Новосибирск: ИГМ СО РАН, 2018, С. 76-77.

3. Чайка И.Ф., Изох А.Э. Фосфатно-фторидно-карбонатная минерализация в породах лампроитовой серии массива Рябиновый (Центральный Алдан): минералого-геохимическая характеристика и проблема генезиса // Минералогия, 2017, № 1, С. 38-51.

4. Шатов В.В., Молчанов А.В., Шатова Н.В., Сергеев С.А., Белова В.Н., Терехов А.В., Радьков А.В., Соловьев О.Л. Петрография, геохимия и изотопное (U-Pb и Rb-Sr) датирование щелочных магматических пород Рябинового массива (южная Якутия) // Региональная геология и металлогения, 2012, № 51, С. 62-78.

5. Anh T. T. Ultrapotassic rocks in the North West Vietnam. PhD thesis, Vienna University, 2001.

6. Arai S., Characterization of Spinel Peridotites by Olivine Spinel Compositional Relationships - Review and Interpretation // Chemical Geology, 1994, Vol. 113, P. 191-204.

7. Batanova V.G., Sobolev A.V., Kuzmin D.V., Trace element analysiz of olivine: High precision analytical method for JEOL JXA-8230 electron probe microanalyser // Chemical Geology, 2015, vol. 419, P. 149-157.

8. Batanova, V. G., Sobolev, A. V. & Magnin, V., Trace element analysis by EPMA in geosciences: detection limit, precision and accuracy // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, 2018, Vol. 304, P.149-157.

9. Chayka I. F., Izokh A. E., Sobolev A. V., Batanova V. G., Low-Titanium Lamproites of the Ryabinoviy Massif (Aldan Shield): Crystallization Conditions and Lithospheric Source // Doklady Earth Sciences, 2018, Vol. 481. (2), P. 1008-1012.

10. Coogan L.A., Saunders A.D., Wilson R.N. Aluminium-in-olivine thermometry of primitive basalts: Evidence of an anomalously hot mantle source for large igneous provinces // Chemical Geology, 2014, Vol. 368, P. 1-10.

11. Cortes, J. A., Wilson, M., Condliffe, E. & Francalanci, L., The occurrence of forsterite and highly oxidizing conditions in basaltic lavas from Stromboli volcano, Italy // Journal of Petrology, 2006 Vol. 47, P. 1345-1373.

12. De Hoog Jan, C. M., Gall, L. & Cornell, D. H., Trace-element geochemistry of mantle olivine and application to mantle petrogenesis and geothermobarometry // Chemical Geology, 2010, Vol. 270, P. 196-215.

13. Foley, S. F., Jacob, D. E. & O'Neill, H. S. C., Trace element variations in olivine phenocrysts from Ugandan potassic rocks as clues to the chemical characteristics of parental magmas // Contributions to Mineralogy and Petrology, 2011, Vol. 162, P. 1-20.

14. Foley, S. F., Prelevic, D., Rehfeldt, T. & Jacob, D. E., Minor and trace elements in olivines as probes into early igneous and mantle melting processes // Earth and Planetary Science Letters, 2013, Vol. 363, P. 181-191.

15. Hoa T.T., Polyakov G.V., Anh T.T., Borisenko S.A., Izokh A.E., Balykin P.A., Ngo T.P., Pham T.D. Intraplate magmatism and metallogeny of North Viethnam, Springer 2016.

16. Kononova, V. A., Pervov, V. A., Bogatikov, O. A., Mues-Schumacher, U. & Keller, I., Mesozoic potassic magmatism of the Central Aldan: Geodynamics and genesis // Geotectonics, 1995, Vol. 29. P. 224-234.

17. McKenzie D., Jackson J., Priestley K., Thermal structure of oceanic and continental lithosphere // Earth and Planetary Science Letters, 2005, Vol. 233, P. 337-349.

18. Milman-Barris M.S., Beckett J.R., Baker M.B., Hoffman A.E., Morgan A., Crowley M.R., Vielzeuf D., Stopler E. Zoning of phosphous in igneous olivine // Contributions to Mineralogy and Petrology, 2008, Vol. 155. P. 739-765.

19. Prelević D., Jacob E.D., Foley S.F., Recycled continental crust is an essential ingredient of Mediterranean orogenic mantle lithosphere // Earth and Planetary Science Letters, 2013, Vol. 362, P. 187-197.

20. Sobolev A. V., Hofmann A. W., Sobolev S.V., Nikogosian I. An olivine-free mantle source of Hawaiian shield basalts // Nature, 2005. Vol. 434, P. 590–597

21. Sobolev A.V., Hofmann A.W., Kuzmin D.V., Yaxley G.M., Arndt N.T., Chung S.-L., Danyushevsky L.V., Elliott T., Frey F.A., Garcia M.O., Gurenko A.A., Kamenetsky V.S., Kerr

A.C., Krivolutskaya N.A., Matvienkov V.V., Nikogosian I.K., Rocholl A., Sigurdsson I.A., Sushchevskaya N.M., Teklay M. The Amount of Recycled Crust in Sources of Mantle-Derived Melts. // Science. 20 APRIL 2007 Vol. 316. P. 412-417.

22. Sobolev, N. V., Logvinova, A. M., Zedgenizov, D. A., Pokhilenko, N. P., Malygina, E. V., Kuzmin, D. V. & Sobolev, A. V., Petrogenetic significance of minor elements in olivines from diamonds and peridotite xenoliths from kimberlites of Yakutia // Lithos, Vol. 112, P. 701-713.

23. Veter, M., Foley, S. F., Mertz-Kraus, R. & Groschopf, N., Trace elements in olivine of ultramafic lamprophyres controlled by phlogopite-rich mineral assemblages in the mantle source // Lithos, 2017, Vol. 292, P. 81-95.

МИНЕРАЛОГО-ПЕТРОГРАФИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ И ГЕОХИМИЯ СРЕДНЕДЕВОНСКИХ СУБВУЛКАНИЧЕСКИХ ОБРАЗОВАНИЙ СУХОЛОЖСКОГО РАЙОНА, СРЕДНИЙ УРАЛ

Червяковский В.С.[1], Волчек Е.Н.[1], Слободчиков Е.А.[2], Огородников В.Н.[2]
[1]Институт геологии и геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург
[2]Уральский государственный горный университет, Екатеринбург

Среднедевонские субвулканические образования в Сухоложском районе на Среднем Урале локализованы в полях распространения осадочных и вулканогенных пород рудянской толщи (D_2rd). Они представлены субвулканическими телами различного петрографического состава - от базальтов до риолитов. Субвулканы были впервые описаны в научной литературе при исследовании вулканогенных пород базальт-андезит-дацит-риолитовой формации среднего девона [Коротеев, Дианова., Кабанова, 1979]. В дальнейшем после получения новых данных по геологии их включили в состав базальт-андезит-дацитового комплекса [Смирнов В.Н., Коровко, 2007]. Детально они изучались преподавателями геологических специальностей Уральского государственного горного Университета, проводившими на расположенном здесь учебном полигоне практику для студентов-геологов [Огородников и др., 2002; Учебная…, 2012].

Считается, что вулканогенный комплекс формировался в надсубдукционной островодужной обстановке, о чём свидетельствует петрохимический состав [Коротеев, Дианова., Кабанова, 1979; Огородников и др., 2002] и геохимическая специфика вулканитов покровных фаций [Волчек, Нечеухин, 2012]. Субвулканические образования комплекса в этом отношении изучены недостаточно. Нами проведено геохимическое и минералогическое исследование пород субвулканических тел, секущих разрез вулканогенных толщ по левобережью р. Пышмы на участке от верховья р. Рудянки до устья р. Шаты, позволившее охарактеризовать их более детально. Аналитические данные были получены в ЦКП “Геоаналитик” Института геологии и геохимии УрО РАН г. Екатеринбурга.

По левобережью р. Пышмы, на участке от верховья р. Рудянки до устья р. Шаты, выявлены субвулканические образования основного, среднего и кислого составов.

Субвулканические образования основного состава представлены дайками долеритов. Среди них есть тела малого размера мощностью 0.5-1.2 м и достаточно протяженное (до 200 м) с большой мощностью (до 10-12 м) тело. Дайки залегают среди туфов рудянской толщи (D_2rd), на контакте отчётливо видны зоны закалки. Долериты имеют серый, тёмно-серый цвет. Это мелкозернистые породы. Структура их офитовая, пойкилоофитовая. Состоят из узких тонких лейст плагиоклаза, пироксена. Основной плагиоклаз в результате вторичных процессов частично превращен в альбит. Иногда он замещается соссюритом, кальцитом. Из вторичных минералов следует отметить хлорит, эпидот, карбонаты.

Породы субвулканических тел кислого состава определены как дациты, риодациты и риолиты. Тела секут лавы и туфы рудянской толщи (D_2rd). Их протяженность составляет несколько десятков метров при мощности первые метры. Для дацитов характерна столбчатая отдельность и горизонтальное или очень пологое залегание. Дациты по внешнему облику представляют собой плотные породы темно-серого цвета. Структура порфировая, вкрапленники кварца и плагиоклаза погружены в микролитовую основную массу. Плагиоклаз зональный, замещается пренитом, частично пелитизирован. Единичные кристаллы роговой обманки и биотита замещены хлоритом. Из акцессорных минералов встречены циркон и апатит.

Изучение цирконов, выделенных из пробы дацитов, проведённое на сканирующем электронном микроскопе JSM-6390LV фирмы Jeol показало, что они представлены прозрачными бесцветными кристаллами, иногда с лёгкой бурой окраской. В ограненных кристаллах хорошо развиты грани {100} и {110}. Размеры зёрен варьируют от 70 до 200 мкм

(рис. 1а, б). Почти все цирконы имеют различные микротрещины, которые прослеживаются как на поверхности кристаллов, так и на их срезах. Некоторые зерна не имеют хорошо развитых граней, форма выглядит произвольной, а очертания неровными.

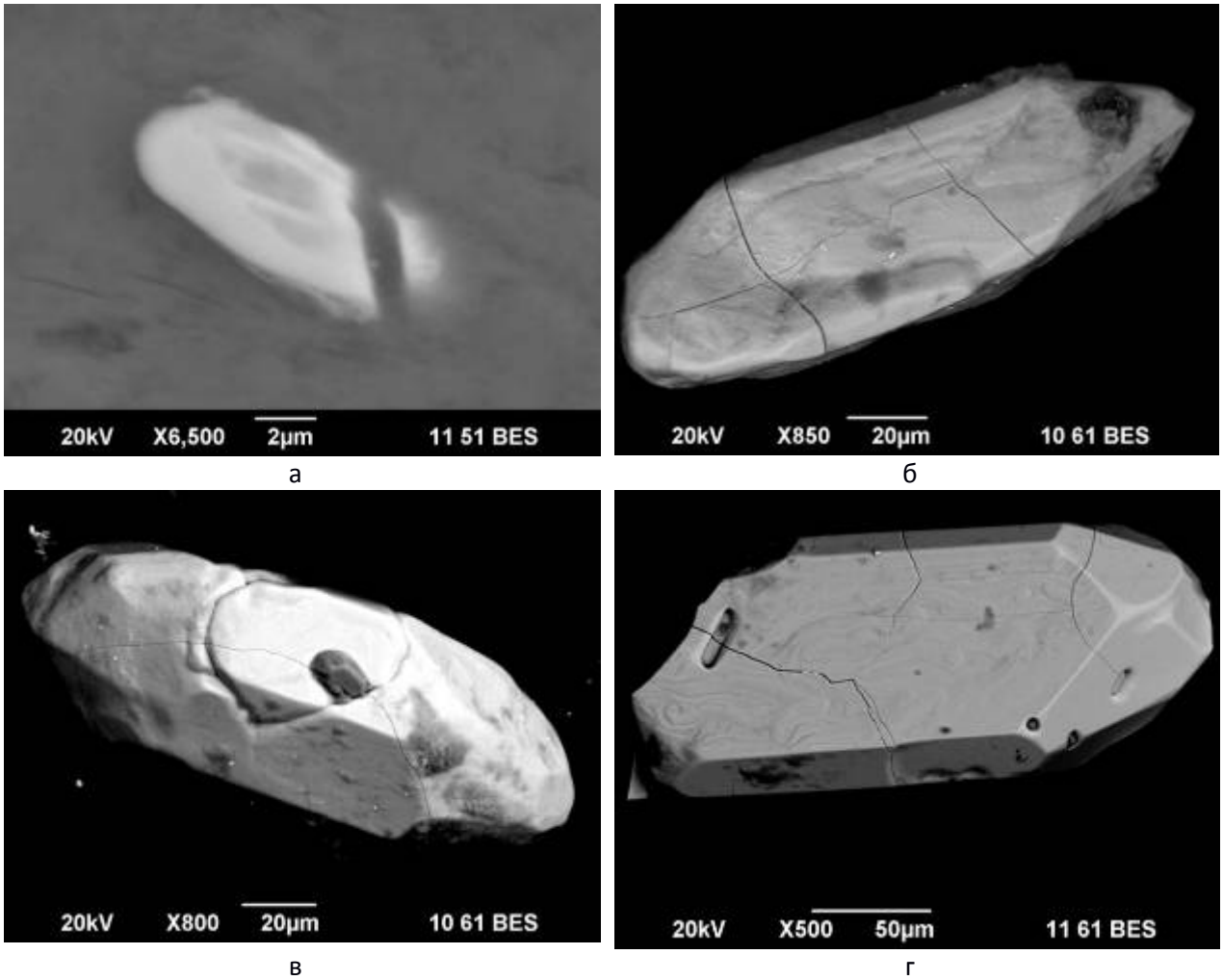


Рис. 1. Цирконы из дацитов субвулканического тела (а — циркон в прозрачно-полированном шлифе; б-г – отдельные зёрна из пробы Руд-6/16 с апатитом). Снято на сканирующем электронном микроскопе JSM-6390L фирмы Jeol в ЦКП “Геоаналитик” Института геологии и геохимии УрО РАН г. Екатеринбурга.

Предполагается, что такая форма кристаллов, а также наличие изометричных углублений на их поверхностях может быть связана с воздействием на них щелочной среды [Краснобаев, 1986]. Большинство цирконов характеризуется наличием твердофазных минеральных включений, представленных апатитом, размеры которого колеблются от 10 до 40 мкм (рис. 1б). Исследования в режиме катодолюминесценции, выполненные на электронно-зондовом микроанализаторе Cameca SX100, позволили установить характерную зональность (рис. 2а, б). Затемненные участки катодолюминесцентных изображений связаны с разрушением кристаллов вблизи трещин, а также с твердофазными включениями.

Риолиты представлены афировыми и порфировыми разновидностями. Макроскопически — это плотные серые породы с зеленоватым оттенком. Афировые риолиты имеют фельзитовую структуру. Под микроскопом видно, что в микрофельзитовой основной массе содержится бурое, иногда разложившееся стекло. Порфировые риолиты содержат во вкрапленниках кварц и плагиоклаз.

По химическому составу проанализированные вулканиты субвулканических тел соответствуют базальтам, андезитам, дацитам и риодацитам.

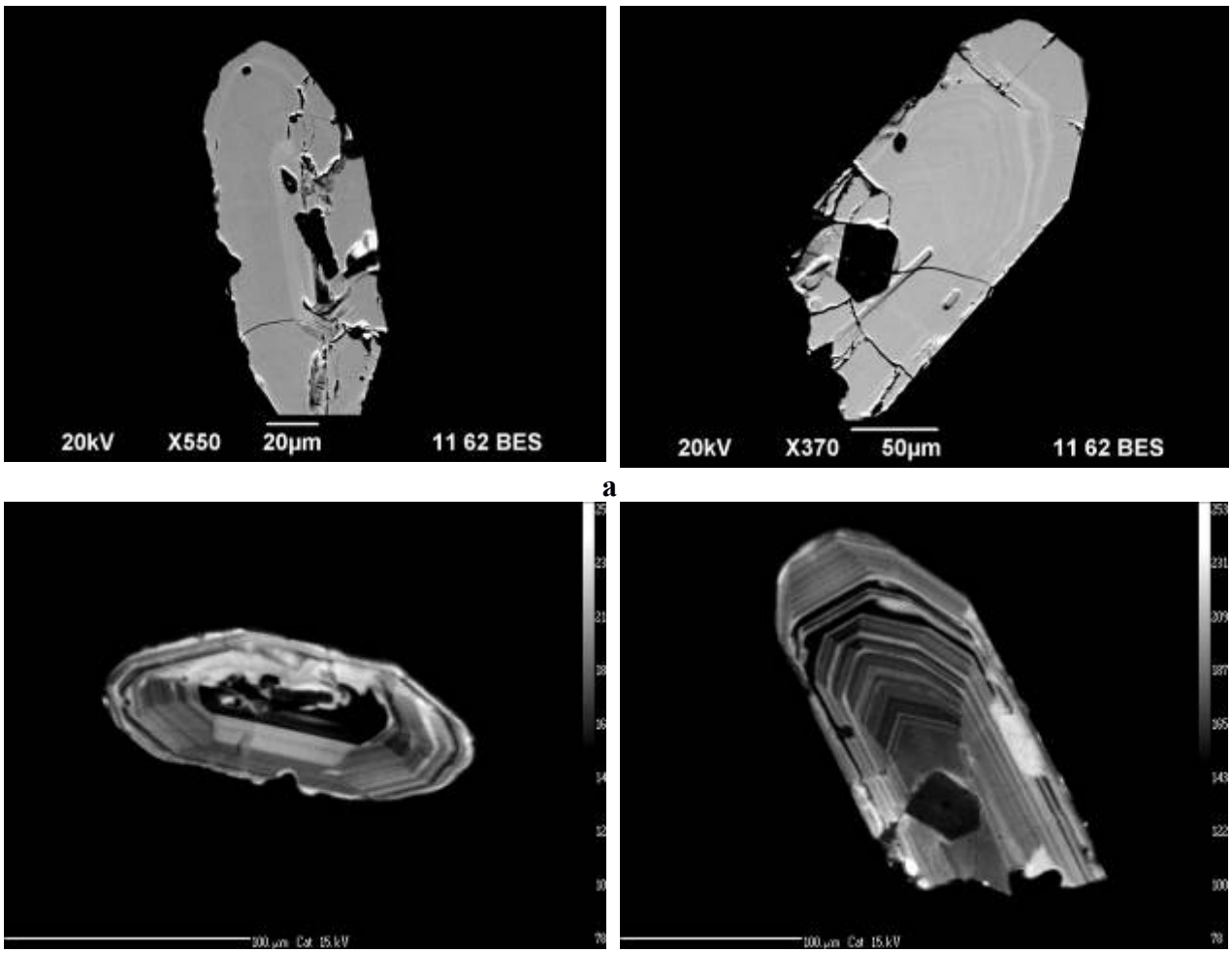


Рис. 2. а — BSE-изображение цирконов; б - катодолюминесцентное изображение цирконов. Снято на электронно-зондовом микроанализаторе Cameca SX100 в ЦКП “Геоаналитик” Института геологии и геохимии УрО РАН г. Екатеринбурга.

Долериты - умереннощелочные (Na_2O+K_2O= 4.67 масс. %), умереннокалиевые (K_2O=0.73 масс. %), высокотитанистые TiO_2 (2.38 – 2.46 масс. %) породы. В них отмечается высокое содержание редких земель (сумма РЗЭ=163 г/т), отношение La_n/Yb_n = 2,87.

Сопоставление долеритов с базальтами этого участка показало, что они различаются по составу. Долериты характеризуются высоким содержанием Ti и Zr, имеют более высокие содержания K, РЗЭ, Rb, Ba, Nb [Волчек и др., 2017].

Вулканиты среднего и кислого составов относятся к серии нормальной щелочности. Общая щелочность (Na_2O+K_2O) в андезитах составляет 4.6-5.9 масс.%, при содержаниях K_2O=1.3–1.7%. Это низкотитанистые (0.4-0.6 масс. % TiO_2) породы, с содержанием Al_2O_3 от 14 масс. % до 18 масс. %, что отвечает уровню известково-щелочных островодужных магматитов.

Содержание SiO_2 в дацитах составляет 65.2 мас. % при сумме щелочей (Na_2O+K_2O) 5.36 мас. %. Они низко-, умереннокалиевые с натриевым типом щелочности (K_2O/ Na_2O – 0.14). Содержания РЗЭ в них невысокие (сумма РЗЭ = 38 г/т), наблюдается незначительное обогащение легкими редкими землями (La_n/Yb_n = 1,89), отношение Eu_n/Eu_n^*=0.79. Риодациты по содержанию K_2O относятся к умереннокалиевым. Сумма РЗЭ в них составляет 72 г/т. Характер распределения РЗЭ в дацитах и риодацитах схож. Спектры распределения РЗЭ характеризуются преобладанием легких лантаноидов над тяжелыми редкими землями и выраженным дефицитом европия.

Субвулканические породы среднее-кислого состава по геохимическим характеристикам близки к вулканитам покровных фаций базальт-андезит-дацитового комплекса, имеющим параметры надсубдукционных образований [Волчек и др., 2017].

Исследования позволили выявить геохимические особенности пород субвулканических образований Сухоложского района, что может быть использовано для установления геодинамических обстановках их формирования.

Литература

1. Волчек Е.Н., Нечеухин В.М. Петрогеохимические особенности вулканогенных пород Сухоложской зоны (восточный сегмент Среднего Урала) и их значение для геодинамических реконструкций // Литосфера. 2012. № 3, С. 146-150.

2. Волчек Е.Н., Слободчиков Е. А., Огородников В. Н., Поленов Ю.А., Червяковский В.С. Новые данные по петрогеохимии вулканических пород р. Пышмы (восточный склон Среднего Урала) и их геодинамическая интерпретация // Известия Уральского государственного горного университета. 2017. Вып. 1(45). С. 7 – 13.

3. Коротеев В.А., Дианова Т.В., Кабанова Л.Я. Среднепалеозойский вулканизм Восточной зоны Урала. Л.: Наука, 1979. 129 с.

4. Краснобаев А.А. Циркон как индикатор геологических процессов. М.: Наука, 1986. 146 с.

5. Огородников В.Н., Поленов Ю.А., Сазонов В.Н., Шевалев В.П., Слободчиков Е.А., Дубейковский С.Г. Геологические маршруты по Сухоложскому и Каменскому полигонам. Екатеринбург: Изд-во УГГА, 2002. 296 с.

6. Смирнов В.Н., Коровко А.В. Палеозойский вулканизм восточной зоны Среднего Урала// Геодинамика, магматизм, метаморфизм и рудообразование. Сборник научных трудов. Екатеринбург, 2007. С. 395-420.

7. Учебная геологосъёмочная практика. Сухоложский полигон: учебно-методическое пособие/ В.А. Душин, В.А. Рыбалко, К.Б. Алешин; под ред. В.А. Душина; Урал. гос. горный ун-т. Екатеринбург: Изд-во УГГУ, 2012. 240 с.

МИНЕРАЛЬНЫЙ, ХИМИЧЕСКИЙ И ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ (Cu, Pb) В ОБРАЗЦЕ БРОНЗЫ И ПРОДУКТАХ ЕЁ ИЗМЕНЕНИЙ ИЗ ПОСЕЛЕНИЯ КАМЕННЫЙ АМБАР (БРОНЗОВЫЙ ВЕК, ЮЖНЫЙ УРАЛ)

Шагалов Е.С.[1,3], Зайцева М.В.[1], Илгашева Е.О.[3], Киселева Д.В.[1], Молчанов И.В.[2], Пивоварова Е.С.[3], Тихонова В.В.[3]

[1]Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого УрО РАН
[2]Институт истории и археологии УрО РАН
[3]Уральский государственный горный университет

Памятник находится в 9.5 км к востоку от с. Варшавка Карталинского района Челябинской области. Он расположен на почти горизонтальной площадке первой террасы левого берега р. Карагайлы-Аят, в зоне северной степи в границах Зауральского пенеплена. С поселением связан курганный могильник Каменный Амбар-5 [Епимахов, 2005а] (рис. 1). В 1982 г. Ю.В. Тарасов открыл поселение и назвал его Ольгино [1983]. Позднее в соответствии с правилами описания памятников истории оно было переименовано в городище Каменный Амбар. Калиброванные интервалы датирования дерева из колодцев составляют 2130–1870 гг. до н.э. [Корякова и др., 2011].

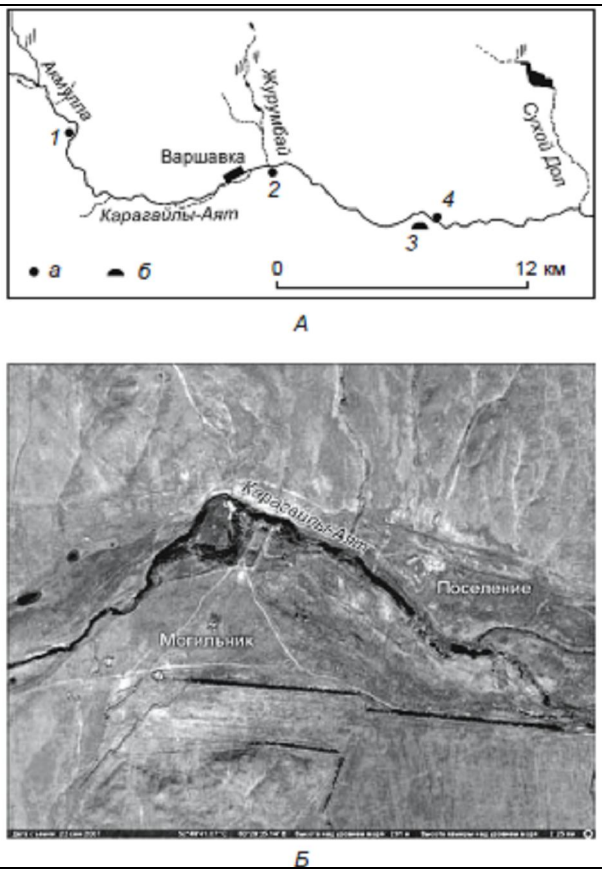


Рис. 1. Расположение памятников в долине р. Карагайлы-Аят (А), поселения и могильника в урочище Каменный Амбар (Б). [Корякова и др., 2011, Епимахов, 2005].
1 – Коноплянка; 2 – Журумбай; 3 – Каменный Амбар-5; 4 – Каменный Амбар (Ольгино).
а – укрепленное поселение; б – могильник.

Для анализа представлен образец оловянной бронзы каплевидной формы (рис. 2) из раскопа № 6 объекта Каменный Амбар-5. Бронза замещена толстыми слоями патины, которые состоят из куприта (внутренний слой) и паратакамита с примесью атакамита и возможно псевдомалахита (внешний слой) (рис. 2). Минеральный состав подтверждён рентгеноструктурными исследованиями. Составы слоёв и бронзы приведены в табл. 1

Основная примесь - олово распределена не равномерно, обычно она составляет 2-3% и достигает 6,5 % в куприте. По данным ИСП-анализа в среднем в бронзе содержится 0.26% олова и 0.07% мышьяка. Существенными примесями являются Ni, Ag, Sb, Pb (табл. 2). В зоне куприта отмечаются полости с кристаллами кубического облика с комбинацией

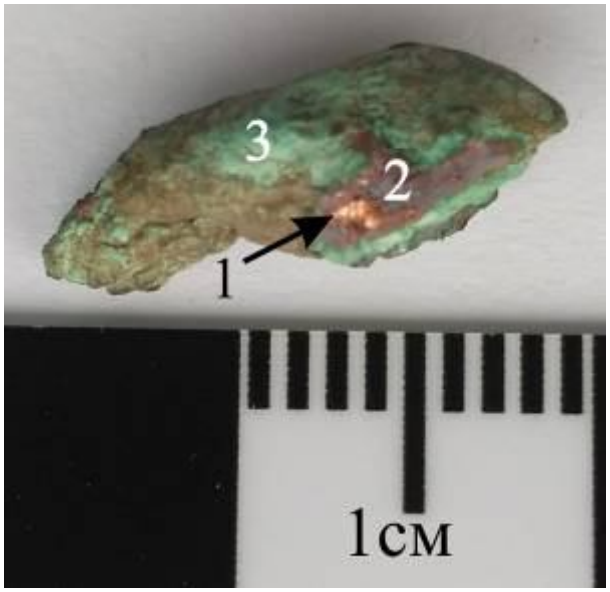


Рис. 2. Образец бронзы.
1 - бронза, 2 - куприт, 3 - атакамит.

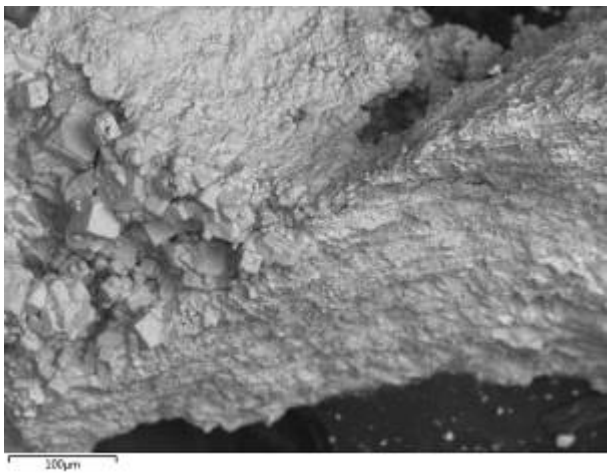


Рис. 3а. Зона куприта с полостью.

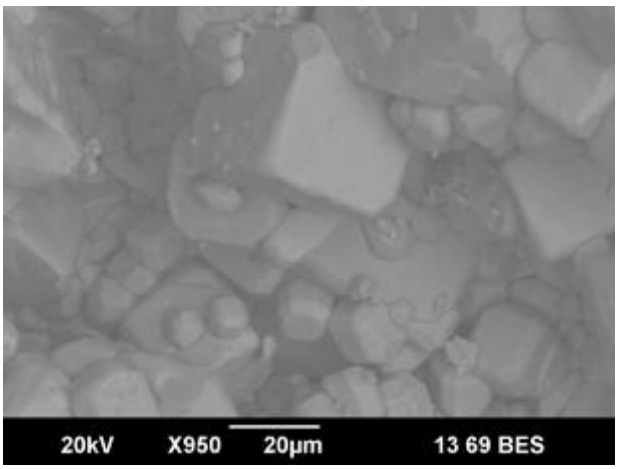


Рис. 3б. Кристаллы куприта.

Таблица 1. Основной состав бронзы и продуктов её изменений, масс%.

	Cu	Sn	Si	Cl	P	O	Сумма
Бронза							
Спектр 1	98.27	1.73	0	0	0	0	100
Спектр 2	97.05	2.95	0	0	0	0	100
Спектр 7	99.53	0	0.47	0	0	0	100
Куприт							
Спектр 3	88.64	0	0	0	0	11.36	100
Спектр 11	82.95	0	0	0	0	17.05	100
Спектр 12	87.52	0	0	0	0	12.48	100
Спектр 8	74.73	6.70	0	0.51	0	18.06	100
Атакамитовая зона							
Спектр 4	55.68	0	0	16.74	0	27.58	100
Спектр 5	54.40	0	0	16.62	0	28.98	100
Спектр 6	55.80	0	0	16.48	0.43	27.29	100
Спектр 9	66.15	0	0	17.17	0	16.68	100

Примечание: Измерения выполнены в ЦКП «Геоаналитик» (ИГГ УрО РАН) на электронном микроскопе JSM-6390LV с ЭДС-приставкой Inca Energy 450.

Таблица 2. Микроэлементный состав бронзы и «медной зелени», развивающейся при выветривании.

	бронза	медная зелень		бронза	медная зелень
Li	0.011	0.394	Cs	0.015	0.063
Sc	0.776	3.949	Ba	4.310	71.531
Ti	1.413	н/о	La	0.026	3.079
V	0.076	20.185	Ce	0.038	4.259
Cr	1.295	2.571	Pr	0.004	0.515
Mn	3.381	37.801	Nd	0.013	2.170
Co	7.060	0.880	Sm	0.015	0.366
Ni	296.533	12.268	Eu	0.001	0.109
Zn	32.803	25.941	Gd	0.011	0.435
Ga	0.128	0.353	Tb	0.002	0.047
Ge	0.114	0.110	Dy	н/о	0.284
As	732.933	442.139	Ho	н/о	0.062
Se	11.339	6.694	Er	н/о	0.183
Rb	0.039	1.498	Tm	н/о	0.023
Sr	0.705	46.020	Yb	н/о	0.143
Y	0.018	2.322	Lu	н/о	0.021
Zr	0.037	0.989	Hf	н/о	0.064
Nb	0.006	0.032	Ta	н/о	0.023
Mo	0.171	14.216	Tl	0.006	0.094
Ag	179.851	8.116	Pb	371.291	112.336
Sn	2576.138	2147.294	Bi	15.853	8.862
Sb	158.570	258.983	Th	0.003	0.150
Te	2.810	3.482	U	0.003	0.500

куба, октаэдра и ромбододекаэдра (рис. 3а, б). Сама зона скрытокристаллическая, слабопористая, тёмнокоричневого цвета.

Атакамитовая зона представлена скрытокристаллическим агрегатом скорлуповатого строения, различного по интенсивности зелёного цвета (рис. 2, 4).

Атакамит и паратакамит $Cu_2(OH)_3Cl$ - доминирующий компонент патины в морской среде или в случаях присутствия хлоридов (например, поверхности фонтанов, в которых хлориды содержатся в воде или на поверхностях, подверженных воздействию размораживающих агентов) [Knotkova, Kreislova, 2007].

Поскольку нет доказательства хлорного состава речных вод, можно предположить антропогенное загрязнение за счёт смыва с полей, расположенных гипсометрически выше памятника, калийных удобрений, также возможен привнос хлора из серпентинитов.

На наличие малой примеси псевдомалахита указывает присутствие фосфора в анализе.

Важно отметить, что было доказано [Gale et al., 1999; Mathur et al., 2009], что ни древние, ни современные методы обработки медных руд не приводят к фракционированию меди, поэтому изотопный состав меди металлических артефактов соответствует составу руд, из которых они были изготовлены [Powell et al., 2017].

Изотопный состав меди в бронзе и продуктах её изменений приведён в таблице 3. Значение в бронзе $\delta^{65}Cu$ 0.672‰ может соответствовать гипергенному источнику руды [Powell et al., 2017].

Существенное облегчение изотопного состава в купритовом и далее в атакамитовом слое связано с предпочтительным выносом в раствор более тяжёлого изотопа - ^{65}Cu.

Изотопный анализ меди не дает прямого понимания специфического места, из которого извлекалась медная руда (происхождение). Скорее, он определяет характер минералов, входящих в руду, и аспекты климата, в котором выветриваются медные руды.

Изотопный состав свинца менее подвержен фракционированию даже при низкотемпературных изменениях. Это отражено в табл. 3.

Параметр $\Delta\ ^{207}Pb/^{204}Pb$, который был определен С. Хартом (1984) в виде процентных отклонений ^{207}Pb / ^{204}Pb от Northern Hemisphere Reference Lines (NHRL) (справочных линий Северного полушария), имеет значения близкие для месторождений Западных Мугоджар, района близкого к исследуемому памятнику [Tessalina et al., 2016].

Табл. 3. Изотопия меди и свинца в бронзе и продуктах её изменений

Образец	$\delta^{65}Cu$ (‰)	$^{206}Pb/^{204}Pb$	$^{207}Pb/^{204}Pb$	$^{208}Pb/^{204}Pb$
бронза 1506-718	0.672	18.1515	15.6313	38.2544
оксиды медина бронзе	-0.698			
медная зелень (атакамит) на бронзе	-0.893	18.150	15.629	38.247

Примечание: Подготовка и измерения проб выполнены в ЦКП «Геоаналитик» (ИГГ УрО РАН) на HR-ICP-масс-спектрометре Neptune Plus.



Рис. 4. Куприт (светлое) и атакамит (тёмное). Номера точек соответствуют цифрам спектров в табл. 1.

Выводы

Исследованный образец является оловянной, а не мышьяковистой бронзой характерной для данного памятника [Корякова и др., 2011]. Повышенное содержание As-Sb-Ag-ассоциации указывает на блёкловорудное происхождение меди, а изотопный состав указывает на гипергенную часть этих месторождений. Нельзя исключать возможность смешения медной руды с нескольких месторождений и генетических видов руды. Изотопный состав свинца указывает, что месторождение находится в Зауралье. Однако олово отсутствует на Урале и возможно изделие или руда привезены были из Казахстана или Рудного Алтая [Зайков и др., 2013].

Видно сильное фракционирование изотопов меди при гипергенных процессах.

Возможно наложение современных антропогенных факторов (сельскохозяйственная деятельность) на разрушение артефактов при выветривании.

Из-за того, что продукты изменения бронзы имеют отчетливо разный изотопный состав Cu, чем исходный металл, их нельзя использовать для определения первичных месторождений. Можно использовать только неизменённый металл.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ №16-18-10332 (сбор, подготовка образцов и интерпретация результатов - Молчанов И.В.); аналитические исследования выполнены в ЦКП "Геоаналитик" в рамках темы № 0393-2016-0025 государственного задания ИГГ УрО РАН.

Литература

1. Епимахов А.В. Ранние комплексные общества Севера Центральной Евразии (по материалам могильника Каменный Амбар-5). Челябинск: Челяб. дом печати, 2005. Кн. 1. 192 с.

2. Зайков В.В., Юминов А.М., Анкушев М.Н., Ткачев В.В., Носкевич В.В., Епимахов А.В. Горно-металлургические центры бронзового века в Зауралье и Мугоджарах // Известия Иркутского государственного университета Серия «Геоархеология. Этнология. Антропология» 2013. № 1 (2). С. 174–195.

3. Корякова Л.Н., Краузе Р., Епимахов А.В., Шарапова С.В., Пантелеева С.Е., Берсенева Н.А., Форнасье Й., Кайзер Э., Молчанов И.В., Чечушков И.В. Археологическое исследование укрепленного поселения Каменный амбар (Ольгино) // Археология, этнография и антропология Евразии. 4 (48). 2011. С. 61-74

4. Gale N.H., Woodhead A.P., Stos-Gale Z.A., Walder A., Bowen I. Natural variations detected in the isotopic composition of copper: possible applications to archaeology and geochemistry. // Int. J. Mass. Spectrom. 1999. 184, P.1-9.

5. Hart S.R. A large-scale isotopic anomaly in the Southern Hemisphere mantle // Nature. 1984. Vol. 309. P. 753–757.

6. Knotkova D., Kreislova K. Atmospheric corrosion and conservation of copper and bronze WIT Transactions on State of the Art in Science and Engineering, Vol. 28, Ch. 4. 2007. WIT Press. P. 107-142.

7. Mathur R., Titley S., Hart G., Wilson M., Davignon M., Zlatos C., 2009. The history of the United States cent revealed through copper isotope fractionation. J. Arch. Sci. 36, 430-433.

8. Powell W., Mathur R., Bankoff H.A., Mason A., Bulatovic A., Filipovic V., Godfrey L. Digging deeper: Insights into metallurgical transitions in European prehistory through copper isotopes // Journal of Archaeological Science. V. 88, December 2017, P. 37-46.

9. Tessalina S.G., Herrington R.J., Taylor R.N., Sundblad K., Maslennikov V.V., Orgeval J.-J. Lead isotopic systematics of massive sulphide deposits in the Urals: Applications for geodynamic setting and metal sources // Ore Geology Reviews. Vol. 72. 2016. P. 22–36.

К МИНЕРАЛОГИИ БЕРЁЗОВСКОГО ЗОЛОТОРУДНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (СРЕДНИЙ УРАЛ): СУЛЬФИДЫ И МИНЕРАЛЫ ТОРИЯ И УРАНА

Шагалов Е.С.[1,2], Степанов С.Ю.[1], Веретенникова Т.Ю.[2]
[1]Институт геологии и геохимии УрО РАН, Екатеринбург
[2]Уральский государственный горный университет, Екатеринбург

Берёзовское золоторудное месторождение – один из наиболее изученных геологических объектов России, не перестаёт радовать находками новых для месторождения минералов.

Гринокит обнаружен в образце блёклой руд сульфидно-кварцевой жилы из Ильинской дайки. Он образует скопления зёрен размером до 15х5мкм в трещинках кристаллов блёклой руды, выполненных халькопиритом и сурмянистым сфалеритом (рис. 1, 2). Скопления характеризуются сложной вытянутой формой. Гринокит нарастает на блёклую руду и обрастает халькопиритом и сфалеритом. Для ряда индивидов отмечены идиоморфные сечения с гранями гексагональной призмы, пирамиды и моноэдра. В отраженном свете гринокит темно-серый по коэффициенту отражения близок к сфалериту, но чуть светлее его и без синеватого оттенка. В обратно-рассеянных электронах минерал самый яркий из ассоциации. Он образуется близ-одновременно с поздним обогащенным сурьмой сфалеритом и раньше халькопирита. Гринокит содержит повышенные содержания цинка до 7% и меди около 0.25-0.65% (табл. 1).

Таблица 1. Химический состав гринокита Берёзовского месторождения.

	S	Fe	Cu	Zn	As	Cd	Сумма
Спектр 60	22.05	0.30	2.88	6.85	0.00	67.92	100
Спектр 61	22.68	0.26	3.94	6.76	0.73	65.63	100
Спектр 62	22.75	0.65	2.88	6.95	0.00	66.77	100
Спектр 15	22.8	2.13	3.52	5.7	0	65.85	100

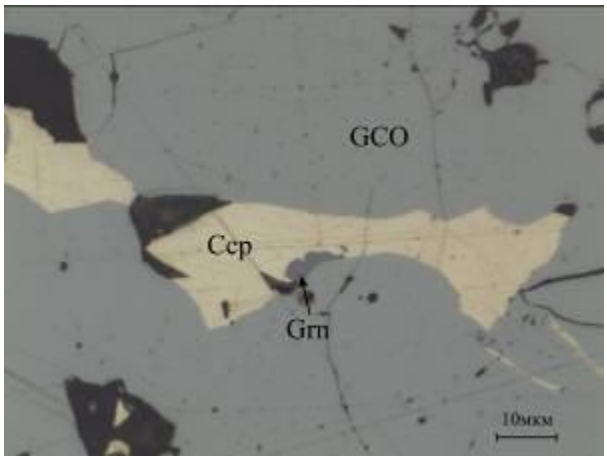


Рис. 1. Гринокит (Grn) в ассоциации с халькопиритом (Ccp) в блёклой руде(GCO) Отраженный свет, полированный шлиф.

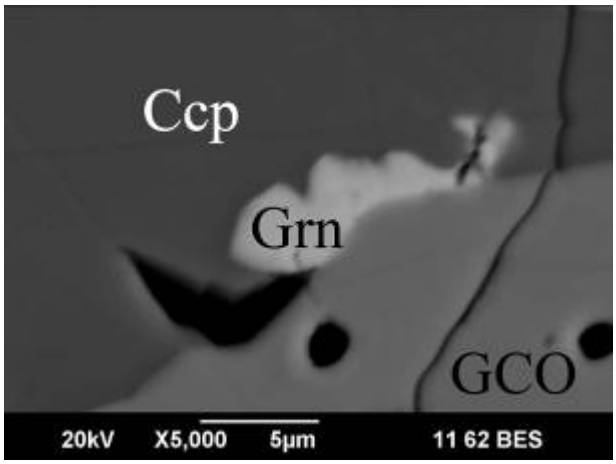


Рис. 2. Увеличенный участок рис. 1. BSE-изображение.

W-рутил ранее был отмечен С.В. Филимоновым (2000) в гумбеитах Шарташского рудопроявления шеелита (южный фланг Березовского рудного поля). Нами он встречен в березитах Соймановской дайки. Он образует зональные зёрна в мусковитах, замещающих биотит, и метакристаллах пирита (рис. 3, 4), содержание WO_3 достигает 7.69%. Распределение вольфрама в рутиле крайне неоднородное и обусловлено зонально-секторальным строением его кристаллов, в обеднённых участках концентрация падает практически до 0%, обычно это внешние участки зерна. Как следствие, повышается или понижается со-

держание железа в рутиле. Развитие данного рутила локально, поскольку в других образцах березитов из Соймановской дайки рутилы не обладают повышенными содержаниями вольфрама.

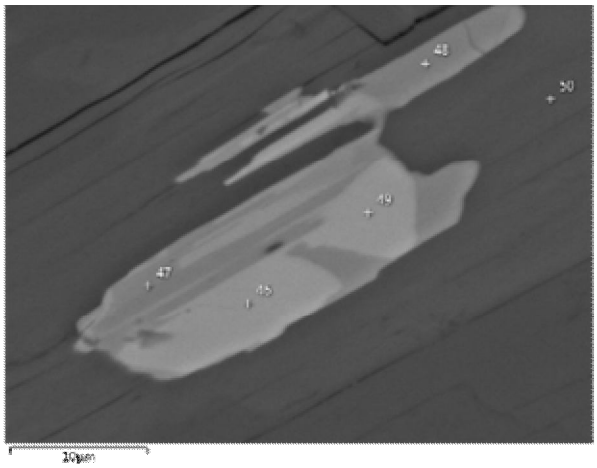


Рис. 3. Зональные индивиды рутила с повышенным содержанием вольфрама (светлое) в мусковите, развитом по биотиту в березите. Соймановская дайка. Образец СД-50. + – точки анализов.

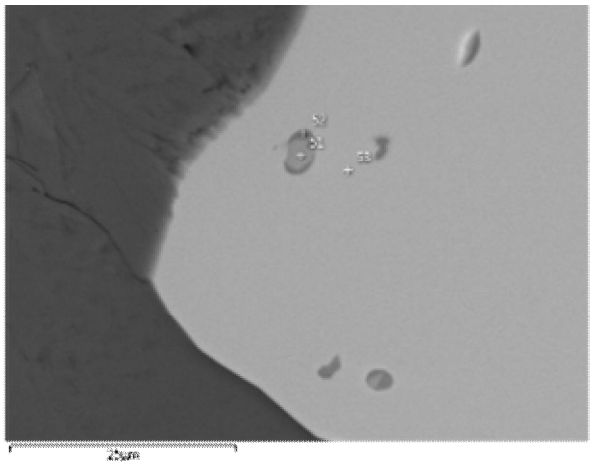


Рис. 4. Зональное зерно рутила с повышенным содержанием вольфрама (точка 51) в порфиробласте пирита в березите. Соймановская дайка. Образец СД-50. + – точки анализов.

Ранее на месторождении среди оловянных минералов были описаны касситерит [Бородаевский, Бородаевская, 1947; Павлишин и др., 1988] и кестерит [Филимонов, 1999]. В этой работе С.В. Филимонова (1999) показана также обогащённость некоторых минералов индием (до 0.28%), но собственных минералов данного элемента обнаружено не было. Минералы оловосодержащей ассоциации нами были обнаружены, в виде тонкой вкрапленности в пирите из сульфидно-кварцевых жил в ассоциации с халькопиритом, блёклыми рудами во Второпавловской и Елизаветинской дайках.

Кроме вышеуказанных минералов были обнаружены более железистые разности кестерита, вплоть до **феррокестерита и станнина** (рис. 5, 6, табл. 2). Минералы кестерит-станнинового ряда образуют мелкие до 35 мкм округлые тонкие ламелеобразные зёрна в центральной части зональных кристаллов пирита. Внешние части кристаллов пирита обогащаются мышьяком до 1.6%. Единичные зёрна феррокестерита содержат примесь индия до 1%.

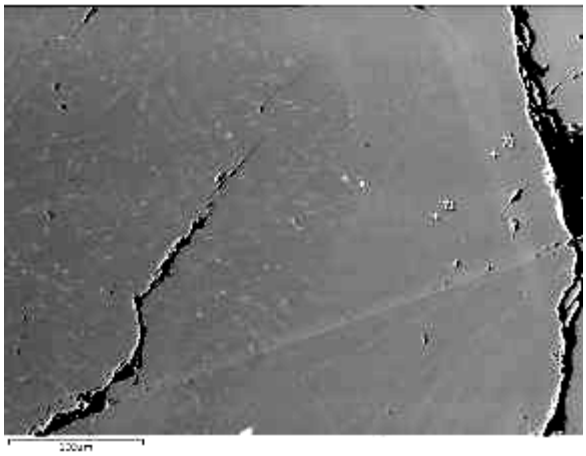


Рис. 5. Ламели кестерит-феррокестерита. в зональном пирите. ВП-54.

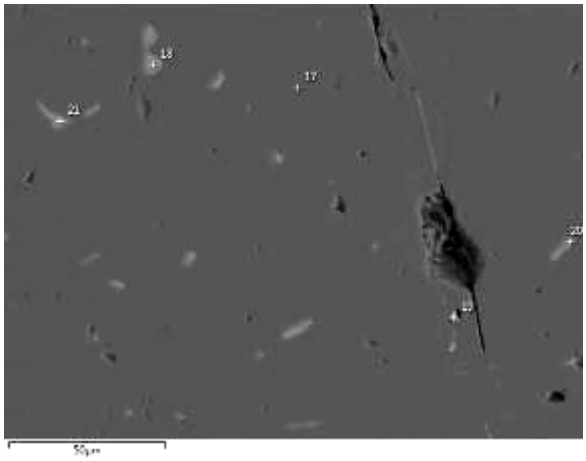


Рис. 6. Ламели станина и касситерита (т. 19) в пирите. ДЕ1.2

Нет минералов кестерит-станниновой группы в непосредственном контакте со сфалеритом. Сфалерит – более поздний минерал данных пород и не подходит для оценки температуры по станин-сфалеритовому геотермометру. На рис. 7 показаны составы минералов кестерит-станниновой группы Берёзовского месторождения. Они соответствуют таковым других месторождений [Moore, Howie,1984; Kołodziejczyk et al., 2016].

Кроме этого, в образце Второпавловской дайки обнаружен собственный минерал индия - **Сакураиит**. Он образует микронное включение в феррокестерите, возможно также обогащённом индием, либо отвечающему другому минералу индия - петрукиту (?).

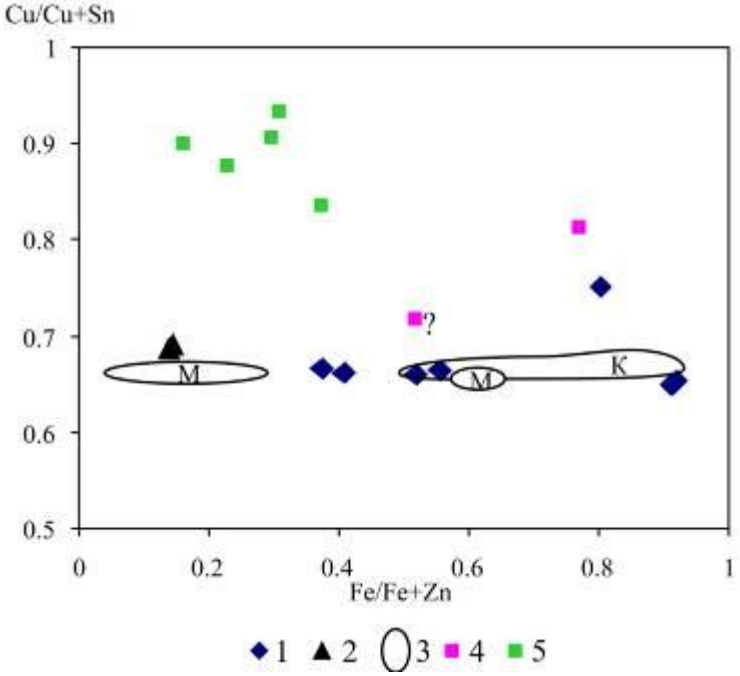


Рис. 7. Химический состав кестерит-станниновой группы минералов и сакураиита Берёзовского золоторудного месторождения в координатах Cu/(Cu + Zn) - Fe/(Fe + Zn).

1 - кестерит-станнин, данное исследование, 2 - данные по [Филимонов, 1999], 3 - данные по [Moore, Howie,1984(M), Kołodziejczyk et al., 2016(K)], 4 - сакураиит и петрукит (?), данное исследование, 5 - данные по [Sakuraiite..., 2001-2005, Кокин и др., 2010].

Таблица 2. Составы оловянной и индиевой минерализации Берёзовского месторождения.

	Спектр	Fe	Cu	Zn	In	Sn	S	Сумма
1	Спектр 18	13.31	27.76	1.49	н.о.	28.02	29.17	100
2	Спектр 21	12.99	27.73	1.47	н.о.	28.00	29.49	100
3	Спектр 34	13.79	27.47	1.38	н.о.	27.25	30.10	100
4	Спектр 171	7.14	29.04	6.63	н.о.	27.46	29.53	100
5	Спектр 172	5.34	28.61	9.02	н.о.	27.35	29.46	100
6	Спектр 184	7.03	27.22	7.55	0.99	26.34	28.12	100
7	Спектр 187	4.75	29.21	9.21	н.о.	27.47	29.36	100
8	Спектр 181	10.46	22.76	3.67	20.75	9.71	32.65	100
9	Спектр 180	6.65	26.74	7.29	9.53	19.61	30.17	100

Примечание: н.о. - ниже предела определения (0,15%);1-3-станнин (ДЕ 1.2); 4-7 - феррокестерит 8 - сакураиит, 9 - петрукит(?) (ВП 54). Анализы выполнены на электронном микроскопе JSM 6390LV с ЭДС приставкой X-max 80 в ЦКП «Геоаналитик» в ИГГ УрО РАН. Нормировано к 100%.

Химический состав сакураиита Берёзовского месторождения более железистый и менее медистый, нежели образцы других месторождений, не исключено, что это связано с

малым размером включения и матричным эффектом при проведении анализа (рис. 7, табл. 2).

Собственных минералов радиоактивных элементов на месторождении не описано, упоминается только неподтверждённая находка торбернита в 1888 году [Суставов, 2002].

При исследовании пиритов в березитах и рудных жилах обнаружена разнообразная уран-ториевая минерализация, представленная окислами, силикатами и фосфатами.

Урановые минералы в виде тонких субмикронных (мощность прожилков менее 1 мкм) агрегатов распространены по трещинам вокруг метакристаллов пирита и по трещинам в рутиле в березитах. По результатам химического анализа состав минералов приближается к уранините (рис. 10).

Собственно **уранинит** (UO_2) встречен в образцах Соймоновской и Андреевской даек. Он представлен в виде идиоморфных кристаллов размером менее 10 мкм в пирите (рис. 8) и цепочек зерен в мусковитовом агрегате березита, также в ассоциации с пиритом (рис. 9). Он содержит до 8.3% ThO_2, около 3-4% PbO и 1-3% FeO (табл. 3).

Браннерит $(U,Ca,Ce)(Ti,Fe)_2O_6$ обнаружен в метакристалле пирита наряду с рутилом, монацитом и урансодержащим торитом в березите из Ильинской дайки. Он образует мелкие (до 15 мкм) гипидиоморфные зёрна (рис. 11). Относительно низкое содержание тория (ThO_2 – 2.4±0.2%) и отсутствие редкоземельных элементов (табл. 3) указывает на невысокую температуру образования браннерита [Молошаг, 2015]. Чуть ранее браннерит был обнаружен в кристалле пирита из сульфидно-кварцевой «лестничной» жилы дайки Второпавловской в ассоциации с апатитом, цирконом, рутилом и мусковитом [Попова и др., 2018].

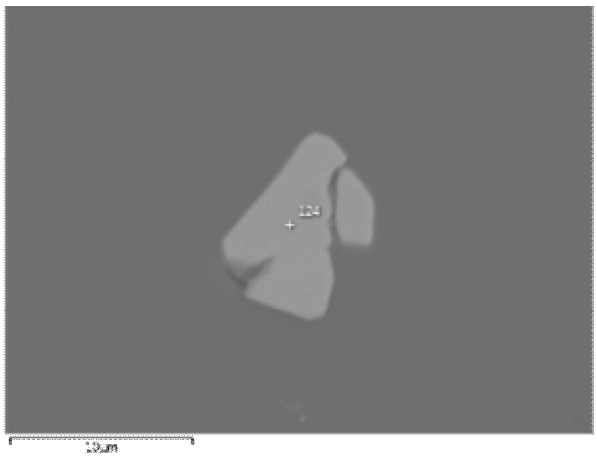


Рис. 8. Кристалл уранинита в пирите. СД-52 Соймановская дайка. BSE-изображение.

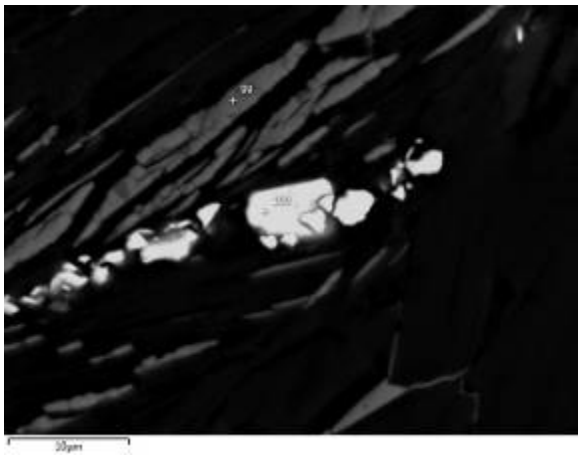


Рис. 9. Цепочка кристаллов уранинита в агрегате мусковита, серое - пирит. ДА -53 Дайка Андреевская. BSE-изображение.

Минералы группы **торит-коффинит-циркон**, как оказалось, широко развиты в виде включений в пиритах, собственно в березитах. (рис. 12-14, табл. 3).

Цирконы известны давно, с описания Густавом Розе Петропавловского рудника в 1837 году [Rose, 1837]. По этому минералу было выполнено датирование пород месторождения [Прибавкин и др., 2003]. Циркон образует идиоморфные ритмично-зональные кристаллы до 100 мкм по длинной оси и 30 мкм в поперечнике, чаще встречаются зёрна существенно меньшего размера (менее 10 мкм). Если он образует включение в пирите, обычно происходит растрескивание последнего за счёт расширения структуры циркона в результате радиоактивного распада. Кроме этого встречаются колломорфные амёбообразные выделения, состоящие из смеси округлых субмикронных глобулей торит-коффинит-цирконового состава.

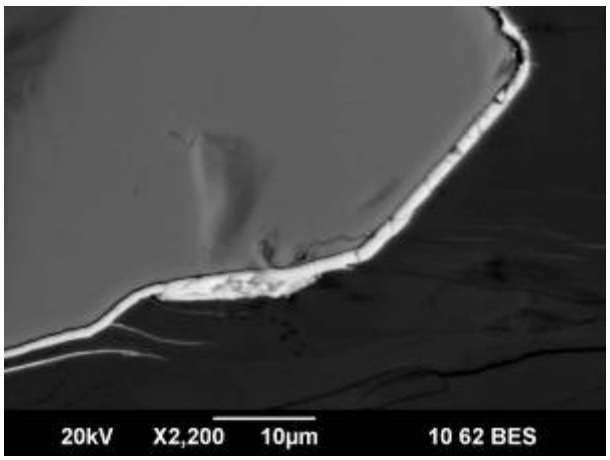


Рис. 10. Тонкая уранинитовая рубашка вокруг метакристалла пирита в березите. Дайка Андреевская. DA11.3. BSE-изображение.

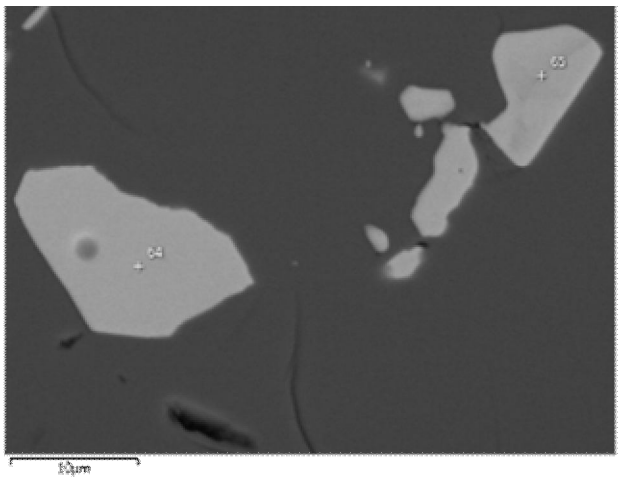


Рис. 11. Кристаллы браннерита в пирите. Березит, Ильинская дайка. BSE-изображение.

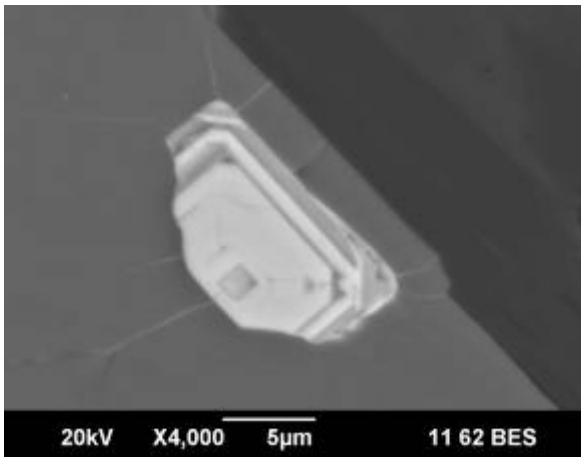


Рис. 12. Включение циркона (светлое) в апатите. BSE-изображение, березит DA-21. Андреевская дайка. По радиальным трещинам развивается Zr-содержащая фаза.

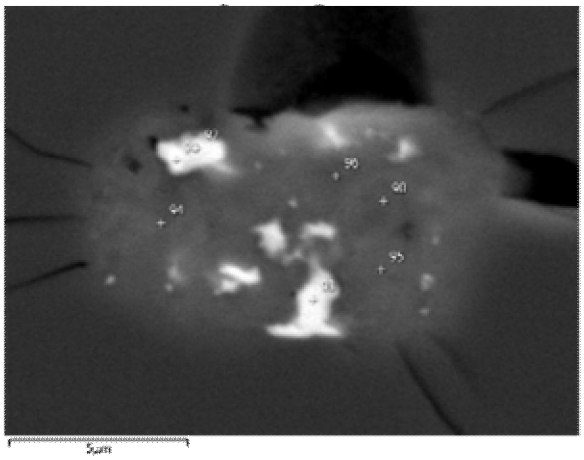


Рис. 13. Колломорфный агрегат торит-коффинит-цирконового состава в пирите. BSE-изображение. Циркон изменённый (тёмное), ураноторит (белое). Березит, Ильинская дайка.

В составе идиоморфного циркона обычно присутствует примесь гафния (0-3.1% HfO). В результате развития метамиктности в структуру циркона входят до нескольких процентов CaO, FeO и др.

Торит и коффинит, как и цирконы, образуют идиоморфные кристаллы (рис. 14). Зональность в них заливчатая, возможно, связанная с растворением кристаллов торита и дорастанием более урановых разностей вплоть до торий-содержащего коффинита до (17% ThO_2). В данных кристаллах в торите наименьшая примесь урана (3.5%UO_2) и небольшая примесь P_2O_5 – 1.26%. В колломорфных агрегатах эта примесь достигает 6.7%. Зерна коффинита крайне редки, в основном он образует внешние зоны зональных торит-коффинитовых кристаллов.

Фосфаты представлены в основном монацитом, а также и фосфатом тория и кальция (чералит и/или броккит, минералы требуют структурных исследований).

Табл. 3. Представительные анализы урановых и ториевых минералов Берёзовского золоторудного месторождения.

		ThO_2	UO_2	SiO_2	Al_2O_3	P_2O_5	SO_2	La_2O_3	Ce_2O_3	Pr_2O_3	Nd_2O_3	Pm_2O_3	Sm_2O_3	Gd_2O_3	CaO	FeO	TiO_2	SrO	PbO	Сумма
1	Сп. 124	6.32	87.64	0.46	0											1.87			3.72	100
2	Сп. 100	1.7	90.77	0.93	0.68										1.28	0.8			3.83	100
3	Сп. 47	43.13	35.47	17.1	0											1.82			2.48	100
4	Сп. 59	55.8	15.69	16.63			5.48									5.23				100
5	Сп. 61		77.43	18.78	2.14			0	0.85	0	0	0.81								100
6	Сп. 13	65.38	13.57	17.86												1.75			1.44	100.00
7	Сп. 18	42.53	37.25	18.13												2.10				100.00
8	Сп. 14	17.01	62.54	17.12															3.33	100.00
9	Сп. 19	2.78	0.00	0.87		29.34	0.79	17.13	32.88	2.60	11.37		1.43	0.00	0.81	0.00		0.00		100.00
10	Сп. 24	4.67	0.00	0.93	0.52	28.48	0.39	16.56	32.03	2.30	10.79		1.49	0.95	0.89	0.00		0.00		100.00
11	Сп. 80	19.4	0	1.58	0.49	28.74		9.88	20.03	2.15	10.79		1.26	0.79	3.84			1.05		100
12	Сп. 99	41.86	0	1.92	0.53	25.14	1.71	2.12	2.95						16.73	0.62		2.97		100
13	Сп. 102	41.52	0	1.28	0.63	23.72	6.96	1.58	2.62	0	0				13.28	4.86		2.94		100
14	Сп. 86	42.13		1.72		22.12	7.65								15.74	7.62		3.02		100
15	Сп. 90	57.78		9.14	0.63	11.02	1.08								6.58	11.59	0.91	1.27		100
16	Сп. 64	2.26	52.13													1.09	42.42		2.10	100.00
17	Сп. 65	2.56	49.82		0.43		0.63									1.67	43.27		1.61	100.00

Примечание: 1, 2 - уранинит - СД52 2/Участок 26, DA-53/Участок 19; 3-8 - торит-коффинит - DA-53/Участок 10, DA-53/Участок 14, СД52 1/Участок 14, ЮШКП/Участок 4 (сп.13 - центр кристалла (начало роста), сп.18 - промежуточная зона, сп.14 - край зерна рис. 14б), 9-11 - монацит - ЮШКП/Участок 5, ДЕ 1.2/Участок 16; 12-15 - чералит и/или броккит - СД52 2/Участок 21, DA-53/Участок 20, DA-53/Участок 17, DA-53/Участок 17, 16-17 - браннерит - ИДШ/Участок 18.

Анализы выполнены на электронном микроскопе JSM 6390LV с ЭДС приставкой X-max 80 в ЦКП «Геоаналитик» в ИГГ УрО РАН.

а б

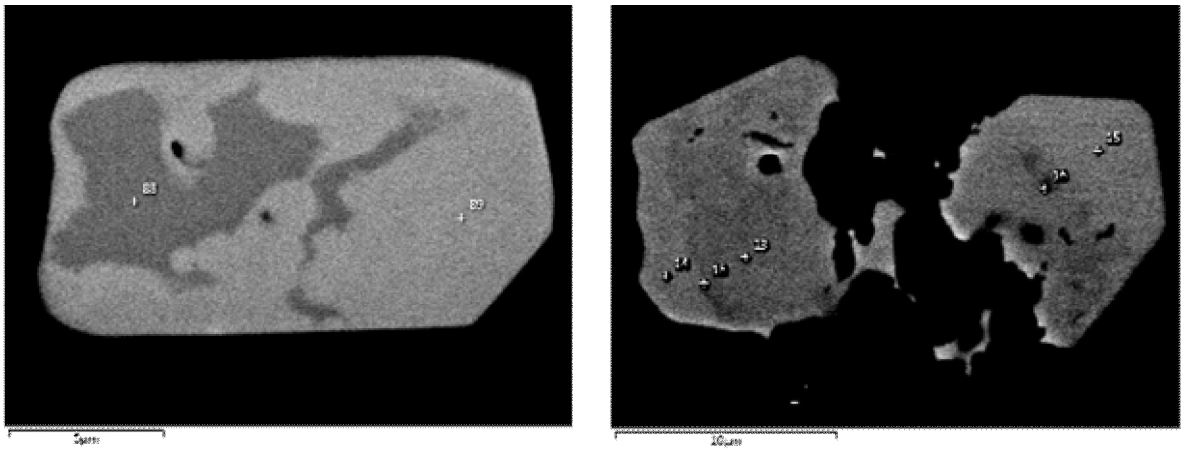


Рис. 14. Зональные кристаллы торит-ураноторит-коффинитового состава в пирите. Бере-зит, Ильинская дайка. BSE-изображение. Между кристаллами на рис. 14б агрегат циркона.

Монацит-(Ce) редко имеет идиоморфные очертания и ритмичную зональность (рис. 15), обычно в березитах он образует неправильные зерна со сложной зональностью, связанной с распределением тория, содержание которого варьирует от 0 до 6 реже 19.4% ThO_2 (табл. 3). Размер индивидов до 100 мкм. Ранее монациты определялись в шлихах из зоны гипергенеза Берёзовского месторождения [Станов, 1935 по [Суставов, 2002]], Дворник и др., 2002] и описаны С.В. Прибавкиным в пегматитах различного состава Шарташского массива [Прибавкин, 2002]. Нами он встречен в березитах всех исследованных даек гранитоидов в ассоциации с цирконом, рутилом, апатитом, пиритом и мышьяковистым пиритом, фосфатом тория и кальция и другими минералами.

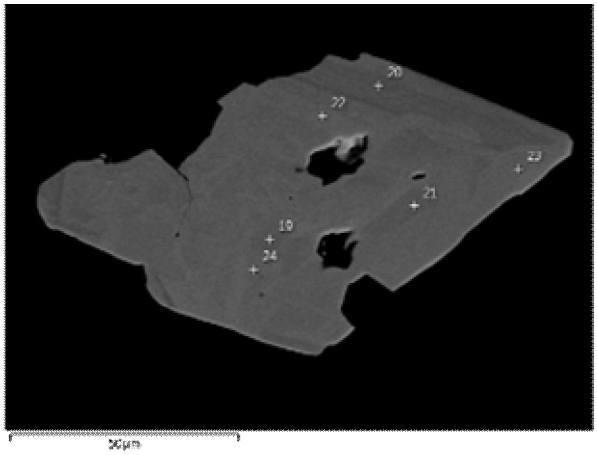


Рис. 15. Зональный кристалл монацита-(Ce) в березите. Шахта Южная. BSE-изображение.

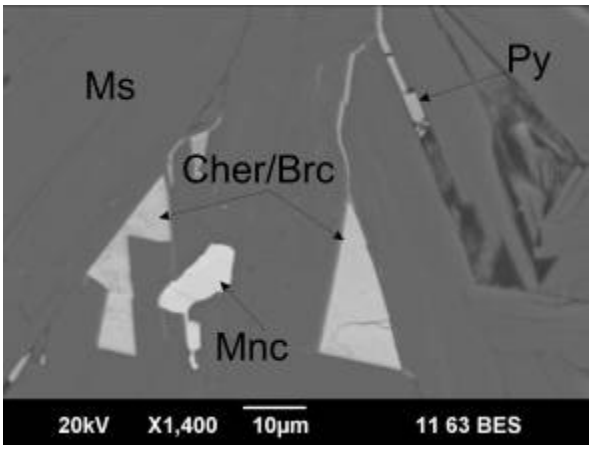


Рис. 16. Мусковитовый агрегат (Ms) с монацитом-(Ce) (Mnc), прожилками мышьяковистого пирита (Py) и интерстициальным чералитом и/или броккитом (Cher/Brc). СД-52-2. BSE-изображение. Соймановская дайка.

Чералит и/или броккит встречен в березитах Соймоновской и Андреевской даек в ассоциации с мышьяковистым пиритом (рис. 16), монацитом и как включение в апатите, иногда выполняет интерстиции в слюдяном агрегате березита. Размер выделений 10-50 мкм. Зональность пятнистая, вероятно является результатом выделения более ториевых фаз субмикронного размера. Минерал содержит большое количество примесей, но в нём не обнаруживается уран и редко небольшие примеси РЗЭ. Существенна примесь серы, кремния, железа, бария и стронция.

Работа выполнена в рамках г/б темы ИГГ УрО РАН № АААА-А18-118052590029-6.

Литература

1. Бородаевский Н.И., Бородаевская М.Б. Березовское рудное поле. М.: Металлургиздат. 1947. 264 с.

2. Дворник Г.П., Баранников А.Г., Угрюмов А.Н., Колбасин Д.И. Минеральные ассоциации и типоморфные особенности самородного золота зоны гипергенеза Березовского рудного поля // Вестник УрО МО РМО. Екатеринбург: УГГГА. 2002. № 1. С. 16-22.

3. Кокин А.В., Силаев В.И., Киселева Д.В., Филиппов В.Н. Новый потенциально промышленный сульфидно-индиево-марганцевый тип оруденения // Доклады Академии наук, 2010, Т. 430, № 3, С. 359–364.

4. Молошаг В.П. Радиоактивная минерализация в рудах колчеданных месторождений Урала // Уральская минералогическая школа - 2015. Сборник. Екатеринбург. 2015. С. 52-55.

5. Павлишин В.И., Юшкин Н.П., Попов В.А. Онтогенический метод в минералогии. Киев: Наукова думка. 1988. 120 с.

6. Попова В.И., Артемьев Д.А., Котляров В.А. О зональности формы и состава кристаллов пирита Берёзовского золоторудного месторождения (Урал) // Минералогия. Т. 4. №. 2. 2018. С. 42-54.

7. Прибавкин С.В. Минеральный кадастр Шарташского массива // Вестник УрО МО РМО. 2002. № 1. С. 107-128.

8. Прибавкин С.В., П. Монтеро, Ф. Беа, Г. Б. Ферштатер U-Pb возраст и состав пород Березовского золоторудного поля (Средний Урал) // Литосфера, 2013, № 1, С. 136–145.

9. Суставов С.Г. Минералы Берёзовского золоторудного месторождения // Уральская летняя минералогическая школа-2001. Екатеринбург: УГГГА. 2002. С. 80-94.

10. Филимонов С.В. Первая находка алтаита в Берёзовском золоторудном поле, Средний Урал // Уральская летняя минералогическая школа-98. Екатеринбург: УГГГА. 1998. С. 139.

11. Филимонов С.В. Первая находка кёстерита $Cu_2(Zn,Fe)SnS_4$ и других In-содержащих минералов в Берёзовском золоторудном месторождении // Уральская летняя минералогическая школа-99. Екатеринбург: УГГГА. 1999. С. 291-292.

12. Филимонов С.В. Висмутовая и теллуровая минерализация гумбеитовой формации на северном фланге Берёзовского золоторудного месторождения (Bi-теннантит, Ag-Bi-галенит, айкинит; тетрадимит, Pb-тетрадимит, гессит) // Уральская летняя минералогическая школа-99. Екатеринбург: УГГГА. 1999. С. 292-294.

13. Филимонов С.В. W-рутил из гумбеитов Берёзовского золоторудного поля (Средний Урал) // Уральская летняя минералогическая школа-2000. Екатеринбург: УГГГА. 2000. С. 376-378.

14. Kołodziejczyk J., Pršek J., Voudouris P., Melfos V., Asllani B. Sn-Bearing Minerals and Associated Sphalerite from Lead-Zinc Deposits, Kosovo: An Electron Microprobe and LA-ICP-MS Study // Minerals. 2016, 6 (2), 42; https://doi.org/10.3390/min6020042

15. Linthout K. Tripartite division of the system $2REEPO_4 – CaTh(PO_4)_2 – 2ThSiO_4$, discreditation of brabantite, and recognition of cheralite as the name for members dominated by $CaTh(PO_4)_2$ // The Canadian Mineralogist. Vol. 45, 2007, P. 503-508

16. Moore F., Howie R.A. Tin-bearing sulphides from St Michael's Mount and Cligga Head, Cornwall // Mineralogical magazine, September 1984, Vol. 48, P. 389-96.

17. Rose G. Mineralogisch-geognostische Reise nach dem Ural, dem Altai und Kaspichen Meere. Berlin, 1837. Bd. 1. 408s.

18. Sakuraiite. In Handbook of Mineralogy / Eds. Anthony J. W., Bideaux R. A., Bladh K. W., Nichols M. C., Mineralogical Society of America, Chantilly, VA 20151-1110, USA. Mineral Data Publishing, vers. 1. 2001-2005. http://www.handbookofmineralogy.org/pdfs/sakuraiite.pdf

НОВЫЕ ДАННЫЕ О ВОЗРАСТЕ УРЖУМСКОГО ГРАНИТНОГО МАССИВА (ЮЖНЫЙ УРАЛ)

Шардакова Г.Ю.[1,2], Хубанов В.Б.[3], Шагалов Е.С.[1,2]
[1]Институт геологии и геохимии УрО РАН, Екатеринбург
[2]Уральский государственный горный университет, Екатеринбург
[3]Геологический институт СО РАН, Улан-Удэ

Изучение возраста гранитоидных массивов — одна из важных страниц в геологии и петрологии, позволяющая реконструировать геодинамические обстановки формирования серий, уточнить этапы геологической истории Уральского орогена и его ближайшего обрамления. С одной стороны, большинство гранитов из разных структурных зон Урала так или иначе датировано, с другой — появляются все новые и новые данные, полученные с помощью современных изотопно-геохронологических методов, позволяющие уточнить вопросы, связанные с происхождением пород и составом субстрата.

Объектом наших исследований являются граниты Уржумского массива (УМ), расположенного на западном склоне Южного Урала в 0.5 км от одноименной ж/д станции, недалеко от г. Златоуст. Массив небольшой (площадь около 8 км^2), имеет овальную форму, с-в простирание, приурочен к ядру антиклинали. Гранитоиды секут метаморфические породы уреньгинской свиты среднего рифея (С-В часть Башкирского мегантиклинория), считающиеся отложениями пассивной окраины Русской платформы. Главная фаза УМ — массивные порфировидные слабо катаклазированные граниты. Минеральный состав, об. %: кварц — 22-25, плагиоклаз - 48-52, калишпат - 18-22, биотит+мусковит - 4-7; акцессории – апатит, циркон, сфен, эпидот. Граниты секутся жилами аплитов, содержат меланократовые включения (автолиты) и ксенолиты пород рамы. По химическому составу породы УМ отвечают среднекалиевым разностям, известково-щелочному, пералюминиевому типу. По данным [11], давление, при котором происходило становление уржумских гранитов, составляет около 4 кбар.

Из-за сходства петрографии пород еще В.С. Коптев-Дворников [1] считал, что УМ может быть апофизой Сыростанского массива (СМ), расположенного восточнее, непосредственно в зоне Главного Уральского разлома (ГУР). Породы рамы для СМ— измененные базиты и кристаллические сланцы — фрагменты метаморфизованной океанической коры и пассивной окраины Уральского палеоокеана [6]. СМ представлен гранитоидами (гранодиориты и граниты) и габброидами, в разной степени мигматизированными. В работах [6, 8] было показано, что кислые разности — результат анатексиса основных. Северный и южный сателлиты СМ — Тургоякский и Атлянский массивы, которые, вероятно, образовались из порций анатектической магмы, оторванной от главного очага — корневой зоны СМ [6-8]. Низкие первичные отношения изотопов Sr (около 0.7030 [3]) указывают на присутствие мантийного вещества в субстрате. Возраст пород СМ и его «спутников» (335-327 млн лет [8]) считается возрастом окончания субдукции в этой части Южного Урала. Наши исследования [11] петрогеохимических особенностей показали, что распределение главных компонентов и элементов-примесей в гранитах УМ, действительно, очень близко к гранитам СМ и в целом сходно с породами среднекарбоновых надсубдукционных (раннеорогенных) серий зоны ГУР [7] и восточного окраинно-континентального сектора Урала. К западу от зоны ГУР известно лишь несколько гранитных массивов подобного типа: Нижнеуфалейский в Уфалейском блоке, Киалимский и Семибратский — в БМА; возраст их лежит в интервале 300-317 млн лет [9, 10].

Породы УМ современными методами датированы не были. В старых фондовых материалах приводятся цифры K-Ar возраста - 340-290 млн. лет; геологи 1970 гг. [5] считали, что граниты УМ должны быть кембрийскими.

Нами из гранитов главной фазы УМ были выделены цирконы. Зерна мутные или почти непрозрачные, тёмно-коричнево-розоватые. По морфологии и окраске под микро-

скопом фиксируется один тип. Индивиды призматические, длина 150-300 мкм, коэффициент удлинения 2.5-4. Облик идиоморфный или субидиоморфный, с развитием граней (100), (111), (113), (331). Поверхность зерен гладкая, блестящая, при большом увеличении заметен неравномерный рельеф. Ряд зерен имеет внутренние трещины и участки выкрашивания, иногда — по зонам роста; края индивидов порой неровные (корродированные и/или катаклазированные); есть явно обломочные формы. В нескольких зернах присутствуют светлые (в CL-лучах) участки, образующие или ядерную зону, или отдельные «точки» на фоне более темной, слабо светящейся массы (рис. 1а, б). В ряд цирконов наблюдается явная и «грубая» зональность, есть зерна с тонкой перемежаемостью более светлых и более темных концентрических участков. Многие цирконы оказались метамиктными. Для датирования было выбрано 6 зерен — неметамиктных и наиболее крупных; точки измерений в них располагались «плотно», тем не менее, получилась довольно однородная картина.

Определение U-Pb возраста цирконов производилось изотопным LA-ICP-MS методом в Геологическом институте СО РАН на базе магнитно-секторного масс-спектрометра с индуктивно-связанной плазмой Element XR с приставкой лазерного пробоотбора UP-213. Результаты измерений изотопного состава и возраст приведены на рис. 1, 2. Поскольку данный метод характеризуется меньшей точностью, чем SHRIMP, для достоверности требуется обширная статистическая выборка, несмотря на то, что относительно высокая дискордантность повышает MSWD.

Вариации полученных возрастов в целом не очень широки. Наиболее древние метки составляют 448 (рис. 1б) и 388 млн лет (ядра); есть две «молодые» величины (каймы зерен) — 262 и 294 млн лет. Остальные лежат в диапазоне 302-364 млн лет. Конкордия (фактически — дискордия, т. к. имеет большое СКВО), построенная по 17 пробам с выдержанным интервалом дискордантности, дает величину 336.5±8.2 млн лет; средневзвешенный возраст — 339.8±5.3 млн лет (рис. 1в, 2). Таким образом, возраст гранитов УМ отвечает нижнему карбону. Это позволяет полагать, что процесс гранитообразования в зоне сочленения Урала с Восточно-Европейской платформой, хоть и имел локальный характер, но начался несколько раньше, чем считалось, исходя из отдельных приведенных выше датировок (317-300 млн лет). Возраст молодых кайм в цирконах УМ, вероятно, указывает на преобразование под действием коллизионных событий, идущих в Уральском орогене и отражающихся на его ближайшем обрамлении.

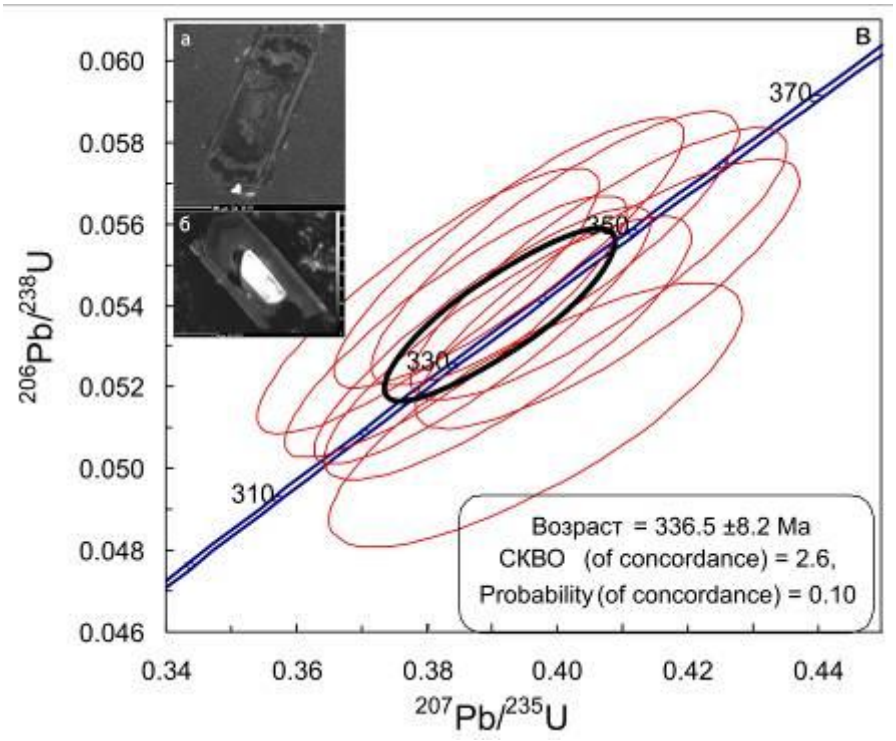


Рис. 1. U-Pb (LA-ICP-MS)-данные для цирконов из гранитов Уржумского массива. Размеры эллипсов соответствуют аналитическим погрешностям ±2σ. Изображения (а, б) катодолюминисценции цирконов Уржумского массива получены на микроанализаторе Cameca SX-100 в ИГГ УрО РАН.

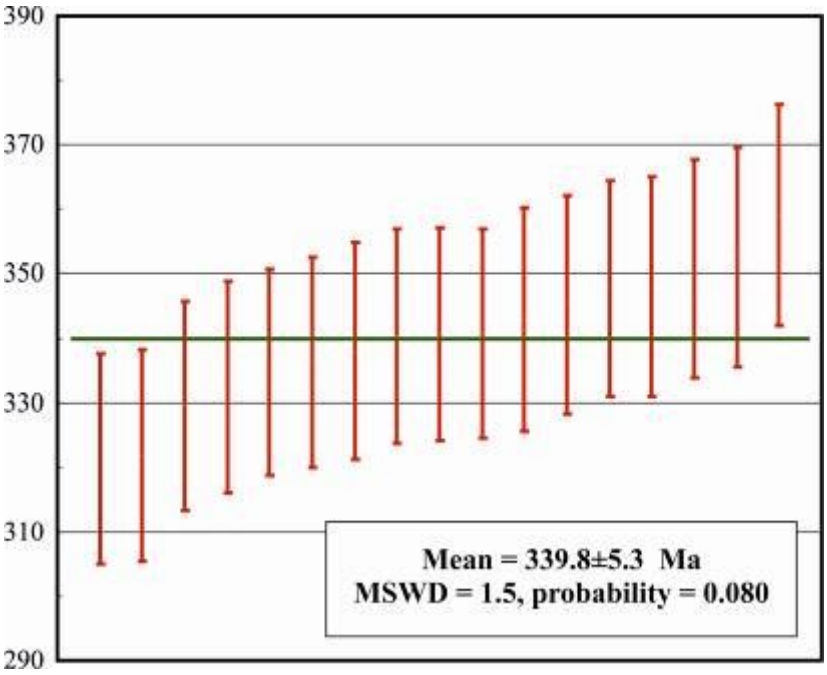


Рис. 2. Средневзвешенный возраст гранитов Уржумского массива.

В целом возраст гранитов УМ практически совпадает с возрастом гранитоидов Сыростанского массива. Различия в плане цирконологии состоят в том, что для цирконов из пород СМ характерны древние ядра (1816, 808, 674 млн лет) [2], и это позволяет предполагать в субстрате для выплавления (помимо мантийного компонента, по данным изотопии, см. выше) присутствие вещества древней континентальной коры. В палеозойских гранитах из структур, лежащих к западу от ГУР, цирконы, унаследованные из фундамента Восточно-Европейской платформы, отмечены для Киалимского массива и семибратского комплекса [9], причем есть цифры и более древние (до 2700 млн лет). Напротив, в гранитах УМ отсутствуют цирконы с докембрийскими возрастами. Самые ранние датировки (ядра) отвечают силуру-началу девона — эпохе, когда собственно на Урале шли процессы спрединга и образовывалась океаническая кора.

Таким образом, мы не имеем пока оснований считать, что в субстрате для выплавления гранитов УМ принимало участие вещество древней докембрийской коры. По-видимому, основным источником служила кора молодая, образованная в процессе формирования собственно Уральского орогена. В заключение отметим, что отличием гранитов УМ от пород СМ и других уральских надсубдукционных гранитоидов служит более высокое (20-25 г/т), чем в упомянутых объектах (5-9 г/т), содержание Nb (следовательно, положительная аномалия на трендах относительно БСОХ). Такие количества Nb имеют, как правило, граниты, входящие в состав серий повышенной щелочности (Степнинский массив и др.), генерацию которых В.Н. Пучков связывает с влиянием мантийного диапира [4]. По ряду индикаторных отношений - Nb/Y>2, Nb/Be около 4 граниты УМ также приближаются к плюм-зависимым гранитам Урала. Поскольку на Урале нет признаков плюмовой активности в нижнем карбоне, вероятно, данные особенности — функция состава субстрата, изучение которого — предмет дальнейших исследований.

Работа выполнена в рамках госбюджетной темы ИГГ УрО РАН № АААА-А18-118052590029-6.

Литература

1. Коптев-Дворников В.С., Доброхотова Н.С., Рожков И. С., Мирлин Г.А. Геологический разрез Урала от Златоуста до Челябинска. М.-JL: Изд-во АН СССР, 1940. 30 с.

2. Монтеро П., Ферштатер Г.Б., Беа Ф., Зинькова Е.А., Осипова Т.А., Смирнов В.Н., Шардакова Г.Ю., Шагалов Е.С. Новые данные по $^{207}Pb/^{206}Pb$ возрасту гранитоидов Сред-

него и Южного Урала, определенному по отдельным зернам циркона методом Кобера // Ежегодник-1998. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 1999. С. 234-237.

3. Монтеро П., Ферштатер Г.Б., Шардакова Г.Ю., Чащухина В.А., Гердес А. Изотопное датирование Сыростанского массива: вклад в изучение истории развития зоны ГУГРа (предварительные данные) // Проблемы петрогенезиса и рудообразования. Чтения памяти А.Н. Заварицкого. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 1998. С. 106.

4. Пучков В.Н. Взаимосвязь плитотектонических и плюмовых процессов // Геотектоника, 2017. № 4. С. 88–104.

5. Стариков К.И., Костенко Л.Ф., Грознецкий Д.П. Отчет по теме 121/68 «Обобщение материалов поисково-разведочных работ 1962-1968 гг. на магнезиты в Златоустовском районе с составлением сводного отчета и подсчетом запасов по Семибратскому месторождению 1970 г». Миасс: Уралнедра,1970. 243 с.

6. Ферштатер Г.Б. Палеозойский интрузивный магматизм Среднего и Южного Урала. Екатеринбург: РИО УрО РАН, 2013. 368 с.

7. Ферштатер Г.Б., Бородина Н.С., Беа Ф., Зинькова Е.А., Монтеро П., Шагалов Е.С. Надсубдукционные анатектические гранитоиды Урала: вклад в понимание роли субдукции в гранитообразовании // Геология и геофизика, 2002. Т. 43. № 1. С. 42-56.

8. Шагалов Е.С. Петрология и геохимия пород Сыростано-Тургоякской группы гранитоидных массивов (Южный Урал). Дисс. … канд. геол.-мин. наук. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2002. 188 с.

9. Шардакова Г.Ю. Геохимические особенности и изотопный возраст гранитоидов Башкирского мегантиклинория – свидетельства импульсов эндогенной активности в зоне сочленения Уральского орогена с Восточно-Европейской платформой // Геохимия, 2016. № 7. С. 607–622.

10. Шардакова Г.Ю. Гранитоиды Уфалейского блока: геодинамические обстановки, возраст, источники, проблемы // Литосфера, 2016. № 4. С. 133-137.

11. Шардакова Г.Ю., Шагалов Е.С. К петрогеохимии Уржумского гранитного массива (Ю. Урал) // Геология и полезные ископаемые западного Урала. Пермь: ПГУ, 2006. С. 70-72.

РУДНЫЕ ХРОМШПИНЕЛИДЫ ИЗ ХРОМИТИТОВ КЕМПИРСАЙСКОГО УЛЬТРАМАФИТОВОГО МАССИВА (ЮЖНЫЙ УРАЛ)

Юричев А.Н.
Томский государственный университет, Томск

Ультрамафитовые реститовые массивы дунит-гарцбургитового состава являются составной частью мафит-ультрамафитовых поясов складчатых областей. В последние несколько десятилетий они привлекают все большее внимание исследователей как с позиции генезиса, учитывая их мантийную природу образования и связь с ранними этапами развития складчатых сооружений, так и с позиции рудоносности – своей промышленной хромитоносностью, асбестоносностью, никеленосностью латеритного типа и включением благороднометальной минерализации.

С помощью рентгеноспектрального микроанализа [18] на электронном сканирующем микроскопе «Tescan Vega II LMU», оборудованном энергодисперсионным спектрометром (с детектором Si(Li) Standard) INCA Energy 350 и волнодисперсионным спектрометром INCA Wave 700 (ЦКП «Аналитический центр геохимии природных систем» ТГУ, г. Томск), выполнено изучение рудных хромшпинелидов в массивных (густовкрапленных и сливных) хромититах Кемпирсайского ультрамафитового массива, являющегося крупнейшим массивом ультрамафитов на Южном Урале. Сам массив и его гигантские по масштабам хромитовые месторождения были и являются предметом многочисленных фундаментальных исследований. Современные представления о возрасте, строении, составе массива и его оруденении базируются на работах В.П. Логинова, Н.В. Павлова, Г.А. Соколова, И.И. Григорьевой, Г.Г. Кравченко, Г.Н. Савельевой и др. [2, 5–6, 8].

Кемпирсайский ультрамафитовый массив входит в состав южноуральского ультрамафитового пояса, который является продолжением мафит-ультрамафитового платиноносного пояса среднего и северного Урала, и является составной частью крупного Сакмарского аллохтона, представляющего собой реликт океанической коры раннепалеозойского возраста, шарьированного на восточную окраину Восточно-Европейского палеоконтинента в средне-, верхнепалеозойское время [1, 17].

Образцы хромититов для исследования были представлены профессором Томского государственного университета А.И. Чернышовым, который отобрал их ранее в ходе полевых тематических исследований (петроструктурные особенности оливина из реститовых ультрамафитов) в юго-восточной части Кемпирсайского массива в карьере «Объединенный» хромитового месторождения «Алмаз-Жемчужина».

Проведенные исследования показывают, что все проанализированные рудные хромшпинелиды характеризуются высокохромистым (Cr_2O_3=62–64 %) и высокомагнезиальным (MgO=14–15 %) химическим составом. Согласно классификационной диаграмме Н.В. Павлова [4] они соответствуют хромитам (рис. 1).

На рис. 2 фигуративные точки составов хромшпинелидов образуют линейно вытянутый рой точек, через который можно провести эволюционный тренд, отражающий преобразование вещественного состава хромшпинелей в процессе высокобарического динамометаморфизма, а также степень рестирования вмещающих их ультрамафитов [9–10]. Увеличение степени плавления рестита сопровождается возрастанием хромистости и железистости при уменьшении глиноземистости и магнезиальности (рис. 2), что характерно для мантийных реститогенных ультрамафитов [3, 7, 9–11, 14] и служит дополнительным свидетельством реститовой природы пород Кемпирсайского массива.

Положение фигуративных точек составов шпинелидов на треугольной диаграмме (рис. 1, *а*) также указывает на генетическую связь изученных хромититов с офиолитовыми мантийными ультрамафитами и их отнесение к подиформному типу.

Для оценки геодинамической обстановки формирования Кемпирсайского массива, автором были привлечены диаграммы зарубежных ученых по данному направлению ис

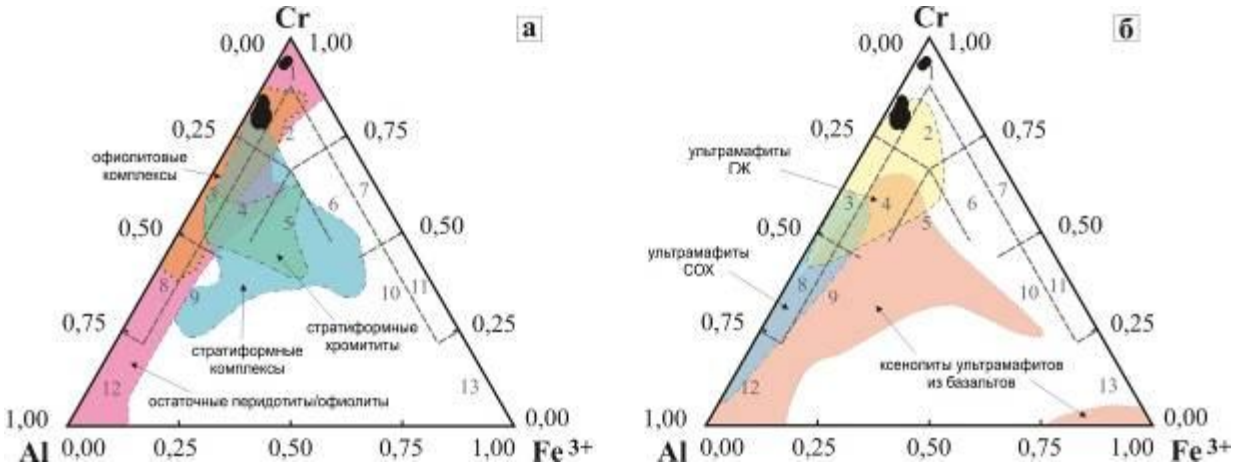


Рис. 1. Составы хромшпинелидов из массивных хромититов Кемпирсайского массива на классификационной диаграмме Н.В. Павлова [4]: 1) хромиты; 2) субферрихромиты; 3) алюмохромиты; 4) субферриалюмохромиты; 5) ферриалюмохромиты; 6) субалюмоферрихромиты; 7) феррихромиты; 8) хромпикотиты; 9) субферрихромпикотиты; 10) субалюмохроммагнетиты; 11) хроммагнетиты; 12) пикотиты; 13) магнетиты. Диаграмма (*а*) отражает генетический тип хромититов [15], а диаграмма (*б*) – геодинамическую обстановку формирования [12].

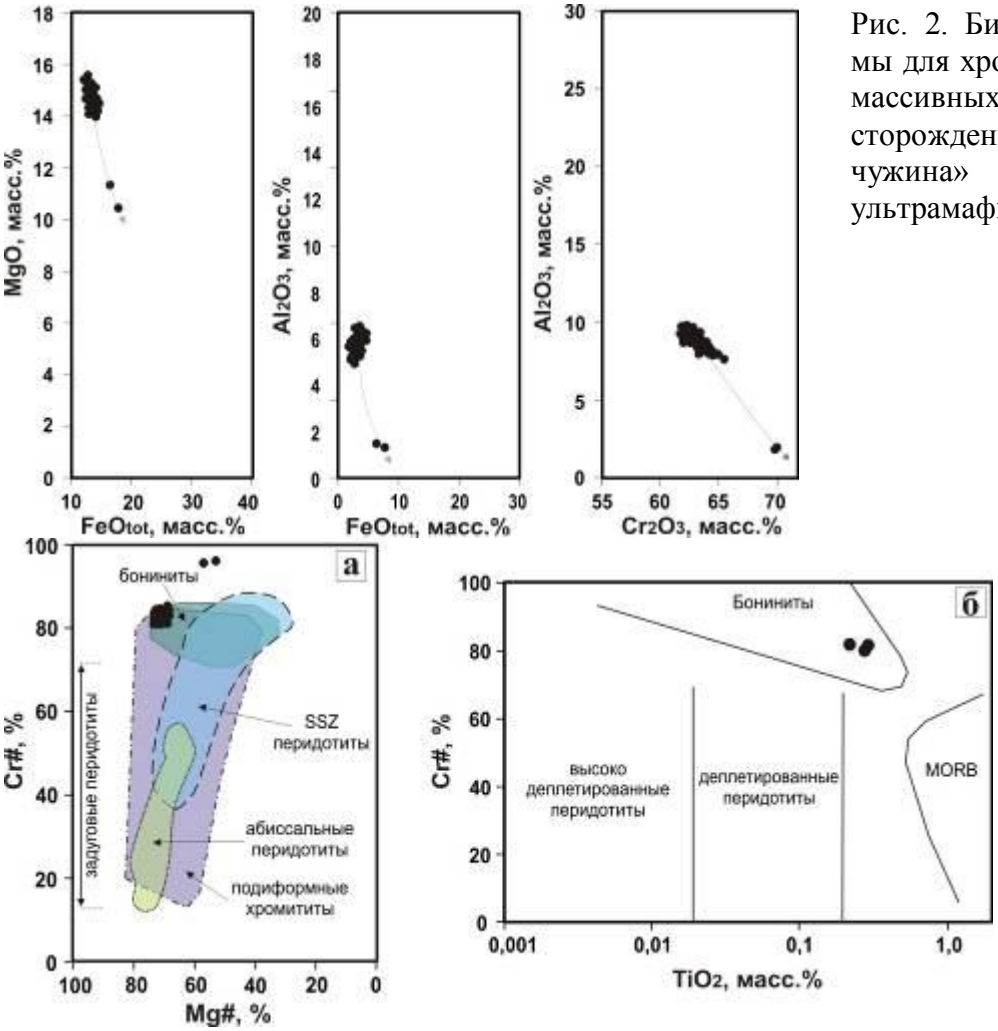


Рис. 2. Бинарные диаграммы для хромшпинелидов из массивных хромититов месторождения «Алмаз-Жемчужина» Кемпирсайского ультрамафитового массива.

Рис. 3. Бинарные диаграммы для рудных хромшпинелидов Кемпирсайского массива, отражающие геодинамическую обстановку их формирования [15–16]. Cr#=[Cr/(Cr+Al)]·100 %; Mg#=[Mg/(Mg+Fe^{2+})]·100%; SSZ перидотиты – океанические надсубдукционные перидотиты.

следований (рис. 1, *б*; рис. 3). На треугольной диаграмме Al–Cr–Fe^{3+} фигуративные точки составов попадают в область ультрамафитов глубоководных желобов, на бинарной диаграмме Mg#–Cr# – в область перекрытия подиформных хромититов и бонинитов, на бинарной диаграмме TiO_2–Cr# – в область бонинитов.

Такие наблюдения позволяют предположить сложную многостадийную тектоническую историю хромититов Кемпирсайского массива. Очевидно, плавление исходного рестита происходило в зоне спрединга, расположенного рядом с горячей точкой [13]. В дальнейшем, в островодужной системе, эта аномальная океаническая литосферная мантия подверглась взаимодействию с бонинитовыми расплавами, что привело к появлению хромититов с химическими характеристиками для данных расплавов.

Литература

1. Дистлер В.В., Крячко В.В., Юдовская М.А. Условия образования оруденения платиновых металлов в хромитовых рудах Кемпирсайского рудного поля // Геология и геофизика, 2003. Т. 45. № 1. С. 44–74.
2. Логинов В.П., Павлов Н.В., Соколов Г.А. Хромитоносность Кемпирсайского массива на Южном Урале // Хромиты СССР. М.: Изд-во АН СССР, 1940. С. 5–199.
3. Макеев А.Б. Минералогия альпинотипных ультрабазитов Урала. СПб.: Наука, 1992. 197 с.
4. Павлов Н.В. Химический состав хромшпинелидов в связи с петрографическим составом пород ультраосновных интрузивов // Труды Геологического института РАН, 1949. Вып. 103. № 3. 91 с.
5. Павлов Н.В., Григорьева И.И. Месторождения хрома // Рудные месторождения СССР. М.: Наука, 1974. Т. 1. С. 168–220.
6. Павлов Н.В., Кравченко Г.Г., Чупрынина И.И. Хромиты в Кемпирсайском плутоне. М.: Наука, 1968. 197 с.
7. Перевозчиков Б.В., Плотников А.В., Макиев Т.Т. Природа вариаций состава рудной и акцессорной хромшпинели ультрабазитового массива Сыум-Кеу (Полярный Урал) // Известия вузов. Геология и разведка, 2007. № 4. С. 32–39.
8. Савельева Г.Н., Савельев А.А. Офиолиты Кемпирсайского массива: основные черты структурно-вещественной эволюции // Геотектоника, 1991. № 6. С. 57–75.
9. Юричев А.Н. Калнинский ультрамафитовый массив Западного Саяна: рудная минерализация и ее генетическая природа // Известия Томского политехнического университета, 2015. Т. 326. № 2. С. 61–69.
10. Юричев А.Н. Критерии регионального и локального прогнозирования потенциальной хромитоносности подиформных ультрамафитовых массивов складчатых областей // Руды и металлы, 2016. № 3. С. 5–14.
11. Юричев А.Н., Чернышов А.И., Кульков А.С. Рудная минерализация Агардагского ультрамафитового массива (Республика Тыва) // Известия Томского политехнического университета, 2013. Т. 323. № 1. С. 130–136.
12. Barnes S.J., Roeder P.L. The range of spinel compositions in terrestrial mafic and ultramafic rocks // Journal of petrology, 2001. Vol. 42. № 12. P. 2279–2302.
13. Batanova V.G., Sobolev A.V., Lyaskovskaya Z.E., Savelieva G.N. Peridotites from the Kamchatsky mys: evidence of oceanic mantle melting near a hotspot // Russian Geology and Geophysics, 2014. Vol. 55. № 12. P. 1395–1403.
14. Dick H.J.B., Bullen T. Chromian spinel as a petrogenetic indicator in abyssal and alpine-type peridotites and spatially associated lavas // Contrib. Mineral. Petrol., 1984. Vol. 84. P. 54–76.
15. Ghazi J.M., Moazzen M., Rahghoshay M., Moghadam H.S. The geodynamic setting of the Nain ophiolites, Central Iran: evidence from chromian spinels in the chromitites and associated rocks // Ofioliti, 2011. Vol. 36. № 1. P. 59–76.

16. 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 // Journal of Petrology, 1997. Vol. 38. № 10. P. 1419–1458.

17. Melher F., Stumpfl E.F., Distler V.V. Chromite deposits of the Kempirsai massif, southern Urals, Kazakhstan // Inst. Mining Metall., 1994. Vol. 103. P. 107–120.

18. Reed S.J.B. Electron microprobe analysis and scanning electron microscopy in geology. N.Y.: Cambridge University Press, 2005. 189 p.

ВЕНДСКИЙ ГРАНИТОИДНЫЙ МАГМАТИЗМ ДЖИДИНСКОЙ ЗОНЫ (ЮГО-ЗАПАДНОЕ ЗАБАЙКАЛЬЕ)

Якимов Т.С.
Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, yakimov-timur@mail.ru

В пределах Джидинской зоны каледонид распространены вендские гранитоидные тела, относящиеся к островодужному этапу развития Джидинской островной дуги.

Интрузивные тела кислого состава распространены в юго-восточной части Модонкульского массива. Они образуют небольшие (до 2.5 км^2) тела среди диоритов, кварцевых диоритов и габброидов джидинского комплекса, в пределах Бугуриктай-Модонкульского междуречья (рис. 1). Интрузии сложены гранодиоритами, тоналитами и плагиогранитами, среди диоритов и кварцевых диоритов аккреционно-коллизионного этапа [2].

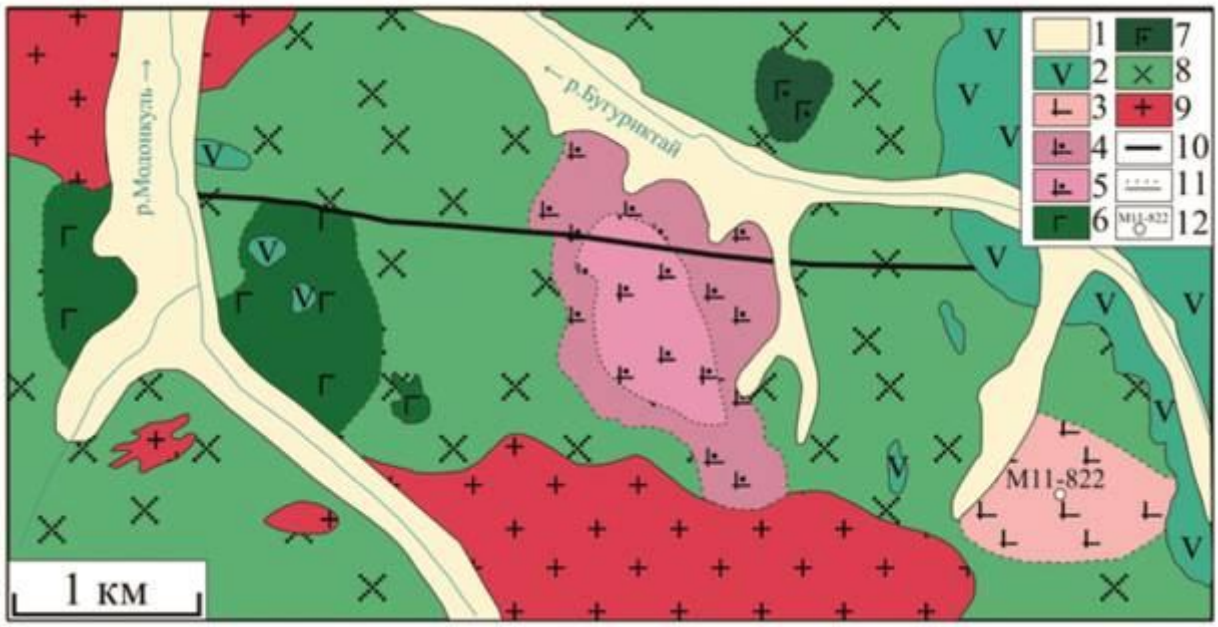


Рис. 1. Схема геологического строения бассейнов рек Модонкуль и Бугуриктай по данным В.Д. Баянова и др. (1992), с изменениями.

Ранее петросостав интрузий был представлен плагиогранитами и различными глиноземными вариациями тоналитов (высокоглиноземистые и низкоглиноземистые). По пересмотренным петрохимическим характеристикам высокоглиноземистые тоналиты были определены как гранодиориты, в свою очередь тоналиты с низкоглиноземистой характеристикой попросту были упрощены до тоналитов.

Выделено два этапа формирования Джидинской зоны, которые описанны в более ранних работах [1, 2]:

- венд-раннекембрийский островодужный;
- среднекембрийско-ордовикский аккреционно-коллизионный.

Островодужная природа гранодиоритов, тоналитов и плагиогранитов Бугуриктай-Модонкульского междуречья, подтверждена геохимическими данными - наличием минимумов по Nb и Ti, максимумов по Sr (рис. 2).

На дискриминационных диаграммах Дж. Пирса и др. (1984), которые разделяют гранитоиды по геодинамическим обстановкам формирования, точки составов тоналитов, гранодиоритов и плагиогранитов располагаются преимущественно в полях островодужных гранитов (рис. 3).

Гранитоиды Бугуриктай-Модонкульского междуречья по петрографическому составу и петрохимическим характеристикам относятся к гранитоидам I-типа.

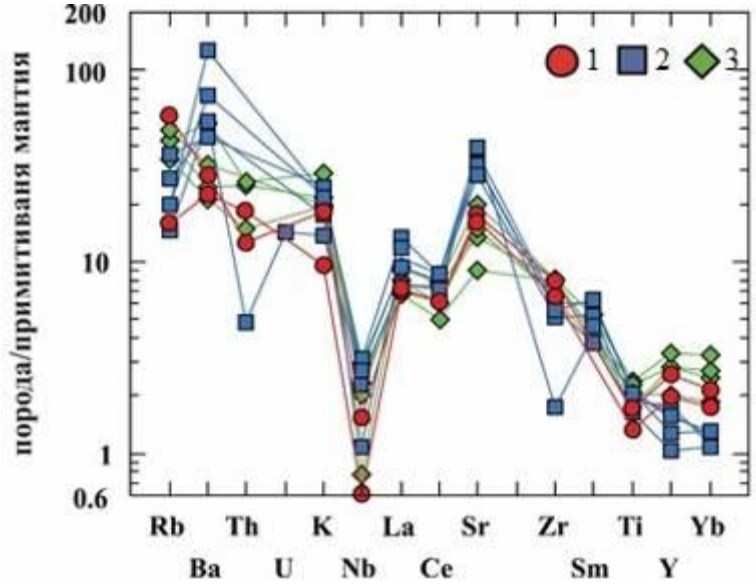


Рис. 2. Распределение редкоземельных редких элементов в высокоглиноземистых и низкоглиноземистых плагиогранитах Бугуриктай-Модонкульского междуречья [Sun, McDonough, 1989]. 1 - Низкоглиноземистые плагиограниты 2 - Высокоглиноземистые тоналиты, 3 - Низкоглиноземистые тоналиты

В соответствии с вещественными характеристиками, I-тип гранитоидов делится на низкоглиноземистые и высокоглиноземистые, что в первую очередь подразумевает различия их по *P-T*-условиям образования [3; 4]. Далее деление гранитоидов Бугуриктай-Модонкульского междуречья происходит на три типа: гранодиориты, тоналиты и плагиограниты, низкокалиевого типа.

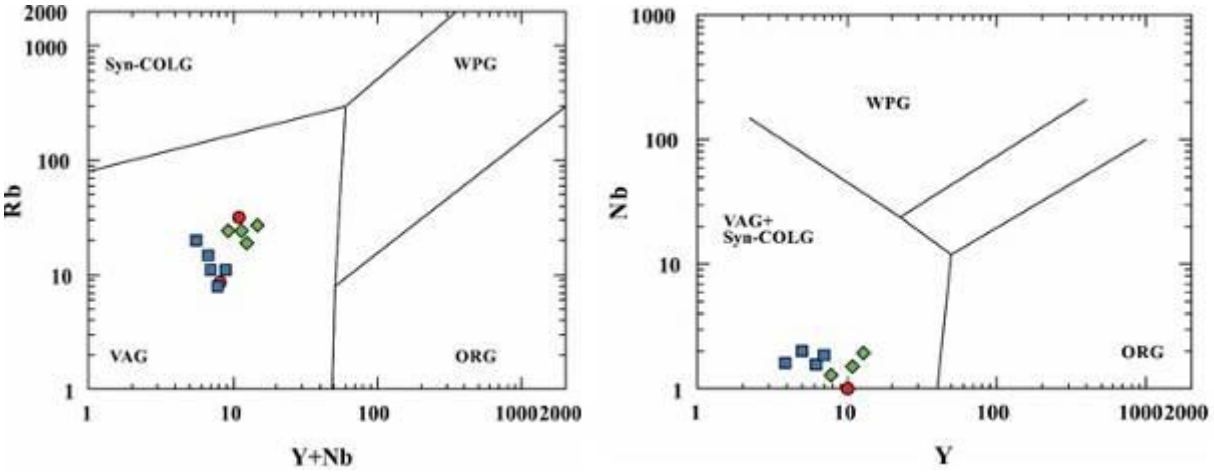


Рис. 3. Дискриминационные диаграммы Дж. Пирса и др. (1984) для плагиогранитидов Бугуриктай-Модонкульского междуречья.

На формирование гранитоидных магм Бугуриктай-Модонкульского междуречья имеется одна аргументированная точка зрения – плавление метабазитовых субстратов [2, 3]:

1. Отсутствие основных и средних разностей пород в геологическом строении тоналитовых интрузий исключает формирование тоналитов Бугуриктай-Модонкульского междуречья в процесс кристаллизационной дифференциации базальтовых расплавов;
2. Специфика петро- и геохимического составов пород (тоналиты относятся к гранитоидам I-типа);
3. Отсутствие отрицательного Eu-минимума (рис. 4), характерного для поздних дифференциатов основных магм;
4. Также, учитывая отсутствие в пределах Джидинской островодужной структуры довулканических плагиогранитов, указывает на невозможность формирования гранитоидов при плавлении более древних плагиогранитов.

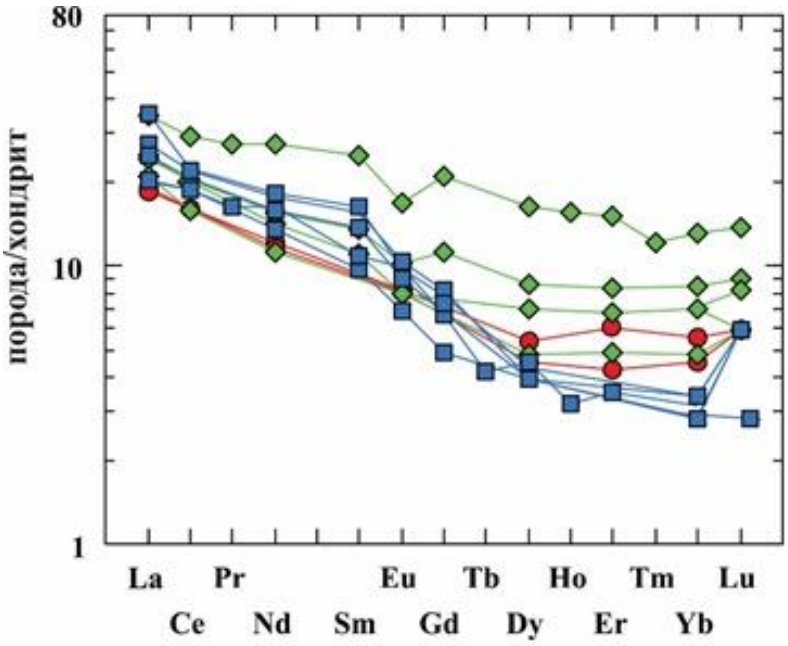


Рис. 4. Распределение редкоземельных элементов в плагиогранитоидах Бугуриктай-Модонкульского междуречья, нормированные по хондриту [Taylor, McLennan, 1985].

При сопоставлении с экспериментальными данными по дегидратационному плавлению различных коровых пород, фигуративные точки гранодиоритов ложатся в поле амфиболитов (рис. 5). Фигуративные точки тоналитов и плагиогранитов на диаграммах (А, Б, В, Г) ложатся в поле амфиболитов.

Генерация гранитоидных магм связывается с частичным плавлением мафического источника, который в ходе погружения плиты преобразуется в гранатсодержащие амфиболиты. Данный процесс свойственен ранним стадиям заложения зоны субдукции. При погружении и последующем плавлении молодой «горячей» океанической коры, с возрастом менее 25 млн лет, на момент формирования субдукционной системы [4; 5]. Sm-Nd изотопные исследования подтверждают это, поскольку тоналиты характеризуются высокой положительной величиной εNd(T) = + 8.5, а также относительно молодым возрастом протолита – TNd(DM-2st) – 588 млн лет (см. табл.) [1].

Образование гранитоидных магм, связывается с плавления метабазитов, расположенных в низах и/или основании островодужной системы в равновесии с плагиоклазсодержащим реститом. Модельный возраст протолита - T_{Nd}(DM-2st) – 699 млн. лет, указывает на подчиненное участие древнего корового материала (рис. 4, рис. 5).

Сопоставление количественного состава REE-элементов природных тоналит-трондьемитов с их модельными составами позволяет оценить наиболее вероятные *P-T* условия генерации тоналит-трондьемитовых расплавов и их составы реститовых ассоциаций [3].

Таблица. Sm-Nd изотопные данные для высокоглиноземистых и низкоглиноземистых тоналитов Бугуриктай-Модонкульского междуречья.

Номер пробы	Возраст	Sm мкг/г	Nd мкг/г	Sm147/ Nd 144	Nd 143/ Nd144	εNd(T)	TNd(DM-2st)
M11-822	570.00	2.041	8.887	0.13885	0.5128609	8.58	588
961	560.00	1.610	5.891	0.14750	0.5128230	7.14	699

На диаграмме Yb-Eu фигуративные точки составов гранодиоритов Бугуриктай-Модонкульского междуречья располагаются вблизи первичных расплавов, образование которых могло происходить в результате частичного плавления источника типа MORB,

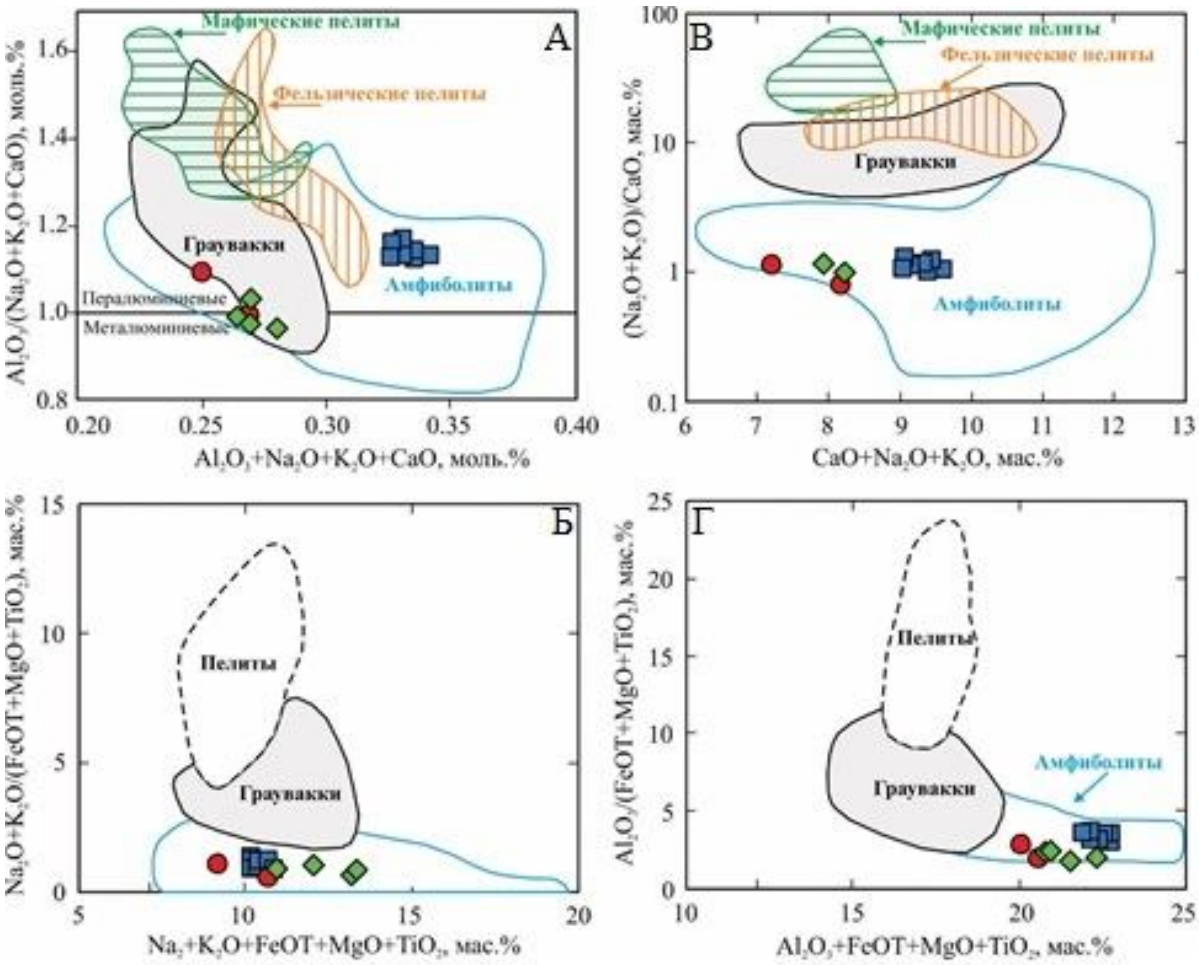


Рис. 5. Сопоставление плагиогранитоидов Бугуриктай-Модонкульского междуречья с экспериментальными данными по [Patino Douce, 1999].

при давлении 16 кбар и температуре 1000 ºС, в равновесии с гранатсодержащим реститом.

Фигуративные точки тоналитов и плагиогранитов могли образоваться в результате плавление метабазитов основания островодужной системы, при Р=6-8 кбар и температуре 1000 ºС в равновесии с плагиоклазсодержащим реститом (рис. 6).

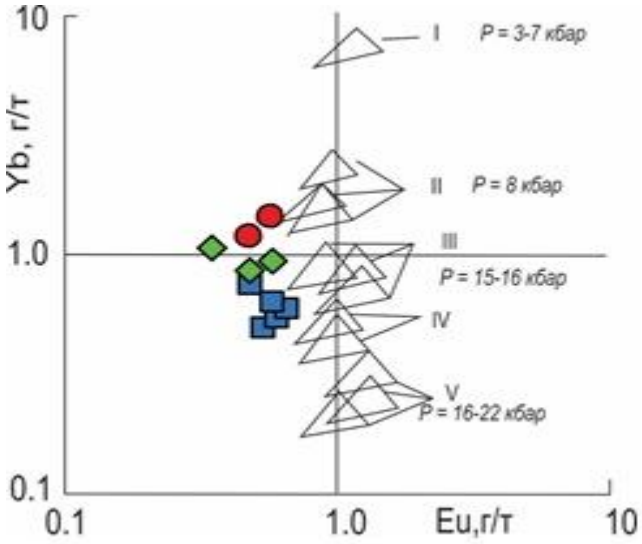


Рис. 6. Диаграмма Yb-Eu (по Туркина, 2000).

Были также установлены Р-Т параметры кристаллизации пород по роговой обманке и плагиоклазу с помощью геотермобарометров минералов Hb-Pl и Hb.

Гранодиориты кристаллизовались при давлении 2.19 кбар - 2.57 кбар и при температуре 605.27ºС - 800.78ºС.

Тоналиты кристаллизовались при давлении 2.05 кбар - 2.44 кбар и при температуре 603.62ºС – 757.018ºС, где первым породообразующим минералом кристаллизовался плагиоклаз ввиду пойкилитовых включений плагиоклаза в амфиболе и кварце.

Плагиограниты кристаллизовались при давлении 1.06 кбар – 1.5 кбар и при температуре 528.18ºС – 696.97ºС.

Таким образом, по установленным Р-Т параметрам и условиям образования гранитоидных магм была построена схематическая модель формирования, что наглядно показывает область магмогенерациии гранодиорит-тоналит-плагиогранитной ассоциации (рис. 7).



Рис. 7. Схематическая модель формирования тоналит-плагиогранитной ассоциации Джидинской островодужной системы в венд-кембрийское время.

Литература

1. Гордиенко И.В., Гороховский Д.В., Елбаев А.Л., Баянова Т.Б. Новые данные о возрасте раннепалеозойского габброидного и гранитоидного магматизма Джидинской зоны каледонид (Юго-Западное Забайкалье, Северная Монголия) // ДАН. 2015. Т. 463. № 5. С. 576-580.

2. Гордиенко И.В., Ковач В.П., Гороховский Д.В., Сальникова Е.Б., Котов А.Б., Яковлева С.З., Загорная Н.Ю., Федосеенко А.М., Плоткина Ю.В. Вещественный состав, U-Pb возраст и геодинамическая позиция островодужных габброидов и гранитоидов Джидинской зоны (Юго-Западное Забайкалье, Северная Монголия) // Геология и геофизика. 2006. Т. 47. № 8. С. 956-962.

3. Гороховский Д.В., Елбаев А.Л., Якимов Т.С. Петрология и геодинамическая природа вендских плагиогранитоидов Джидинской зоны (юго-западное Забайкалье) // Геодинамическая эволюция литосферы Центрально-азиатского подвижного пояса (от океана к континенту). Материалы совещания. Иркутск: ИЗК СО РАН, 2016. Вып. 14. С. 55-57.

4. Туркина О.М. Модельные геохимические типы тоналит-трондьемитовых расплавов и их природные эквиваленты // Геохимия. 2000. № 7. С. 704-717.

5. Defant M.J., Drummond M.S. Derivation of some modern magmas by melting of young subducted lithosphere // Nature. 1990. № 347. P. 662-665.

6. Sajona F.G., Maury R.C., Bellon H., Cotten J., Defant M.J., Pubellier M. Initiation of subduction and the generation of slab melts in western and eastern Mindanao, Philippines // Geology, 1993, V. 21, P. 1007–1010.

GEOCHEMICAL FEATURES OF GRANITOIDS AT NIKEIBA AREA, EASTERN DESERT, EGYPT

Hassan A. Eliwa[1], Khaled G. Ali[2], Masoud, S. Masoud[2], Mamoru Murata[3], Ahmed E. Abdel Gawad[2*]

[1] Minufiya University, Faculty of Science, Cairo, Egypt

[2] Nuclear Materials Authority, P.O. Box: 530, Maadi, Cairo, Egypt

[3] Department of Geosciences, Faculty of Science, Naruto University of Education, National University Corporation, Naruto, Tokushima 772-8502, Japan

**Corresponding author, gawadnma@gmail.com*

ABSTRACT

The present study deals with geological studies, geochemical characteristics of Nikeiba granites in the south Eastern Desert of Egypt. Field investigation shows that the exposed rock units are represented by metavolcanics, syenogranite, alkali feldspar granite and quartz syenite intruded by felsite and dolerite dikes at study area. Geochemically, the syenogranite, alkali feldspar granite and quartz syenite are enriched in large ion lithophile elements (LILE; Ba, Rb and Sr), high field strength elements (HFSE; Y, Zr and Nb) but decrease in Ce. Moreover, they reveal calc-alkaline, metaluminous characteristics and post-collision geochemical signatures, which indicate the emplacement in within-plate environment under extensional anorogenic environment.

KEYWORDS: Nikeiba, Eastern Desert, Egypt, geochemistry, lithophile elements, metaluminous.

INTRODUCTION

Granitoids of the Eastern Desert massif are mainly of Pan-African age emplaced at a time span between 417 and 780 Ma. They are classified into synorogenic and late to post- orogenic granites as referenced by [1, 2]. The synorogenic granitoids are composed of diorite, tonalite and granodiorite rocks, resembling calc-alkaline affinity, I-type granites and range in age between 610 and 711 Ma. according to [3, 4]. The late to post- orogenic granites are intruded at the end of the Pre-Cambrian at 550 Ma. as reported by [5]. Other studies show that the late orogenic granites range in age between 549 and 597 Ma., while some alkali granites are as young as 417 Ma. as reported by [4].

Some granitoids in the Eastern Desert are enriched by rare metal mineralization as Zr, Nb, Ta, Rb, Cs, W, Sn, Li, F, Be, U, Th, REEs and Y [6-16].

TASKS: the present study aims at studying the geochemical features of granitic rocks and associated quartz syenite at Nikeiba area.

METHODOLOGY

Fifty-one samples were analysed for major oxides and some trace elements at the Department of Geoscience, Shimane University, Japan. The analyses of the major and trace elements were carried out on glass discs prepared by fusing a 1.8gm of the dry powdered mixed with 3.6gm of alkali flux ($LiBO_2$: LiB_4O_7 = 1:4) (Kimura and Yamada, 1996), using a Rigaku RIX 2000 X-ray fluorescence spectrometer. Analytical precision, as calculated from replicate analyses, is 0.5% for major oxides and varies from 2–5% for trace elements of >80ppm, 2–10% for trace elements of 10 to 80ppm and 5–20% for trace elements of <10 ppm. The mean average chemical composition of the studied granitoids are represented in Table 1.

GEOLOGIC SETTING

Field mapping and petrographical studies indicate the presence of metavolcanics, syenogranite, alkali feldspar granite and quartz syenite in ascending manner. Metavolcanics are represented by lava flow with their pyroclastic ash and lithic lapilli metatuffs of basaltic, andesitic and dacitic composition. These rocks are intruded by syenogranite, alkali feldspar granite and quartz syenite as well as by felsite dikes and quartz veins. Syenogranite is of low to moderate relief and is composed of K-feldspar, quartz, biotite, plagioclase and iron oxides. Alkali feldspar granite is

characterized by moderate relief and is composed of K-feldspar, plagioclase, quartz, and biotite. Quartz syenite forms high relief hills and is composed of K-feldspar, quartz, plagioclase, amphibole and biotite. Syenogranite, alkali feldspar granite and quartz syenite intrude the metavolcanics with well exposed intrusive contact. Felsite dikes cut the syenogranite, alkali feldspar granite and quartz syenite in the northeastern part of the mapped area. They are composed essentially of K-feldspar quartz and plagioclase together with subordinate biotite. Felsites are important dikes cut the syenogranite, alkali feldspar granite and quartz syenite along NE-SW, NNW-SSE, E-W and NW-SE with steeply dipping to nearly vertical in the northeastern part of the mapped area. Quartz veins and veinlets predominate in all the studied rocks. These veins varying in thickness from 10 cm to 20 m thick. They strike NE-SW, E-W and NW-SE and steeply dipping to nearly vertical.

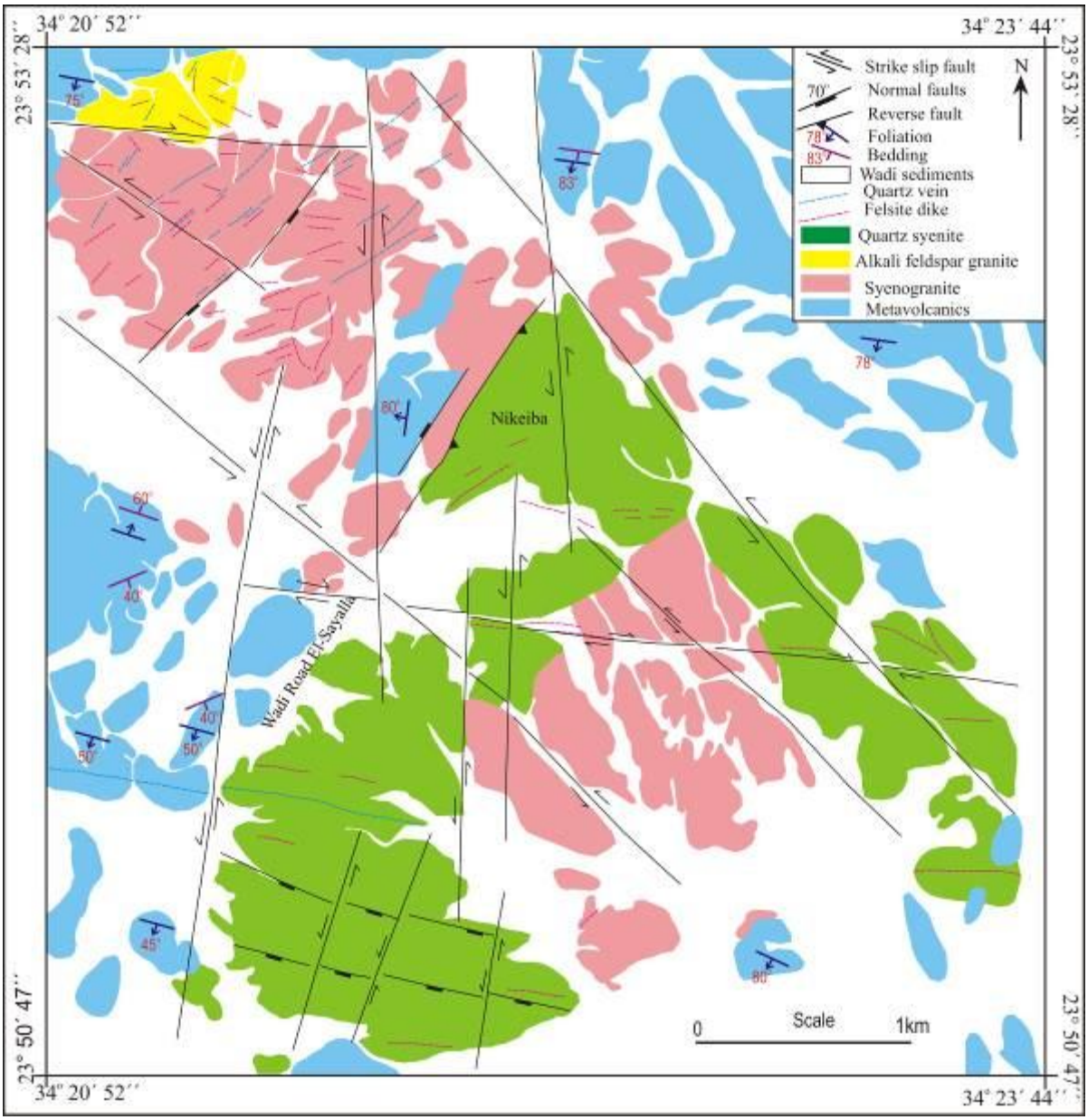


Fig. 1. Geological map of Nikeiba area, Eastern Desert of Egypt.

GEOCHEMISTRY

The SiO_2 (wt%) content increases from quartz syenite (65.08–71.12 wt%; mean 68.02 wt%), through syenogranite (70.61–76.57 wt%; mean 73.72%) to alkali feldspar granite (77.18–78.68 wt%; mean 78.01 wt%). There is a general decrease in TiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, MgO, MnO

and CaO contents with increasing SiO_2 but a wide scattering of MgO in syenogranite is shown. Quartz syenite shows high alkalis content compared to alkali feldspar granite, which is SiO_2-rich.

Among the study rocks, quartz syenite contain highest Ce, Nb, Zr, Ba and Sr contents with an average content of 237.69 ppm, 126.51 ppm, 553.92 ppm, 407.21 ppm and 99.72 ppm, respectively. The alkali feldspar granite contains lower contents of Sr, Zr, Nb and Ba than quartz syenite and syenogranite (Table 1).

The distribution behaviour of trace elements during magmatic differentiation can be traced by their variations with increasing SiO_2. All samples are enriched in most large ion lithophile elements (LILE; Ba, Rb, Sr), high field strength elements (HFSE; Y, Zr and Nb) but decrease in Ce reflecting their alkaline affinity.

Table 1. Average chemical composition of granitoid rocks from Nikeiba area, Eastern Desert, Egypt.

Rock type	Syenogranite	Alkali feldspar granite	Quartz syenite
Samples No.	32 samples	5 samples	14 samples
Statistics	Mean & Std. dev.	Mean & Std. dev.	Mean & Std. dev.
Major oxides (wt%)			
SiO_2	73.72 ± 2.00	78.01 ± 0.73	68.02 ± 1.97
TiO_2	0.13 ± 0.04	0.05 ± 0.01	0.27 ± 0.05
Al_2O_3	13.68 ± 0.78	11.91 ± 0.42	15.45 ± 0.80
Fe_2O_3*	2.12 ± 0.65	1.31 ± 0.43	4.04 ± 0.72
MnO	0.05 ± 0.02	0.03 ± 0.02	0.10 ± 0.03
MgO	0.07 ± 0.05	0.02 ± 0.02	0.11 ± 0.05
CaO	0.64 ± 0.20	0.22 ± 0.03	1.08 ± 0.34
Na_2O	4.96 ± 0.34	4.55 ± 0.23	5.86 ± 0.51
K_2O	4.61 ± 0.37	3.89 ± 0.30	5.04 ± 0.45
P_2O_5	0.02 ± 0.01	n.d.	0.03 ± 0.01
Total	100 ± 0.01	100 ± 0.01	100 ± 0.02
Trace elements (ppm)			
Ce	117.07 ± 58.06	55.68 ± 26.81	237.69 ± 130.61
Th	27.35 ± 6.67	13.32 ± 7.86	23.56 ± 7.96
U	7.85 ± 3.16	3.18 ± 0.87	6.85 ± 2.12
Cr	109.49 ± 37.08	161.14 ± 54.57	74.22 ± 27.70
Y	48.09 ± 6.75	44.00 ± 9.11	46.28 ± 8.53
Nb	114.76 ± 29.78	91.36 ± 29.99	126.51 ± 45.95
Zr	343.90 ± 137.34	122.14 ± 47.38	553.92 ± 184.15
Ni	0.28 ± 1.83	1.22 ± 1.81	0.84 ± 1.35
Ba	222.38 ± 123.12	54.62 ± 16.52	407.21 ± 216.78
Pb	7.91 ± 2.70	5.06 ± 3.46	6.93 ± 2.40
Rb	181.98 ± 33.58	211.36 ± 28.03	151.46 ± 34.53
Sr	52.43 ± 34.95	5.84 ± 1.84	99.72 ± 63.48

- Fe_2O_3* (total iron as ferric iron oxide), Std. dev. (stander deviation), n.d. (not determined).

CHEMICAL NOMENCLATURE

Many chemical classifications of igneous rocks were presented by many authors using different geochemical parameters. The SiO_2 versus (Na_2O+K_2O) (TAS)-classification's diagram of [17] reveals that the studied quartz syenite samples plot in alkali feldspar quartz syenite except six samples plot in alkali feldspar granite while the syenogranite and alkali feldspar granite samples plot in alkali feldspar granite field.

A classification scheme for plutonic igneous rocks based upon their cation proportions, expressed as millication R1 = [4Si-11(Na+K)-2(Fe+Ti)]; R2 = [6Ca+2Mg+Al] parameters [18]. The studied quartz syenite samples plot in the fields of syenite, quartz syenite while the syenogranite and alkali feldspar granite samples plot in the alkali granite field.

MAGMA TYPE

The magma type of the studied rocks can be deduced from K_2O-SiO_2 [19] diagram. The studied quartz syenite samples straddle the boundary line between the high shoshonitic and high-K calc-alkaline series fields, whereas the syenogranite and alkali feldspar granite plot in the high-K calc-alkaline series field.

To determine the aluminity's affinity, [20] proposed a binary diagram depending on the millication parameters; A = [Al-(K+Na+Ca)], and B = [Fe+Mg+Ti]. The alumina index (A) is used as indicator for free Al content rather than the concentration necessary for the formation of feldspars, which will be taken as indicator to discriminate between peraluminous and metaluminous magmas. Syenogranite, alkali feldspar and quartz syenite samples plot along in metaluminous field, with exception of few samples of syenogranites quartz syenite plot in the peraluminous domain.

TECTONIC SETTING

The tectonic settings of the studied rocks can be inferred using discrimination diagrams according to [21-24]. The studied syenogranite, alkali feldspar granite and quartz syenite are post-collision A-type granites developed in the within-plate regime under extensional (Anorogenic) environment.

SPIDER DIAGRAMS

The concentrations of some trace elements are normalized to a primitive mantle value of [25]. Quartz syenite, syenogranite and alkali feldspar granite show enrichment of large ion lithophile elements (LILE; Rb, Ba, Sr) and high field strength elements (HFSE; Y, Zr, P, Nb) and depletion (troughs) of K, Ti, Cr and Ni. The depletion of Ti is ascribed to fractionation of titanomagnetite.

CONCLUSIONS

The exposed rock units are represented by metavolcanics, syenogranite, alkali feldspar granite and quartz syenite intruded by felsite dikes and quartz veins at Nikeiba area.

Geochemically, granitoids exhibit calc-alkaline affinity and metaluminous characteristics. They are enriched in large ion lithophile elements (LILE; Ba, Rb and Sr), high field strength elements (HFSE; Y, Zr and Nb) but decrease in Ce. They were emplaced in within-plate regime under extensional regime.

LITERATURE

1. El Shazly E.M. On the classification of the Precambrian and other rocks of magmatic affiliation in Egypt, 1964. P. 31-38. (U.A.R. Intern. Geology of Egypt).

2. El Ramly M.F. A new geological map for the basement rocks in the Eastern and South-Western Desert of Egypt, 1972. Vol. 2. P. 1-18. (Annals of the Geological Survey of Egypt).

3. Dixon T.H. Abdel Meguid A.A. Gillespie J.G. Age, chemical and isotoic characteristics of some pre-Pan African rocks in the Egyptian Shield, 1979. Vol. 9. P. 591-610. (Annals of the Geological Survey of Egypt).

4. Stern R.J. Hedge C.E. Geochronologic and isotopic constraints on Late Precambrian crystal evolution in the Eastern Desert of Egypt, 1985. Vol. 285, P. 97-127. (American Journal of Science).

5. El Shazly E.M. El Sokkary A.A. Dabbour G.A. Physical properties of beach zircon from the Mediterranean Coast, Egypt, Part I: Grain size, shape and roundness. Egypt, 1980. Vol. 25. 1-2, P. 95-111. (Journal of Geology).

6. El-Kammar A.M. El Aassy I.M. Abram F.B. Rare earth elements and crystal chemistry of Xenotime bearing sediments of Um Bogma area, south western Sinai, Egypt, 1997. Vol. 57. (1), P. 91-101. (Chemie Der Erde geochemistry).

7. Abdalla H.M. Helba H.A. Mohamed F.H. Chemistry of columbite-tantalite minerals in rare metal granitoids, Eastern Desert, Egypt, 1998. Vol. 62. P. 821-836. (Mineralogical Magazine).

8. Dardier A.M. Morphology and geochemistry of zircon associated with uranium mineralization in Gattar granitic pluton, north Eastern Desert, Egypt, 1999. Vol. 11. P. 91-104. (Journal Mineral Society Egypt).

9. Eliwa H.A. Dawoud M. Negendank J.F.W. Pan-African magmatism, geochemistry, mineral chemistry and petrogenesis of granitoid rocks of Wadi Hawashiya, North Eastern Desert, Egypt, 1999. P. 47-68. (Fourth International Conference of Geochemistry Alexandria Egypt).

10. Eliwa H.A. Dawoud M. Negendank, J.F.W. Morphological investigations, internal structures and microprobe analysis of zircons from wadi Hawashiya granitoids, Northern Eastern Desert, Egypt, 2000. P. 277-303. (Fifth International Conference of Geology of Arab World, Cairo University).

11. Abdalla H.A. Helba H. Matsueda H. Chemistry of Zircon in Rare Metal Granitoids and Associated Rocks, Eastern Desert, Egypt, 2008. doi: 10.1111/j.1751-3928.2008.00079.x. Vol. 59, No. 1: P. 51-68. (Resource Geology).

12. Abdel Gawad, A.E. Geology and Radioelements Potentialities of Unconformable Basement-Sedimentary Rocks at G. Nikeiba and G. Fileita Areas, South Eastern Desert, Egypt, 2011. 141 p. (Unpublished. Ph.D. Thesis, Faculty of Science, Minufiya University, Egypt).

13. Ali K.G. Structural control of El Sela granites and associated uranium deposits, south Eastern Desert, Egypt, 2011. DOI 10.1007/s12517-011-0489-y. (Arabian Journal of Geosciences).

14. Abdel Gawad A.E. Orabi A.H. Bayoumi M.B. Uranium evaluation and its recovery from microgranite dike at G. El Sela area, South Eastern Desert, Egypt, 2015. DOI 10.1007/s12517-014-1499-3, P. 4565-4580. (Arabian Journal of Geosciences).

15. Abdel Gawad A.E. Ibrahim E.M. Activity ratios as a technique for studying uranium mobility at El Sela shear zone, southeastern Desert, Egypt, 2016. DOI 10.1007/s10967-015-4374-0, P. 129-142. (Radioanalytical Nuclear chemistry).

16. Raslan M.F. Fawzy M.M. Abu-Khoziem, H.A. Mineralogy of mineralized pegmatite of Ras Mohamed granite, southern Sinai, Egypt, 2017. ISSN: 2277-2081, Vol. 7 (1) January-April, P. 65-80. (International Journal of Geology, Earth & Environmental Sciences).

17. Middlemost E.A.K. Magmas and magmatic rocks, 1985. Longman, London.

18. De La Roche H. Leterrier J. Grandclaude, P. and Marchal, M., A classification of volcanic and plutonic rocks using R1-R2 diagram and major element analysis; its relationships with current nomenclature, 1980. Vol. 29. P. 183-210. (Chemical Geology).

19. Rickwood P.C. Boundary line within petrologic diagrams which use oxides of major and minor elements, 1989. Vol. 22. P. 247-263. (Lithos).

20. Debon F. Le Fort P. A chemical-mineralogical classification of common plutonic rocks and associations, 1983. Vol. 73. P. 135-149. (Transactions of the Royal Society of Edinburgh Earth Sciences).

21. Pearce J.A. Harris N.B.W. Tindle G. Trace elements discrimination diagram for the tectonic interpretation of granitic rocks, 1984. Vol. 25. P. 956-983. (Journal of Petrology).

22. Whalen J.B. Currie K.L. Chappell B.W. A-type granites: geochemical characteristics, discrimination and petrogenesis, 1987. Vol. 95. P. 407-419. (Contributions Mineralogy Petrology).

23. Maniar P.D. Piccoli P.M. Tectonic discrimination of granitoids, 1989. Vol. 101. P. 635-643. (Geological Society of America Bulletin).

24. Sylvester P.J. Post-collisional alkaline granites, 1989. Vol. 97. P. 261-280. (Journal of Geology).

25. Sun S.S., McDnough W.F. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: Implications for mantle composition and processes. In: Saunders, A. D., and Norry, M. J. (eds): Magmatism in the ocean basins, 1989. Vol. 42. P. 313-345. (Geological Society London Special Publications).

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

А

Абдулина В.Р. 11

Аликин О.В. 183

Алферьева Я.О. 188

Амдур А.М. 214, 219

Аникин Л.П. 236

Анкушев М.Н. 13

Антонов А.В. 183

Асадов О.И. 214, 219

Аюпова Н.Р. 108

Ахмеджанова Г.М. 188

Б

Батанова В.Г. 238

Берзин С.В. 19

Богданова А.Р. 22

Бычков А.Ю. 188

В

Варламов Д.А. 203

Вахрушева Н.В. 22

Веретенникова Т.Ю. 252

Вишневская И.А. 26

Владимирова В.А. 27

Войтеховский Ю.Л. 30

Волчек Е.Н. 243

Вотяков С.Л. 49

Г

Горбунов А.А. 34

Готтман И.А. 177, 2

Гракова О.В. 39

Граменицкий Е.Н. 188

Гуляева Т.Я. 80

Д

Даниловская В.А. 238

Деева (Кондрашова) Е.С. 43

Денисова Ю.В. 47

Дуб С.А. 88

Е

Епимахов А.В. 139

З

Заболоцкий А.И. 183

Задоя А.И. 11

Зайцева М.В. 49, 154, 247

Закомалдина А.В. 223, 228

Замятин Д.А. 52

Зиновьева Н.Г. 188

Зинькова Е.А. 52

И

Иванов О.К. 58

Илгашева Е.О. 65, 247

Изох А.Э. 238

К

Карнаухов Е.М. 147

Казаченко В.Т. 68, 143

Карасева Е.С. 72

Карпова С.В. 80, 154

Кирезиди С.В. 75

Кисин А.Ю. 85

Киселева Д.В. 78, 80, 139, 154, 247

Клейменов В.В. 147

Козлов А.В. 203

Коровко А.В. 88

Коротченкова О.В. 93

Котельников А.Р. 188

Котляров В.А. 98

Кудрин К.Ю. 19

Кузнецова С.В. 192

Л

Лысенко В.И. 98

Лобастов Б.М. 147

М

Майорова Т.П. 103

Масленников В.В. 108

Мелекесцева И.Ю. 108

Мизенс Г.А. 88

Михайлов В.В. 113

Михеева А.В. 13, 177

Молчанов И.В. 247

Н

Недосекова И.Л. 118, 172

О

Обоскалов Р.А. 123

Огородников В.Н. 128, 243

П

Паламарчук Р.С. 134

Панкрушина Е.А. 13, 139, 172, 177

Пантелеева С.Е. 80

Перевозникова Е.В. 68, 143

Паршина Н.В. 154

Перфилова О.Ю. 147

Пивоварова Е.С. 247
Подберезская Н.В. 150
Поленов Ю.А. 128
Попов М.П. 123
Потапов С.С. 154
Прибавкин С.В. 88, 118, 162, 172, 177
Притчин М.Е. 197
Р
Рудашевский Н.С. 183
Рудашевский В.Н. 183
Русак А.А. 188
Рянская А.Д. 80
С
Савичев А.Н. 128
Садыков С.А. 88
Сафина Н.П. 108
Серавина Т.В. 192
Сийдра О.И. 11, 27
Слободчиков Е.А. 243
Смолева И.В. 197
Соболев А.В. 238
Сокерина Н.В. 103
Сорока Е.И. 197
Спиридонова Э.В. 147
Степанова К.Д. 208
Степанова Т.И. 88
Степанов С.Ю. 113, 134, 203, 252
Т
Тихонова В.В. 247
Третьяков Г.А. 108
У
Уляшева Н.С. 211
Ф
Федоров С.А. 214, 219, 223, 228
Х
Ханин Д.А. 112, 233, 236
Хубанов В.Б. 260
Ц
Целуйко А.С. 108
Ч
Чайка И.Ф. 238
Чайковский И.И. 34
Чиглинцева Н.А. 223, 228
Чубаров В.М. 236
Червяковский В.С. 243
Червяцова О.Я. 154
Чередниченко Н.В. 154
Ш
Шагалов Е.С. 6, 247, 252, 260
Шалдыбин М.В. 43
Шарыгин В.В. 118, 172
Шваб Е.А. 214, 219
Шардакова Г.Ю. 260
Ширяев П.Б. 22
Щ
Щекина Т.И. 188
Ю
Юричев А.Н. 264
Я
Якимов Т.С. 223, 228, 268
Ярославцева Н.С. 108
A
Khaled G. Ali 273
E
Hassan A. Eliwa 273
G
Ahmed E. Abdel Gawad 273
M
Masoud. S. Masoud 273
Mamoru Murata 273

Научное издание

XXIV Всероссийская научная конференция

Уральская минералогическая школа - 2018

к 200-летию со дня рождения академика Императорской Академии наук Н.И. Кокшарова

Сборник статей студентов, аспирантов, научных сотрудников академических институтов и преподавателей ВУЗов геологического профиля.

Рекомендовано к изданию
Ученым советом Института геологии и геохимии
Уральского отделения РАН

Редактор: канд. геол.-мин. наук Е.С. Шагалов
Компьютерная верстка: канд. геол.-мин. наук Д.В. Киселева

Подписано в печать 27.09.2018.
Формат бумаги 60х84 1/8. Усл. печ. л 32.55.
Заказ 8447. Тираж 60 экз.

Отпечатано в ООО Универсиальная Типография «Альфа Принт»
620049, Екатеринбург, переулок Автоматики, 2ж
Тел.:8 (800) 300-16-00
www.alfaprint24.ru