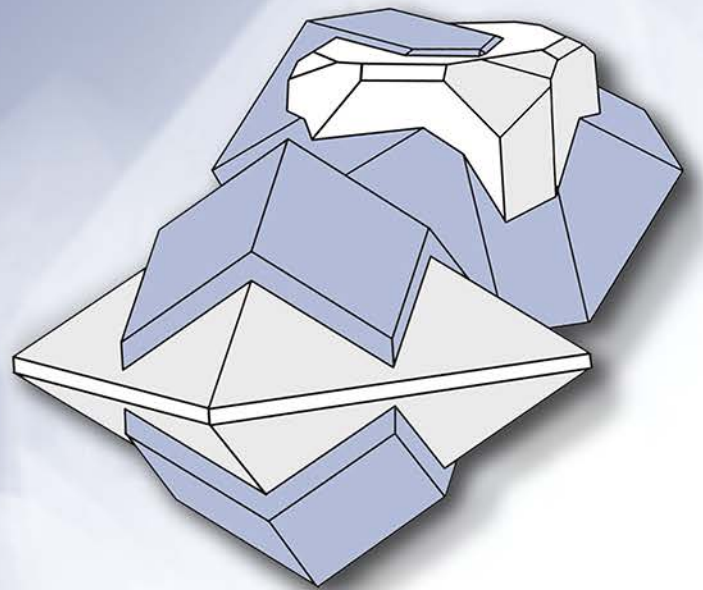


ISSN 2313-545X

МИНЕРАЛОГИЯ MINERALOGY

Том 6 № 3



2020

СОДЕРЖАНИЕ

6(3), 2020

МИНЕРАЛЫ И МИНЕРАЛЬНЫЕ АССОЦИАЦИИ

МИНЕРАЛОГИЯ И ГЕОХИМИЯ ХЛОРИТОЛИТОВ НА ПЛОЩАДИ НЕПРЯХИНСКОГО ЗОЛОТОРУДНОГО ПОЛЯ (ЮЖНЫЙ УРАЛ) <i>В.В. Мурзин, Д.А. Варламов</i>	3
Mg-СОДЕРЖАЩИЙ ТОМСОНИТ-Ca ИЗ ХРОМИТИТОВ ЛЕКХОЙЛИНСКОГО РУДОПРОЯВЛЕНИЯ, ВОЙКАРО-СЫНЬИНСКИЙ МАССИВ, ПОЛЯРНЫЙ УРАЛ <i>С.В. Берзин, Д.А. Замятин, В.В. Хиллер</i>	16
ОНТОГЕНИЯ СРОСТКА КРИСТАЛЛОВ ФЛОРЕНСИТА И КСЕНОТИМА, ОСЛОЖНЕННЫХ ОСЦИЛЛЯЦИОННОЙ ЗОНАЛЬНОСТЬЮ, В ЖИЛАХ AU-РЗЭ РУДОПРОЯВЛЕНИЯ СВОДОВОЙ, ПРИПОЛЯРНЫЙ УРАЛ <i>С.А. Репина, В.А. Муфтахов</i>	26
МИНЕРАЛОГИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В РУДАХ ЗОЛОТО-ПОРФИРОВОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ЮБИЛЕЙНОЕ (КАЗАХСТАН) <i>О.Ю. Плотинская</i>	44
УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ШЛАКОВ БРОНЗОВОГО ВЕКА ЮЖНОГО УРАЛА И КАЗАХСТАНА <i>М.Н. Анкушев, Д.А. Артемьев, И.А. Блинов</i>	54

ГЕОХИМИЯ И ГЕОХИМИЧЕСКИЕ АССОЦИАЦИИ

ГЕОХИМИЯ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПОРОДООБРАЗУЮЩИХ МИНЕРАЛАХ ГНЕЙСОВ И ГРАНИТОВ МУРЗИНСКОГО ГРАНИТНОГО АРЕАЛА, СРЕДНИЙ УРАЛ <i>С.В. Прибавкин, Н.С. Бородина, М.В. Червяковская</i>	74
---	----

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МИНЕРАЛОГИЯ

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПРЕОБРАЗОВАНИЙ В СЛАБОУПОРЯДОЧЕННОМ УГЛЕРОДНОМ ВЕЩЕСТВЕ ПРИ ИМПАКТНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ <i>В.В. Уляшев, Т.Г. Шумилова, Б.А. Кульницкий, С.И. Исаенко, В.Д. Бланк</i>	89
--	----

CONTENTS

6(3), 2020

MINERALS AND MINERAL ASSEMBLAGES

MINERALOGY AND GEOCHEMISTRY OF CHLORITHOLITES FROM THE NEPRYAKHINO GOLD FIELD, SOUTH URALS <i>V.V. Murzin, D.A. Varlamov</i>	3
Mg-RICH THOMSONITE-Ca FROM CHROMITITES OF THE LEKKHOYLA OCCURRENCE, VOYKAR-SYN'YA MASSIF, POLAR URALS <i>S.V. Berzin, D.A. Zamyatin, V.V. Khiller</i>	16
ANATOMY OF INTERGROWTH OF FLORENCITE AND XENOTIME CRYSTALS WITH OSCILLATORY ZONING FROM VEINS OF THE SVODOVY AU-REE OCCURRENCE, SUBPOLAR URALS <i>S.A. Repina, V.A. Muftakhov</i>	26
MINERALOGY OF PRECIOUS METALS IN ORES OF THE YUBILEINOE PORPHYRY GOLD DEPOSIT (KAZAKHSTAN) <i>O.Yu. Plotinskaya</i>	44
FORMATION CONDITIONS OF THE BRONZE AGE METALLURGICAL SLAGS OF THE SOUTH URALS AND KAZAKHSTAN <i>M.N. Ankushev, D.A. Artemyev, I.A. Blinov</i>	54

GEOCHEMISTRY AND GEOCHEMICAL ASSOCIATIONS

GEOCHEMISTRY OF TRACE ELEMENTS IN ROCK-FORMING MINERALS OF GNEISSES AND GRANITES OF THE MURZINKA GRANITE AREA, CENTRAL URALS <i>S.V. Pribavkin, N.S. Borodina, M.V. Chervyakovskaya</i>	74
---	----

EXPERIMENTAL MINERALOGY

EXPERIMENTAL MODELING OF PHASE TRANSFORMATIONS IN A WEAKLY ORDERED CARBON SUBSTANCE UNDER IMPACT TREATMENT <i>V.V. Ulyashev, T.G. Shumilova, B.A. Kulnitskiy, S.I. Isaenko, V.D. Blank</i>	89
--	----

УДК 549.75 (470.55)

DOI: 10.35597/2313-545X-2020-6-3-1

МИНЕРАЛОГИЯ И ГЕОХИМИЯ ХЛОРИТОЛИТОВ НА ПЛОЩАДИ НЕПРЯХИНСКОГО ЗОЛОТОРУДНОГО ПОЛЯ (ЮЖНЫЙ УРАЛ)

В.В. Мурзин¹, Д.А. Варламов²

¹*Институт геологии и геохимии УрО РАН, ул. Академика Вонсовского 15, г. Екатеринбург, 620016
Россия; murzin@igg.uran.ru*

²*Институт экспериментальной минералогии РАН, ул. Академика Осипьяна 4, г. Черноголовка,
Московская обл., 142432 Россия; dima@iem.ac.ru*

MINERALOGY AND GEOCHEMISTRY OF CHLORITOLITES FROM THE NEPRYAKHINO GOLD FIELD, SOUTH URALS

V.V. Murzin¹, D.A. Varlamov²

¹*Institute of Geology and Geochemistry UB RAS, ul. Akademika Vonsovskogo 15, Yekaterinburg,
620016 Russia; murzin@igg.uran.ru*

²*Institute of Experimental Mineralogy RAS, ul. Akademika Osip'yana 4, Chernogolovka, Moscow oblast,
142432 Russia; dima@iem.ac.ru*

Изучены хлоритовые породы, вскрытые в плотике золотоносной россыпи Моховое болото, залегающей на гипербазитах (Восточно-Уральская мегазона Южного Урала). К особенностям микроэлементного состава пород относятся повышенные содержания Mn, Ti, V (сотни граммов на тонну), Cu, Zn, Ni, Co, Cr, Zr, Li, Sc (десятки граммов на тонну), а также W, Zr, Y и РЗЭ. Хлоритолиты содержат до 3 об. % вкрапленных магнетита, ильменита и аксессуарных минералов (рутил, ксенотим, монацит, циркон, апатит, шеелит, U-содержащий торит), принадлежащих к минеральному парагенезису, сокристаллизующемуся с хлоритом основной массы породы. Сравнительный анализ минералого-геохимических характеристик изученных хлоритолитов и золотоносных хлоритолитов Карабашского массива в зоне Главного Уральского разлома не выявил их полной идентичности. Специализация изученных хлоритолитов на Ti и P, уровень содержаний РЗЭ, соответствующий породам основного состава, и отсутствие реликтовых зерен хромшпинелида делают весьма вероятным их образование путем метасоматического замещения дайки долеритов, известных в пределах Чебаркульско-Казбаевского ультрамафитового комплекса.

Илл. 8. Табл. 7. Библ. 14.

Ключевые слова: хлоритолиты, серпентиниты, родингиты, редкоземельные элементы, монацит, ксенотим, ильменит, рутил.

The chlorite rocks (chloritolites) exposed in a bedrock of the Mokhovoe boloto (*Moss swamp*) gold placer (East Uralian Megazone, South Urals), which occurs on ultramafic rocks, are studied. The trace element composition of chloritolites is characterized by elevated contents of Mn, Ti, V (hundreds of ppm), Cu, Zn, Ni, Co, Cr, Zr, Li, Sc (tens of ppm), W, Zr, Y and REE. Chloritolites contain up to 3 vol. % of disseminated magnetite, ilmenite and accessory minerals (rutile, xenotime, monazite, zircon, apatite, scheelite, U-bearing thorite) from a mineral assemblage, which cocrystallize with the main volume of chlorite. The mineralogical and geochemical features of the Mokhovoe boloto chloritolites and gold-bearing chloritolites of the Karabash massif in the Main Uralian Fault

zone are slightly similar. The elevated Ti and P contents of the studied chloritoides, the level of REE contents corresponding to mafic rocks, and the lack of relict chromite indicate their possible metasomatic formation after dolerite dikes known within Chebarkul-Kazbai ultramafic complex.

Figures 8. Tables 7. References 14.

Key words: chloritoides, serpentinite, rodingite, rare earth elements, monazite, xenotime, ilmenite, rutile.

Введение

Породы, сложенные практически нацело хлоритом (хлоритолиты), встречены в плотике золотоносной элювиальной россыпи Моховое болото на площади Непряхинской группы кварцевых жил на Южном Урале. Золотоносные кварцевые жилы локализируются в субмеридиональных зонах смятия в полосе силурийско-девонских метаморфизованных вулканогенно-осадочных пород, зажатых среди линзовидных тел серпентинитов, принадлежащих к Чебаркульско-Казбаевскому ордовикскому интрузивному комплексу (рис. 1) (Петров и др., 2015). Зеленосланцевые породы прорваны дайками габбродолеритов, гранит-порфиров, альбитизированных риолитов, а серпентиниты рассланцованы, карбонатизированы и оталькованы (Сазонов и др., 2001). При размыве всех пород образуются россыпи с крупным металлом (до 80 % частиц золота крупнее 1 мм), в том числе россыпь Моховое болото. Основная масса золота поступала в россыпь из кварц-карбонат-сульфидных жил, сопровождающихся околорудными березитами-лиственитами, о чем свидетельствуют срастания его с минералами этих жил (Сазонов и др., 2001; Попова и др., 2003). Химический состав этого золота отвечает Au-Ag твердым растворам (Попова и др., 2003).

Наше внимание привлекли данные В.И. Поповой с соавторами (2003) о наличии другого возможного источника золота в россыпи Моховое болото, к которому отнесены породы с медистым золотом, подобные хлорит-гранат-пироксеновым родингитам в Карабашском массиве гипербазитов на Южном Урале (Ложечкин, 1935; Переляев, 1948; Спиридонов, Плетнев, 2002; Мурзин и др., 2006; 2013). Данное предположение базируется на находках в россыпи обломков пород, сложенных гранатом (андрадит-гроссуляр), диопсидом, клинохлором, а также зерен медьсодержащего (до 3 мас. % Cu) золота и Au-Cu интерметаллидов (Au_3Cu , AuCu) с вростками Hg-содержащего электрума (Попова и др., 2003).

Жилообразные тела золотоносных родингитов в Карабашском массиве залегают в антигори-

товых серпентинитах и окаймляются оторочками хлоритолитов мощностью до нескольких метров. В этом же массиве среди серпентинитов известны зоны хлоритолитов с небольшими линзами магнетит-хлорит-карбонатных пород, несущих золото с повышенным содержанием меди (Мурзин и др., 2017; Murzin et al., 2019). Характерной чертой всех золотоносных пород Карабашского массива, в том числе хлоритолитов, является их специализация на редкие, редкоземельные и радиоактивные элементы, проявляющаяся в присутствии в породах собственных минералов этих элементов.

В данной статье приводится сопоставительный минералого-геохимический анализ хлоритолитов россыпи Моховое болото и Карабашского массива, представляющий интерес в связи с их различным положением в геологических структурах Южного Урала в восточном и западном обрамлении полосы метаморфических и магматических пород Вишневогорско-Ильменогорского миаскит-карбонатитового комплекса с его редкоземельно-редкометалльной минерализацией.

Образцы и методы для исследования

Образцы хлоритолитов отобраны из небольшого (1 × 2 м) обнажения, вскрытого в плотике россыпи Моховое болото при ее разведке ООО «Ингул» в 2004 г. Координаты точки отбора образцов: 55°3'48.49" с.ш., 60°25'52.29" в.д. (WGS). Минеральный состав хлоритолитов изучался микроскопически в прозрачных и непрозрачных полированных аншлифах, а также в тяжелом концентрате пробы, раздробленной до фракции –0.5 мм. Концентрат представлен ильменитом и кристаллами магнетита октаэдрической формы и их обломками, присутствующими примерно в равных количествах. Среди аксессуарных минералов в концентрате обнаружены единичные кристаллики циркона, монацита и ксенотима во фракциях крупности менее 0.25 мм.

Химический состав породы определен в аналитическом центре «Геоаналитик» Института геологии и геохимии УрО РАН (ИГТ УрО РАН)

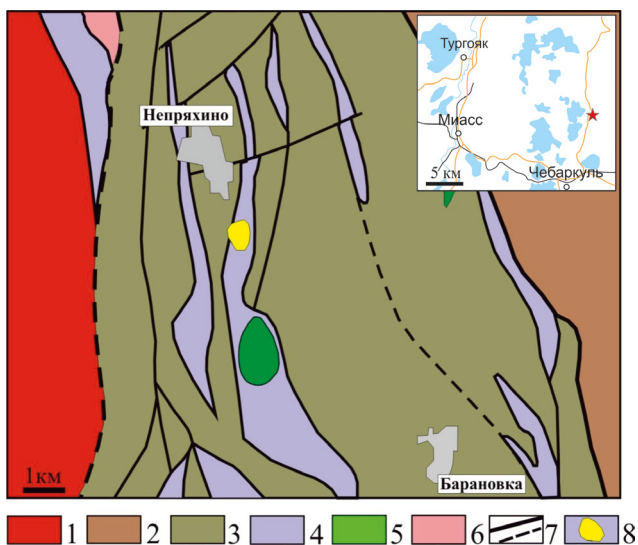


Рис. 1. Геологическое строение района Непряхинского месторождения и положение россыпи Моховое болото на основе геологической карты ГДП-200 (Петров и др., 2015).

1 – биотитовые граниты и лейкограниты Увильдинско-Кисегачского комплекса (P_1); 2 – базальты, андезит-базальты, их туфы и метапесчаники кулуевской толщи (D_{1-2}); 3 – углисто-кремнистые сланцы и метапесчаники булатовской толщи (S_1-D_1); 4, 5 – серпентиниты (4) и габбро (5) Чебаркульско-Казбаевского комплекса (O_2); 6 – плаггиосланцы (RF_2); 7 – тектонические нарушения; 8 – россыпь Моховое болото.

Fig. 1. Geological structure of the area of the Nepryakhino deposit and location of the Mokhovoe boloto gold placer after geological map GDP-200 (Petrov et al., 2015).

1 – biotite granite and leucogranite of the Lower Permian Uvildy-Kisegach complex; 2 – basalt, basaltic andesite, tuff and metasandstone of the Early–Middle Devonian Kuluevo Sequence; 3 – carbonaceous-siliceous shale and metasandstone of the Lower Silurian–Lower Devonian Bulatovo Sequence; 4, 5 – serpentinite (4) and gabbro (5) of the Middle Ordovician Chebarkul-Kazbaevo complex; 6 – Riphean plagioclase schist; 7 – faults; 8 – Mokhovoe boloto gold placer.

методами рентгеноспектрального флуоресцентного анализа РФА (СРМ-35 и XRF-1800, основные компоненты) и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой ICP-MS (ELAN 9000 и NexION 300S, микроэлементы). Электронно-зондовый микроанализ, включающий получение изображений исследуемых объектов во вторичных и обратно-рассеянных (BSE) электронах, а также рентгеноспектральный локальный микроанализ, выполнялся на электронных сканирующих микроскопах Tescan VEGA-II XMU с энергодисперсионным спектрометром INCA Energy 450 и спектро-

метром с волновой дисперсией Oxford INCA Wave 700 (Институт экспериментальной минералогии РАН) и JSM-6390LV фирмы Jeol (ИГТ УрО РАН). Результаты рентгеноспектрального микроанализа рассчитывались в программе INCA Energy 300. Температура образования хлорита рассчитана по хлоритовому геотермометру, основанному на количестве тетраэдрического алюминия (Al^{IV}) и мольной доле железа $X(Fe)$ по формуле $T, ^\circ C = 17.5 + 106.2 \times (Al^{IV} - 0.88 \times [X(Fe) - 0.34])$ (Zang, Fyfe, 1995).

Результаты исследований

Химический состав породы близок к составу Mg-Fe хлорита. Для хлоритолита характерны низкие содержания щелочных элементов (Na, K), Ca, Cr и S (табл. 1). К особенностям микроэлементного состава относятся высокие содержания Mn, Ti, V (сотни граммов на тонну) и более низкие – Cu, Zn, Ni, Co, Cr, Zr, Li, Sc (десятки граммов на тонну). Из благородных металлов в породе зафиксировано 11 г/т Ag и менее 60 мг/т Au. Концентрат пробы хлоритолита резко обогащен (в три раза и более) по сравнению с исходной породой Ti, Cr, Mn, Cu, Zn, Pb, Bi, As, Sb, Se, Y, Nb, Ta, U и Th. Напротив, валовая проба обогащена Li, Ga и Be, концентрирующимися, по-видимому, в хлорите. Величины отношений Th/U в концентрате и породе близки (2.4 и 2.7, соответственно), что свидетельствует о единых минеральных формах этих элементов. Суммарное содержание РЗЭ в пробе хлоритолита составило 20.2 г/т, а в концентрате – 37.5 г/т. Хондрит-нормализованные тренды распределения РЗЭ как в хлоритолите, так и в концентрате носят слабо дифференцированный субхондритовый характер, однако осложнены ярко выраженными отрицательными аномалиями Eu (рис. 2, тренды 1 и 2). Концентрат по отношению к породе в целом обогащен тяжелыми РЗЭ.

Макроскопически породы имеют зеленый цвет и сложены тонко-мелкозернистым агрегатом хлорита (97 об. %) с неравномерно рассеянной вкрапленностью ильменита и магнетита (2–3 об. %). Размер зерен магнетита и ильменита менее 0.5 мм, редко достигает 2–3 мм. Мелкозернистая масса хлоритолита рассекается редкими прожилками мощностью до 1 см крупнозернистого хлорита, иногда фестончатого строения (рис. 3). Эти прожилки рудной минерализации не несут. Акцессорные минералы представлены рутилом, ксенотимом, монацитом, цирконом, апатитом, шеелитом, U-содержащим то-

Таблица 1

Химический состав пробы хлоритолита и тяжелого концентрата по данным рентгеноспектрального флуоресцентного и химического анализов

Table 1

Chemical composition of chloritolite and heavy concentrate according to X-ray spectral fluorescence and chemical analyses

Основные компоненты, мас. %		Микроэлементный состав породы / концентрата (ИСП-МС), г/т					
SiO ₂	24.65	Li	18/1.9	Zr	97/96	Gd	1.01/2.4
MgO	26.25	Be	0.07/0.014	Nb	0.8/60	Tb	0.14/0.6
FeO (хим)	11.70	Sc	33/35	Mo	0.15/0.37	Dy	0.9/4.6
Fe ₂ O ₃	7.73	Ti	500/40000	Ag	11/9.1	Er	0.7/3
Al ₂ O ₃	16.31	V	240/350	Au	0.06/0.07	Ho	0.2 /1.1
CaO	0.20	Cr	20/900	Cd	0.1/0.11	Tm	0.11/0.5
Na ₂ O	0.10	Mn	1200/6000	Sn	0.48/0.5	Yb	0.9/3.1
K ₂ O	0.03	Co	56/50	Sb	0.16/0.78	Lu	0.16/0.5
P ₂ O ₅	0.03	Ni	60/33	Te	0.01/0.16	Hf	3/4
Cr ₂ O ₃	0.01	Cu	14.5/290	Cs	0.011/0.008	Y	4/21
TiO ₂	0.28	Zn	100/600	Ba	5.6/3.3	Ta	0.1/3.3
V ₂ O ₃	0.03	Ga	12/5	La	2.8/3	W	0.9/13
MnO	0.24	Ge	0.7/1.5	Ce	7/10	Tl	0.008/0.008
S (хим)	0.02	As	0.77/5.3	Pr	0.9/1.1	Pb	0.6/1.9
ППП (хим)	12.1	Se	0.085/0.71	Nd	4.3/6	Bi	0.005/0.021
Сумма	99.3	Rb	0.07/0.25	Sm	1/1.5	Th	2.7/9
Fe ₂ O ₃ (общее)	20.74	Sr	0.6/1.2	Eu	0.056/0.1	U	1/3.7

Примечание. FeO, S и потери при прокаливании определены химическим методом. Содержание Fe₂O₃ рассчитано по формуле Fe₂O₃ (общее) – 1.1114FeO (хим).

Note. FeO, S and losses on ignition are determined by chemical method. The Fe₂O₃ content is calculated from formula: Fe₂O₃ (total) – 1.1114FeO (chemical).

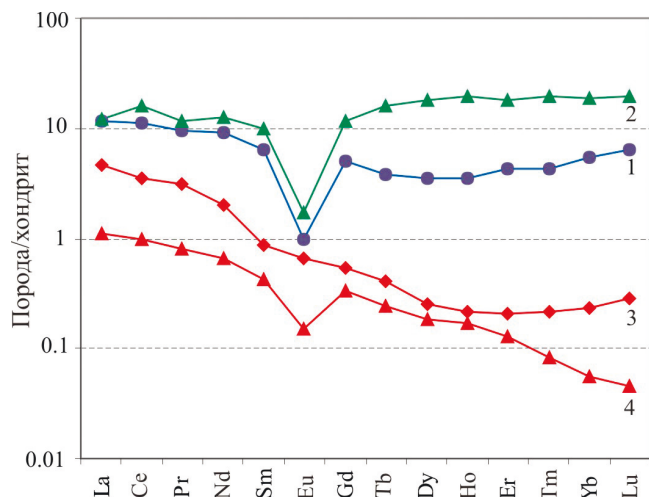


Рис. 2. Хондрит-нормализованные спектры РЗЭ хлоритолитов россыпи Моховое болото (1 – порода, 2 – концентрат) и хлоритолитовой оторочки золотоносных родингитов Карабашского массива (3, 4).

Fig. 2. Chondrite-normalized REE patterns of chloritolites of the Mokhovoe boloto placer (1 – rock, 2 – concentrate) and chloritolite rims of gold-bearing rodingite of the Karabash massif (3, 4).



Рис. 3. Мелкозернистый хлоритолит (1) с прожилками крупнозернистого (2).

Fig. 3. Fine-grained chloritolite (1) with coarse-grained (2) chloritolite veins.

ритом. Все они, включая ильменит и магнетит, рассеяны в основной массе мелкозернистого хлорита.

Хлорит. Мелкозернистый хлорит основной массы и прожилков относится к Cr-содержащей (до 1.27 мас. % Cr₂O₃) магнезиально-железистой разновидности с варьирующими содержаниями Mg и Fe (табл. 2). Неоднородность состава хлорита отражают изображения в режиме BSE, на которых наиболее железистые фазы выглядят светлее магнезиальных (рис. 4). Хлорит содержит Cr₂O₃ (до 1.3 мас. %), TiO₂ (до 0.3 мас. %) и MnO (до 0.4 мас. %).

Ильменит и рутил. В хлоритолите присутствует два морфотипа ильменита: 1) ксеноморфный, насыщенный в центральных частях включениями рутила (рис. 5а), и 2) удлиненные таблитчатые кристаллы (рис. 5в, г) с редкими включениями ру-

тила. Второй морфотип характерен для участков породы, в которых ильмениту сопутствуют кристаллы магнетита. В виде включений в ильмените обоих морфотипов присутствуют хлорит, апатит, ксенотим, монацит, циркон, а также мельчайшие кристаллы шеелита.

Химический состав ильменита и рутила приведен в таблице 3. Содержание обычных для ильменита оксидов Mg и Mn низки (0.08–0.65 и 1.8–2.32 мас. %, соответственно). Наиболее существенно составы ильменита морфотипов 1 и 2 отличаются по содержанию W. Ильменит морфотипа 1 в основной массе выделений обогащен им (0.13–1.22 мас. % WO₃), а участками содержание WO₃ достигает 8.43 мас. %. К этим морфологически разнообразным участкам размером до 5–6 мкм

Таблица 2

Представительные анализы хлорита из проявления Моховое болото и расчетные температуры его образования

Table 2

Representative analyses of chlorite from the Mokhovoe boloto occurrence and calculated temperatures of its formation

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
SiO ₂	27.96	27.82	27.12	22.66	26.01	22.26	23.81	25.29	21.77	22.42	25.40
TiO ₂	–	0.06	0.01	0.18	0.15	0.07	–	0.03	0.27	0.17	0.26
Al ₂ O ₃	13.77	15.27	18.15	21.46	15.60	20.56	20.19	20.78	20.63	22.81	19.18
Cr ₂ O ₃	0.25	0.03	0.15	0.19	0.38	1.27	–	0.04	0.74	0.25	0.28
FeO	10.52	11.38	11.39	18.56	12.35	16.35	16.16	16.56	14.78	20.67	15.54
Fe ₂ O ₃	–	–	–	–	–	3.76	0.24	–	1.76	0.60	0.86
MnO	0.00	0.08	0.19	0.32	–	0.73	0.08	0.02	0.15	0.40	0.12
MgO	24.45	23.96	23.66	15.39	21.30	15.06	18.89	18.65	16.68	15.00	20.36
Сумма	76.95	78.60	80.67	78.76	75.79	80.12	79.33	81.37	76.78	82.32	82.03
Сумма*	83.74	83.80	83.22	84.46	83.97	84.65	84.20	84.22	84.35	84.59	84.21
Число катионов, ф.е. (расчет на 20 катионов)											
Si	6.24	6.10	5.80	5.21	5.99	5.11	5.32	5.53	5.09	4.98	5.49
Ti	0.00	0.01	0.00	0.03	0.03	0.01	0.00	0.00	0.05	0.03	0.04
Al	3.62	3.95	4.57	5.82	4.23	5.56	5.32	5.35	5.68	5.97	4.89
Cr	0.04	0.01	0.03	0.03	0.07	0.23	0.00	0.01	0.14	0.04	0.05
Fe ³⁺	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.65	0.04	0.00	0.31	0.10	0.14
Fe ²⁺	1.96	2.08	2.03	3.57	2.37	3.14	3.02	3.02	2.89	3.84	2.81
Mn	0.00	0.01	0.03	0.06	0.00	0.14	0.02	0.00	0.03	0.08	0.02
Mg	8.13	7.83	7.53	5.27	7.31	5.15	6.29	6.08	5.81	4.96	6.56
Al ^{IV}	1.76	1.90	2.20	2.79	2.01	2.89	2.68	2.47	2.91	3.02	2.51
Al ^{VI}	1.86	2.05	2.37	3.03	2.22	2.67	2.64	2.89	2.77	2.95	2.38
X(Fe)	0.19	0.21	0.22	0.41	0.25	0.43	0.33	0.33	0.36	0.45	0.31
T, °C	218	231	263	307	240	316	303	280	325	328	286

Примечание. Анализы: 1–6 – мелкозернистый хлорит основной массы породы; 7–11 – крупнозернистый хлорит прожилков. X(Fe) – железистость хлорита (Fe + Mn)/(Fe + Mn + Mg). Сумма* – сумма компонентов с добавлением веса (OH)₈ согласно теоретической формуле хлорита. Здесь и далее, прочерк – не установлено. Пониженные суммы компонентов в анализах объясняются наличием в изученных хлоритах избыточной связанной воды в смектитовых слоях смешанно-слоистой хлоритовой матрицы.

Note. Analyses: 1–6 – small-grained chlorite of main rock; 7–11 – veined coarse-grained chlorite. X(Fe) – iron mole fraction of chlorite (Fe + Mn)/(Fe + Mn + Mg). Сумма* – sum of components including a weight of (OH)₈ according to the theoretical formula of chlorite. Hereinafter, dash – not determined. The lower analytical sums of components are explained by the presence of excess bonded water in smectite layers of the mixed-layered chlorite matrix.

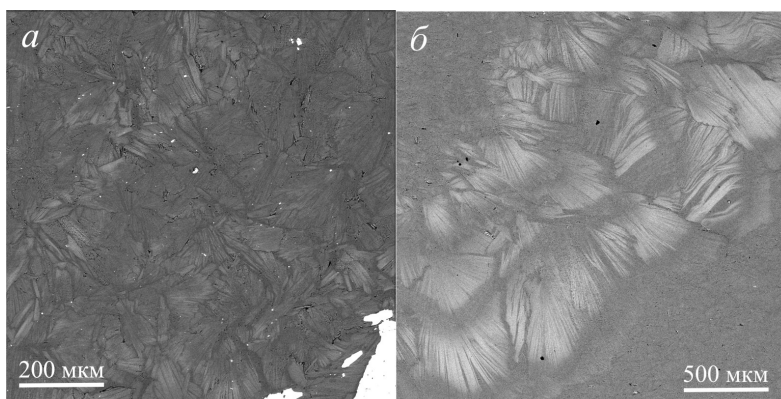


Рис. 4. Мелкозернистый хлоритолит с рассеянными мелкими кристаллами циркона (а) и рассекающий его прожилок фестончатого хлорита (б).

Здесь и на рис. 5–7 – изображения в обратно-рассеянных электронах.

Fig. 4. Fine-grained chloritoidite with small zircon crystals (a) and a vein of festoon chlorite (b).

Here and in Figs. 5–7 – BSE images.

Таблица 3

Химический состав ильменита и рутила

Table 3

Chemical composition of ilmenite and rutile

№ ан.	MgO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	V ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	MnO	FeO	WO ₃	Сумма
1	0.31	0.13	52.80	0.59	–	1.94	44.11	0.90	100.78
2	0.65	0.29	53.49	0.64	–	2.04	44.09	0.13	101.33
3	0.26	0.15	54.17	0.19	0.12	2.22	42.03	1.22	100.36
4	0.32	0.04	55.29	0.31	0.15	1.83	43.38	0.33	101.65
5	0.32	0.30	54.46	0.27	–	2.01	42.80	0.91	101.07
6	0.39	0.13	52.83	0.00	0.00	2.14	43.16	2.35	101.00
7	0.35	0.43	53.51	0.05	0.02	2.11	42.73	1.32	100.52
8	0.08	0.36	49.17	0.18	–	1.88	41.62	8.43	101.72
9	0.51	0.09	50.41	0.50	–	1.80	40.26	4.39	97.96
10	0.41	–	53.19	0.13	–	2.24	44.20	–	100.17
11	0.42	0.19	53.76	–	0.03	2.32	44.79	–	101.51
12	0.32	0.28	52.90	0.02	0.08	2.23	44.67	–	100.50
13	0.42	–	52.97	0.12	0.07	2.10	42.94	–	98.62
14	0.31	–	54.15	0.00	–	2.07	44.24	–	100.77
15	–	0.07	99.59	0.07	0.09	–	1.13	–	100.95
16	0.07	–	98.89	0.65	–	0.08	1.00	–	100.69
17	0.20	0.04	98.81	1.53	–	0.03	0.31	–	100.92
18	0.23	–	97.90	1.20	0.18	0.04	0.45	–	100.00
19	0.11	0.01	98.71	0.77	0.10	0.22	0.93	–	100.85
20	0.19	–	95.69	0.66	0.15	–	2.10	2.60	101.39
21	0.16	–	95.28	0.75	–	0.15	1.80	2.41	100.55
22	0.16	0.10	91.93	1.09	0.16	0.12	2.56	4.35	100.47
23	0.03	0.23	93.07	0.79	0.08	0.24	3.22	3.22	100.88
24	0.10	–	92.78	0.72	0.28	–	2.45	4.51	100.84
25	1.15	0.19	81.58	0.86	–	0.06	6.32	7.75	97.91
26	0.43	0.06	89.93	0.75	–	0.27	3.25	5.08	99.77

Примечание. Анализы: 1–5 – ильменит, морфотип 1; 6–9 – участки обогащения W ильменита морфотипа 1; 10–14 – ильменит, морфотип 2; 15–19 – включения рутила в ильмените морфотипа 1; 20–26 – участки обогащения рутила W.

Note. Analyses: 1–5 – ilmenite, morphological type 1; 6–9 – W-rich areas of ilmenite of morphological type 1; 10–14 – ilmenite, morphological type 2; 15–19 – rutile inclusions in ilmenite of morphological type 1; 20–26 – W-rich areas of rutile.

приурочены скопления частиц шеелита (рис. 5б). В ильмените морфотипа 2 содержание W ниже чувствительности микроанализа. Вольфрам не за-

фиксирован и в основной массе рутила, хотя в нем также обнаружены мелкие обогащенные W участки (2.45–7.75 мас. % WO₃).

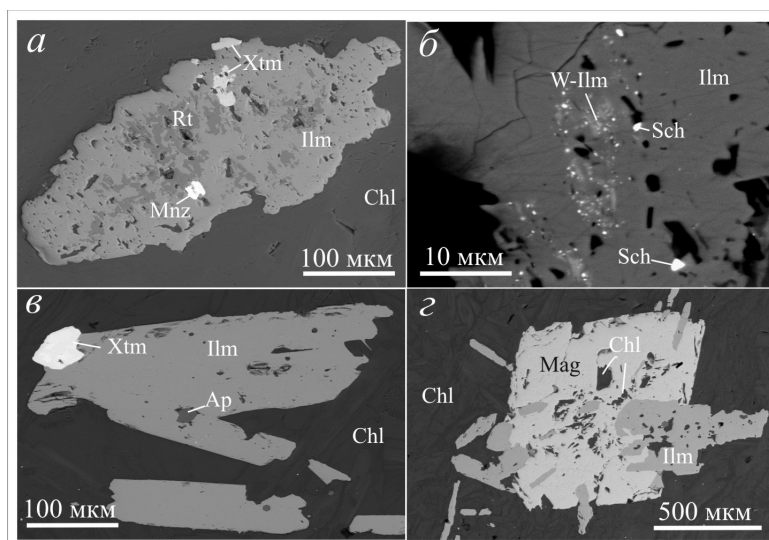


Рис. 5. Типичные выделения ильменита (Ilm) и магнетита (Mag) в мелкозернистом хлоритолите (Chl):

а – ксеноморфный ильменит с многочисленными включениями рутила (Rt) и редкими включениями ксенотима (Xtm) и монацита (Mnz); б – W-содержащие участки ильменита (W-Ilm) и приуроченные к ним скопления мельчайших зерен шеелита (Sch); в – кристаллы ильменита (Ilm) в сростании с ксенотимом и апатитом (Ap); г – кристалл магнетита в сростании с ильменитом и многочисленными включениями хлорита в центральной части.

Fig. 5. Typical ilmenite (Ilm) and magnetite (Mag) grains in fine-grained chloritilite (Chl):

а – anhedral ilmenite with numerous rutile (Rt) and rare xenotime (Xtm) and monazite (Mnz) inclusions; б – W-bearing areas of ilmenite (W-Ilm) and associated aggregates of tiny scheelite grains (Sch); в – ilmenite crystals (Ilm) intergrown with xenotime (Xtm) and apatite (Ap); г – magnetite crystal (Mag) intergrown with ilmenite (Ilm) and numerous inclusions of chlorite (Chl) in its central part.

Магнетит в виде октаэдрических кристаллов размером до 2 мм рассеян в хлорите, иногда он сростается с ильменитом и содержит многочисленные вроски хлорита (рис. 5г) и реже мелкие кристаллики циркона. В составе четырех изученных кристаллов магнетита обнаружены примеси (мас. %): 0.06–0.27 MgO; 0.02–0.35 MnO; 0.09–0.24 V₂O₃ и до 0.2 ZnO.

Ксенотим является наиболее распространенным акцессорным минералом хлоритолита. Он образует кристаллы или ксеноморфные зерна в хлорите, часто в сростаниях с ильменитом (рис. 5а, в). Включения в нем представлены цирконом (рис. 6а, в), монацитом и мельчайшими Th и U фазами (рис. 6г).

Ксенотим обычно имеет отчетливо проявленную концентрическую или более сложную зональность (рис. 6б–г), обусловленную вариациями суммарных содержаний РЗЭ, замещающих Y. На BSE снимках зоны выглядят светлее по мере возрастания содержаний РЗЭ. Они отражают сильную изменчивость (иногда ритмическую) соотношений Y и РЗЭ во время роста кристаллов ксенотима. В таблице 4 показаны типичный состав ксенотима, отражающий весь диапазон вариаций Y и РЗЭ.

В его составе фиксируются примеси U (до 1.2 мас. % UO₃) и Th (до 1.5 мас. % ThO₂).

Монацит, апатит, циркон, шеелит и U-торит являются наименее распространенными акцессорными минералами. *Монацит* образует мелкие (до 20 мкм) изометричные или клиновидные зерна в хлорите (рис. 7а, б). Он также часто сростается с ильменитом или образует в нем вроски (рис. 5а). Мелкие включения монацита встречаются также в ксенотиме. Некоторые зерна монацита имеют метамиктную кайму, для которой характерны повышенные содержания радиоактивных металлов (до 3.5 мас. % ThO₂ и до 0.6 мас. % UO₃) и пониженное суммарное содержание всех элементов (табл. 5, ан. 5–7). Соотношения основных РЗЭ элементов в монаците (Ce ≥ Nd >> La) отвечает цериевой разновидности.

Апатит в виде мелких кристаллов размером до 50 мкм встречается в мелкозернистом хлорите или ильмените (рис. 7а, б). По химическому составу (табл. 6) минерал соответствует гидроксифторапатиту. Наибольшее содержание F (1.44 мас. %) зафиксировано в кристалле апатита в хлорите (табл. 6, ан. 3). Для этого зерна характерно также повышенное содержание Sr, La и Ce.

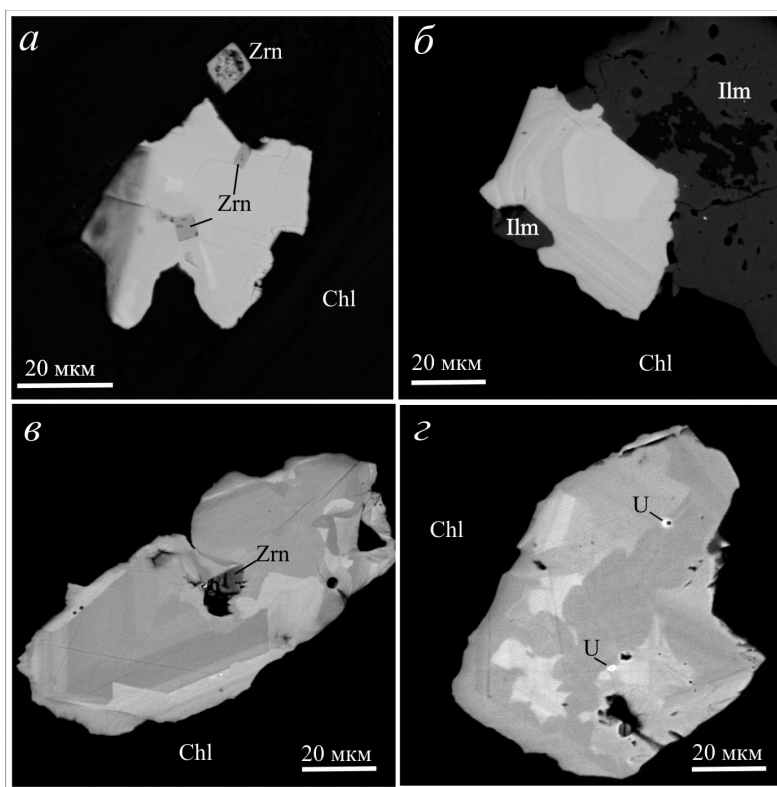


Рис. 6. Зональный ксенотим в мелкозернистом хлоритолите (Chl) с включениями циркона (Zrn), ильменита (Ilm) (рис. а–в) и неидентифицированных урановых фаз (U) (рис. г).

Fig. 6. Zonal xenotime in fine-grained chloritite (Chl) with inclusions of zircon (Zrn), ilmenite (Ilm) (a–в) and unidentified U phases (U) (г).

Таблица 4

Химический состав ксенотима, мас. %

Table 4

Chemical composition of xenotime, wt. %

Компонент	1	2	3	4	5	6	7	8	9
P ₂ O ₅	36.26	34.04	34.88	33.91	33.07	34.17	34.08	34.42	34.12
CaO	0.96	0.77	1.38	0.02	–	1.09	–	0.05	1.35
Y ₂ O ₃	43.86	43.01	40.60	40.00	42.61	36.62	38.61	35.81	32.49
Nd ₂ O ₃	0.02	0.35	0.40	0.93	0.57	0.65	0.39	0.95	1.14
Sm ₂ O ₃	–	0.19	–	0.69	0.48	–	1.18	2.11	–
Eu ₂ O ₃	0.82	1.65	2.85	0.82	0.35	5.86	0.95	0.44	8.84
Gd ₂ O ₃	–	0.79	1.10	5.42	2.15	1.93	4.48	6.04	0.35
Tb ₂ O ₃	5.12	4.06	7.18	0.07	0.30	7.12	–	1.06	9.52
Dy ₂ O ₃	0.67	1.58	2.00	6.53	5.35	1.01	5.71	6.09	1.99
Ho ₂ O ₃	5.35	5.11	4.56	1.46	2.74	4.20	2.32	1.08	2.79
Er ₂ O ₃	0.63	0.85	0.54	4.29	6.36	1.00	5.37	4.67	0.59
Tm ₂ O ₃	4.17	5.34	3.76	0.55	1.17	3.29	1.16	0.28	3.20
Yb ₂ O ₃	0.51	2.42	0.04	3.26	3.84	0.01	4.10	4.96	1.00
Lu ₂ O ₃	–	–	0.38	0.37	1.48	0.32	1.02	0.59	0.07
ThO ₂	0.27	0.35	0.28	–	–	–	1.55	–	0.84
UO ₃	0.33	0.30	0.19	0.24	0.02	–	0.35	0.87	–
Сумма	98.97	100.81	100.14	98.56	100.49	97.27	101.27	99.42	98.29
ΣРЗЭ	17.29	22.34	22.81	24.39	24.79	25.39	26.68	28.27	29.49

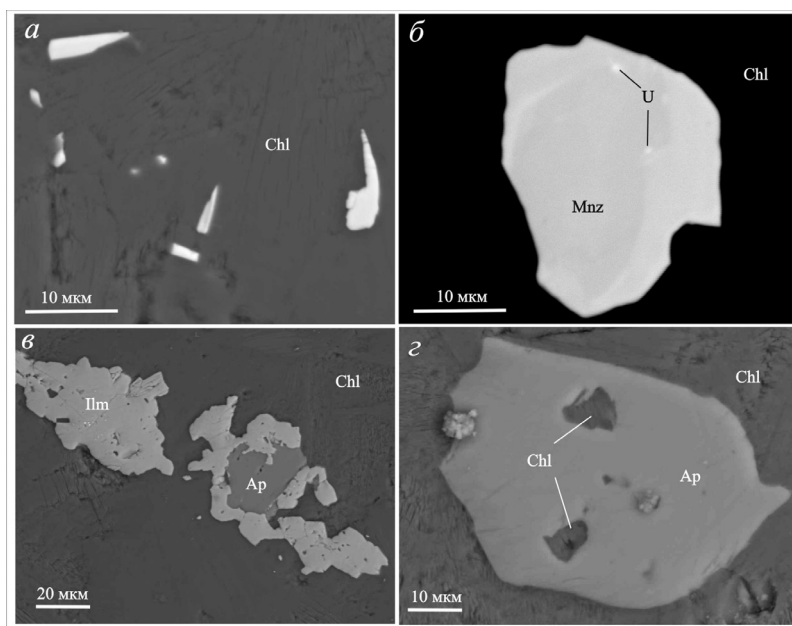


Рис. 7. Типичные выделения монацита (Mnz) и апатита (Ap) в мелкозернистом хлорите (Chl):

а – зерна монацита клиновидной формы; б – зональный кристалл монацита с метамиктной каймой и включениями U-Th фаз (U); в – сростание апатита с ильменитом (Ilm); г – кристалл апатита с включениями хлорита.

Fig. 7. Typical monazite (Mnz) and apatite (Ap) grains in fine-grained chlorite (Chl):

а – wedge-shaped monazite grains; б – zonal monazite crystal with metamict rim and inclusions of U-Th phases (U); в – aggregate of apatite and ilmenite (Ilm); г – apatite crystal with chlorite inclusions.

Химический состав монацита, мас. %

Таблица 5

Chemical composition of monazite, wt. %

Table 5

Компонент	1	2	3	4	5	6	7
SiO ₂	0.43	0.48	0.22	0.22	0.51	0.46	0.54
P ₂ O ₅	26.28	26.69	26.83	28.40	28.61	27.42	27.11
CaO	0.11	–	–	0.05	0.28	0.15	0.51
MnO	0.61	0.46	0.50	0.02	–	–	0.06
FeO	0.53	0.68	0.98	0.42	1.03	1.05	1.10
SrO	0.22	0.30	–	0.62	0.19	0.10	0.01
La ₂ O ₃	6.75	11.69	4.09	8.34	10.49	12.14	9.08
Ce ₂ O ₃	25.37	30.52	22.92	25.11	27.62	28.41	25.34
Pr ₂ O ₃	3.84	4.23	4.59	3.33	2.98	3.43	4.05
Nd ₂ O ₃	25.32	18.74	23.11	21.70	16.29	16.25	17.04
Sm ₂ O ₃	5.30	2.39	6.85	4.91	3.42	4.62	3.06
Eu ₂ O ₃	–	–	1.43	1.82	0.56	–	0.13
Gd ₂ O ₃	2.67	2.01	5.06	3.06	2.22	2.51	2.67
Tb ₂ O ₃	0.44	0.17	1.30	–	0.59	0.60	0.55
Dy ₂ O ₃	0.53	0.43	1.77	–	0.79	0.42	0.19
PbO	–	–	0.48	–	0.03	–	–
ThO ₂	0.33	–	0.11	0.34	1.48	0.48	3.52
UO ₃	–	–	–	–	–	0.18	0.56
Сумма	98.73	98.79	100.24	98.34	97.12	98.21	95.51

Примечание. Анализы 5–7 – метамиктный монацит.

Note. Analyses 5–7 – metamict monazite.

Циркон встречается в виде призматических кристаллов размером до 25 мкм, заключенных в хлорите или ксенотиме (рис. ба, в) и реже ильмените и магнетите. Химический состав циркона приведен

в табл. 7. Содержание наиболее характерной примеси широко варьирует: от 0.27 до 5.07 мас. % HfO₂. В некоторых зернах обнаружен U (до 1.5 мас. % UO₃).

Таблица 6

Химический состав апатита, мас. %

Table 6

Chemical composition of apatite, wt. %

Компонент	1	2	3
CaO	54.18	53.47	53.50
SiO ₂	–	0.48	0.83
TiO ₂	0.90	0.26	0.40
MnO	0.26	0.23	0.10
FeO	0.93	0.50	0.60
SrO	0.72	0.73	0.85
La ₂ O ₃	0.00	0.00	0.61
Ce ₂ O ₃	0.20	0.00	0.38
P ₂ O ₅	39.51	40.17	40.27
Cl	0.02	0.08	0.08
F	0.44	0.79	1.44
Сумма	97.16	96.71	99.06

Примечание. Включения апатита в ильмените (1, 2) и хлорите (3).

Note. Inclusions of apatite in ilmenite (1, 2) and chlorite (3).

Таблица 7

Химический состав циркона, мас. %

Table 7

Chemical composition of zircon, wt. %

Компонент	1	2	3	4	5	6
SiO ₂	31.22	31.09	31.48	31.49	31.45	31.56
CaO	0.00	0.06	0.17	0.00	0.26	0.10
FeO	1.19	2.16	0.48	0.80	1.25	0.76
Y ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
ZrO ₂	65.99	63.46	67.09	63.07	66.12	65.17
Ce ₂ O ₃	0.04	0.42	0.00	0.00	0.62	0.00
Nd ₂ O ₃	0.20	0.19	0.00	0.01	0.24	0.08
HfO ₂	0.27	0.74	2.06	5.07	0.62	1.62
PbO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
ThO ₂	0.02	0.30	0.00	0.00	0.05	0.00
UO ₃	0.29	0.02	0.00	0.38	0.00	1.48
Сумма	99.22	98.44	101.28	100.82	100.61	100.77

Примечание. Включение циркона в ильмените (1), ксенотиме (2) и хлорите (3–6).

Note. Inclusions of zircon in ilmenite (1), xenotime (2) and chlorite (3–6).

Шеелит в виде единичных кристаллов или их скоплений рассеян в ильмените (рис. 5б). Размер кристаллов обычно менее 2 мкм, что исключило возможность определения его точного химического состава (измеренные составы близки к CaWO₄).

Торит встречен в виде единичных зерен размером до 1–2 мкм в ильмените и лишь одно из них имело размер 15 мкм. Это зерно овальной формы приурочено к контакту включения ильменита в центральной части кристалла магнетита. Состав торита отвечает формуле (Th,U)SiO₄ (мас. %): 66.85 ThO₂, 9.14 UO₃, 16.35 SiO₂, 4.04 FeO, 1.99 PbO, 98.37 сумма.

Обсуждение результатов

Описанные выше взаимоотношения минералов в мелкозернистых хлоритолитах, характеризующиеся взаимными срастаниями друг с другом, позволяют отнести их к единому минеральному парагенезису, сокристаллизующемуся с мелкозернистым хлоритом основной массы породы. Крупнозернистый прожилковый хлорит, судя по идентичности его состава составу мелкозернистого хлорита, образовался путем последующей перекристаллизации мелкозернистого вдоль внутрискладчатых трещин.

До недавнего времени хлоритолиты, обогащенные Ti, P, редкими и РЗЭ элементами, выде-

лялись лишь в составе силачского лестиварит-карбонатит-хлоритолитового комплекса, синхронного и родственного вишневогорско-ильменогорскому миаскит-карбонатитовому комплексу с его редкоземельно-редкометалльной минерализацией (Левин и др., 1997). Магматические и метасоматические породы силачского комплекса локализуются в гипербазитовых массивах зоны Главного Уральско-го разлома (Уфалейский, Сугомакский, Каганский и др.). К этой же зоне приурочен и Карабашский массив, для хлоритолитов и сопровождающих их пород (родингиты, магнетит-хлорит-карбонатные метасоматиты) которого был обоснован апогипербазитовый гидротермально-метасоматический генезис и разработана физико-химическая модель их формирования (Мурзин и др., 2017; Murzin et al., 2019). В этой модели участвует глубинный хлоридно-натриевый углекислотный флюид, извлекающий рудные компоненты из смеси глубокозалегающих базит-гипербазитовых пород и разгружающийся в процессе тектонического выдвигания корово-мантийной смеси к поверхности.

Изученные хлоритолиты Непряхинской золотоносной площади с Ti-P-REE минерализацией находятся восточнее зоны Главного Уральского разлома в пределах Восточно-Уральской мегазоны, примыкая к полосе пород вишневогорско-ильменогорского комплекса с запада. Описания подобных хлоритолитов с Ti-P-REE минерализацией в массивах Восточно-Уральской мегазоны нам не известны и, возможно, имеют другое происхождение.

Помимо Ti-P-REE минерализации в некоторых типовых объектах силачского комплекса в хлоритолитах отмечались также участки с повышенным содержанием благородных металлов: Au (до 1 г/т) и Pd (до 40 мг/т) (Левин и др., 1997). В хлоритолитах Карабашского массива, особенно сопровождающих родингиты, часто обнаруживаются частицы золота, в том числе видимого. Напротив, зерна самородного золота в аншлифах хлоритолитов и изученных нами концентратов двух небольших по весу (до 1 кг) протолок проб Мохового болота обнаружены не были. Тем не менее, содержания Au и Ag в них относительно кларковых для основных и ультраосновных пород почти на порядок более высокие и достигают 11 г/т Ag и 70 мг/т Au (табл. 1).

Гидротермально-метасоматический генезис и гипербазитовый протолит хлоритолитов Карабашского массива не вызывает сомнений, поскольку в них присутствует реликтовый хромшпинелид и визуально наблюдается их постепенный пере-

ход через зону хлоритизированных серпентинитов в незагронутые хлоритизацией породы (Мурзин и др., 2013, 2017). В плотике россыпи Моховое болото контакты хлоритолита с какими-либо породами вскрыты не были. Не были в них обнаружены и реликтовые зерна хромшпинелида.

Отличия хлоритолитов сопоставляемых объектов проявляются и в особенностях распределения РЗЭ. Суммарное содержание РЗЭ в пробе хлоритолита Мохового болота составило 20.2 г/т, что, несмотря на присутствие в них собственных минералов РЗЭ, в целом соответствует уровню магматических пород основного состава. Для фоновых хлоритолитов Карабашского массива характерны более низкие суммарные содержания РЗЭ (1.5–5.1 г/т), хотя и превышающие таковые в серпентинитах (Σ РЗЭ 0.4–0.6 г/т), по которым они развиваются (Мурзин и др., 2013).

Характер хондрит-нормализованных трендов распределения РЗЭ в хлоритолитах в сравниваемых объектах также существенно отличается (рис. 2). Для хлоритолитов Мохового болота характерны слабо дифференцированные тренды с интенсивными отрицательными Eu аномалиями. В Карабашских хлоритолитах тренды РЗЭ сильно дифференцированы с резким преобладанием легких РЗЭ над тяжелыми и значительно менее выраженной Eu аномалией или даже ее отсутствием (рис. 2, тренды 3 и 4).

Хлоритолиты Мохового болота, также как и хлоритолиты Карабашского массива, сложены клинохлором с широко варьирующими соотношениями Mg и Fe. Расчет температур образования хлорита Мохового болота по хлоритовому геотермометру (Zang, Fyfe, 1995) обозначил температурный диапазон 220–330 °С (табл. 2). На диаграмме T-X(Fe) (рис. 8) отчетливо видна прямая зависимость X(Fe) хлорита от температуры, что вполне объяснимо тем, что этот параметр входит в формулу расчета температуры. Хлорит из хлоритолитов Карабашского массива менее железистый (X(Fe) < 0.3) и образовался при более низких температурах (160–260 °С). Однако и в этом случае направление линии корреляции совпадает с таковой для хлоритолитов Мохового болота.

Иной тренд вариаций состава имеет хлорит из золотоносных родингитов Карабашского массива. Его железистость не коррелирует с температурой, которая при возрастании железистости остается в диапазоне 200–260 °С (рис. 8). Этому же тренду соответствуют также анализы хлорита из обломков

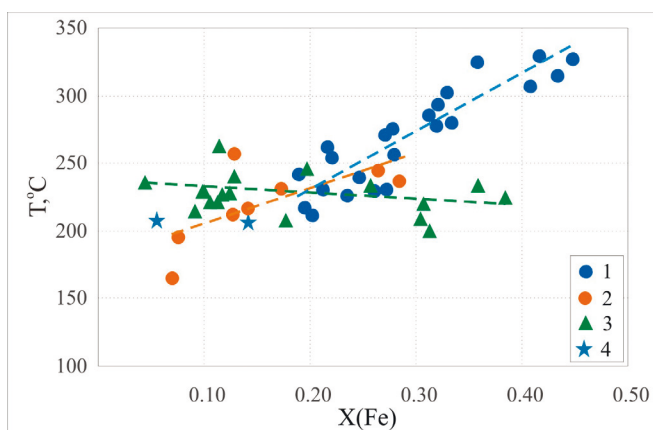


Рис. 8. Зависимость между железистостью и температурой образования хлорита.

1 – Хлоритолиты Мохового болота; 2, 3 – хлоритолиты (2) и родингиты (3) Карабашского массива; 4 – обломки родингита с медистым золотом из россыпи Моховое болото (Попова и др., 2003).

Fig. 8. Correlation between iron mole fraction and formation temperature of chlorite.

1 – Mokhovoe boloto chloritolite; 2, 3 – chloritolite (2) and rodingite (3) of the Karabash massif; 4 – fragments of rodingite with cupriferous gold from the Mokhovoe boloto placer (Popova et al., 2003).

родингита с медистым золотом из россыпи Моховое болото (Попова и др., 2003). Выявленные особенности эволюции состава хлорита при понижении температуры мы связываем с отличиями при формировании пород. Если родингиты являются гидротермальными жильными образованиями, то хлоритолиты развиваются метасоматически по серпентинитам (Мурзин и др., 2013, 2017).

Необычная черта ильменита и рутила изученных хлоритолитов Мохового болота – высокие содержания в них Fe и W (табл. 3). Подобные составы рутила на Урале описаны в шеелитоносных гумбейтах высокотемпературной фации Гумбейского и Шарташского рудных полей (Спиридонов и др., 1998; Филимонов, 2000). В Шарташском поле внутренние зоны кристаллов рутила обогащены W (до 4.2 мас.% WO_3); в них проявлен гетеровалентный изоморфизм Fe и W, замещающих Ti (Филимонов, 2000). Примеси W в ильмените и рутиле из метасоматических пород Карабашского массива и пород силачского лестиварит-карбонатит-хлоритолитового комплекса установлены не были.

Заключение

Описанные нами основные и акцессорные минералы Ti, P, W, Zr, Y, REE хлоритолитов россыпи

Моховое болото и их взаимоотношения, характеризующиеся взаимными срастаниями друг с другом, позволяют отнести их к единому минеральному парагенезису, сокристаллизующемуся с мелкозернистым хлоритом основной массы породы. Сравнительный анализ минералого-геохимических характеристик хлоритолитов россыпи Моховое болото и Карабашского массива, в том числе сопровождающих золотоносные родингиты месторождения Золотая Гора, не выявил полной их идентичности. Специализация изученных хлоритолитов на Ti, P, уровень содержаний РЗЭ, соответствующий породам основного состава, и отсутствие реликтовых зерен хромшпинелида делают весьма вероятным их образование путем метасоматического замещения дайки долеритов, распространенных в пределах гипербазитового массива, относящегося к Чебаркульско-Казбаевскому комплексу.

Авторы благодарны Н.П. Горбуновой, Л.А. Тарариновой, Г.С. Неупокоевой, Г.А. Аввакумовой, Н.В. Чердиченко и Л.В. Леоновой за содействие в аналитических исследованиях.

Работа выполнена в рамках государственных заданий (№№ государственной регистрации АААА-А18-118052590028-9 и АААА-А18-118020590151-3).

Литература

- Левин В.Я., Роненсон Б.М., Самков В.С., Левина И.А., Сергеев И.С., Киселёв А.П. (1997) Щелочно-карбонатитовые комплексы Урала. Екатеринбург, Уралгеолком, 274 с.
- Ложечкин М.П. (1935) Карабашское месторождение медистого золота. *Труды УФАИ СССР*, (4), 35–44.
- Мурзин В.В., Варламов Д.А., Пальянова Г.А. (2017) Условия образования золотоносных магнетит-хлорит-карбонатных пород Карабашского массива гипербазитов (Южный Урал). *Геология и геофизика*, **58**(7), 1006–1020.
- Мурзин В.В., Варламов Д.А., Ронкин Ю.Л., Шанина С.Н. (2013) Происхождение золотоносных родингитов Карабашского массива альпинотипных гипербазитов на Южном Урале. *Геология рудных месторождений*, **55**(4), 320–341.
- Мурзин В.В., Сазонов В.Н., Варламов Д.А., Шанина С.Н. (2006) Золотое оруденение в родингитах массивов альпинотипных гипербазитов. *Литосфера*, (1), 113–134.
- Переляев А.П. (1948) Месторождение Золотая Гора. *200 лет золотой промышленности Урала*. Свердловск, УФАИ СССР, 285–295.

- Петров В.И., Шалагинов А.Э., Пунегов Б.Н.** (2015) Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1:200 000. Издание второе. Серия Южно-Уральская. Лист N-41-VII. Объяснительная записка. М., МФ ВСЕГЕИ, 167 с.
- Попова В.И., Попов В.А., Котляров В.А., Зазуляк И.А.** (2003) Минералогия россыпи золота Моховое болото (Непряхинское месторождение, Южный Урал). *Металлогения древних и современных океанов-2003. Формирование и освоение месторождений в островодужных системах*. Миасс, ИМин УрО РАН, 183–193.
- Сазонов В.Н., Огородников В.Н., Коротеев В.А., Поленов Ю.А.** (2001) Месторождения золота Урала. Екатеринбург, УГГГА, 622 с.
- Спиридонов Э.М., Плетнев П.А.** (2002) Месторождение медистого золота Золотая Гора. М., Научный мир, 216 с.
- Спиридонов Э.М., Бакшеев И.А., Середкин М.В., Прокофьев В.Ю., Устинов В.И., Филимонов С.В.** (1998) Гумбеиты Урала и сопряженная рудная минерализация, параметры их образования. *Геология рудных месторождений*, **40**(2), 171–190.
- Филимонов С.В.** (2000) W-рутил из гумбеитов Березовского золоторудного поля (Средний Урал). *Уральская летняя минералогическая школа-2000: под знаком уральских самоцветов*. Екатеринбург, УГГГА, 376–378.
- Murzin V., Chudnenko K., Palyanova G., Varlamov D.** (2019) Formation of Au-bearing antigorite serpentinites and magnetite ores at the massif of ophiolite ultramafic rocks: thermodynamic modeling. *Minerals*, (9), 758.
- Zang W., Fyfe W.S.** (1995) Chloritisation of the hydrothermally altered bedrock at the Igarape Bahia gold deposit, Carajas, Brazil. *Mineralium Deposita*, **30**, 30–38.
- Murzin V.V., Sazonov V.N., Varlamov D.A., Shani-na S.N.** (2006) [Gold mineralization in rodingite rocks of Alpine-type ultramafic massifs]. *Litosfera [Lithosphere]*, (1), 113–134. (in Russian)
- Murzin V.V., Varlamov D.A., Palyanova G.A.** (2017) Conditions of formation of gold-bearing magnetite-chlorite-carbonate rocks of the Karabash ultrabasic massif (South Urals). *Russian Geology and Geophysics*. **58**(7), 803–814.
- Murzin V.V., Varlamov D.A., Ronkin Yu.L., Shani-na S. N.** (2013) Origin of Au-bearing rodingite in the Karabash massif of Alpine-type ultramafic rocks in the southern Urals. *Geology of Ore Deposits*, **55**(4), 278–297.
- Perelyaev A.P.** (1948) [Zolotaya Gora deposit]. *200 let zolotoy promyshlennosti Urala [200 years of gold industry in the Urals]*. Sverdlovsk, UFAN USSR Academy of Science, 285–295. (in Russian)
- Petrov V.I., Shalaginov A.E., Punegov B.N.** (2015) [State geological map of the Russian Federation on a scale of 1:200 000. Second edition. Series South Urals. Sheet N-41-VII. Explanatory letter]. Moscow, VSEGEI, 167 p. (in Russian)
- Popova V.I., Popov V.A., Kotlyarov V.A., Zazu-lyak I.A.** (2003) [Mineralogy of the Mokhovoe boloto gold placer (Nepryakhino deposit, South Urals)]. *Metallogeniya drevnikh i sovremennykh okeanov-2003. Formirovanie i osvoenie mestorozhdeny v ostrovoduzhnykh sistemakh [Metallogeny of ancient and modern oceans-2003. Formation and development of deposits in island-arc systems]*. Miass, IMin UrO RAN, 183–193. (in Russian)
- Sazonov V.N., Ogorodnikov V.N., Koroteev V.A., Polenov Yu.A.** (2001) [Gold deposits of the Urals]. Yekaterinburg, UGGGA, 622 p. (in Russian)
- Spiridonov E.M., Pletnev P.A.** (2002) [Zolotaya Gora deposit of cupriferous gold]. Moscow, Nauchnyi mir, 220 p. (in Russian)
- Spiridonov E.M., Baksheev I.A., Seredkin M.V., Filimonov S.V., Prokof'ev V.Yu., Ustinov V.I.** (1998) Gumbaites and associated ore mineralization of the Urals (Russia). *Geologiya Rudnykh Mestorozhdeny [Geology of Ore Deposits]*, **40**(2), 171–190. (in Russian)
- Zang W., Fyfe W.S.** (1995) Chloritisation of the hydrothermally altered bedrock at the Igarape Bahia gold deposit, Carajas, Brazil. *Mineralium Deposita*, **30**, 30–38.

References

Статья поступила в редакцию 28 апреля 2020 г.

Mg-СОДЕРЖАЩИЙ ТОМСОНИТ-Са ИЗ ХРОМИТИТОВ ЛЕКХОЙЛИНСКОГО РУДОПРОЯВЛЕНИЯ, ВОЙКАРО-СЫНЬИНСКИЙ МАССИВ, ПОЛЯРНЫЙ УРАЛ

С.В. Берзин, Д.А. Замятин, В.В. Хиллер

Институт геологии и геохимии УрО РАН, ул. Академика Вонсовского 15, г. Екатеринбург, 620016 Россия; sbersin@ya.ru

Mg-RICH THOMSONITE-Ca FROM CHROMITITES OF THE LEKKHOYLA OCCURRENCE, VOYKAR-SYN'YA MASSIF, POLAR URALS

S.V. Berzin, D.A. Zamyatin, V.V. Khiller

Institute of Geology and Geochemistry UB RAS, ul. Akademika Vonsovskogo 15, Yekaterinburg, 620016 Russia; sbersin@ya.ru

В статье показан ранее не описанный изоморфизм в группе цеолитов в ряду томсонит-Са – и его гипотетический магнезиальный аналог. Mg-содержащий томсонит-Са впервые найден в гидротермальных прожилках на Лекхойлинском рудопроявлении хромититов (Полярный Урал). Томсонит-Са содержит изоморфную примесь MgO до 6.5 мас. %, что соответствует 1.35 ф.е. Mg (O = 20). Наблюдается непрерывный изоморфизм между Mg²⁺ с одной стороны и Na⁺ и Ca²⁺ – с другой. Наиболее магнезиальный томсонит-Са имеет эмпирическую формулу Na_{0.37}Mg_{1.35}Ca_{1.59}Si_{5.18}Al_{4.35}O₂₀ × 6(?)H₂O (O = 20). Сходные рамановские спектры Mg-содержащего томсонита-Са и томсонита-Са не содержат пиков каких-либо других минеральных фаз.

Илл. 7. Табл. 2. Библ. 12.

Ключевые слова: томсонит-Са, цеолиты, изоморфизм, гидротермальные прожилки, хромититы, Войкаро-Сыньинский массив, Полярный Урал.

The paper describes a previously unknown isomorphic series between thomsonite-Ca and a hypothetical Mg-rich zeolite. The Mg-rich thomsonite-Ca was found for the first time in hydrothermal veins of the Lekkhoyla chromite occurrence (Polar Urals, Russia). The mineral contains up to 6.5 wt. % MgO (up to 1.35 f.u. Mg, O = 20) and exhibits a continuous isomorphism between Mg²⁺ and Na⁺ and Ca²⁺. The formula of the Mg-richest thomsonite-Ca is Na_{0.37}Mg_{1.35}Ca_{1.59}Si_{5.18}Al_{4.35}O₂₀ × 6(?)H₂O (O = 20). The Raman spectra of thomsonite-Ca and Mg-rich thomsonite-Ca are similar both showing no bands typical of other minerals.

Figures 7. Tables 2. References 12.

Key words: thomsonite-Ca, zeolites, isomorphic series, hydrothermal vein, chromite, Voykar-Syn'ya massif, Polar Urals.

Введение

Томсонит-Са – минерал из группы цеолитов с формулой NaCa₂Al₃Si₅O₂₀ × 6H₂O (<https://www.mindat.org/min-3941.html>) или □4Na_{4+x}Ca_{8-x}Al_{20-x}Si_{20+x}O₈₀ × 24H₂O, где значение x варьирует от 0 до 2 (Ross et al., 1992). Согласно классификации Никеля-Штрунца, томсонит-Са совместно с гоннардитом, мезолитом, натролитом, сколецитом и другими минералами относится к группе «9.ГА. Цео-

литы с цепочками четырехчленных колец Al₂Si₂O₁₀, связанных пятым атомом Si» (Strunz, Nickel, 2001). Согласно М. Россу с соавторами томсонит-Са относится к группе натролита с общей формулой (Na,Ca,Ba)₈₋₁₆(Al,Si)₄₀O₈₀ × nH₂O (Ross et al., 1992). Эти авторы также отмечают, что для томсонита-Са характерны существенные отклонения от идеального стехиометрического состава. В 2001 г. был открыт томсонит-Sr NaSr₂Al₅Si₅O₂₀ × 6H₂O – новый минеральный вид серии томсонита (Пеков и др.,

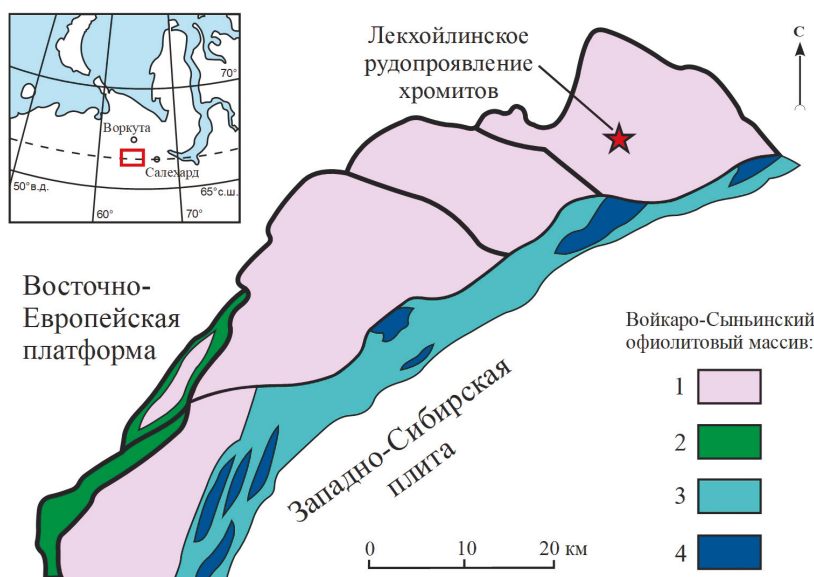


Рис. 1. Положение Лекхойлинского рудопоявления на геологической схеме северной части Войкаро-Сыньинского массива (Savelieva et al., 2006).

1 – гарцбургиты, дуниты, оливин-антигоритовые породы; 2 – габбро, амфиболиты, метаморфические породы; 3 – габбро, габбронориты, долериты комплекса параллельных даек; 4 – дунит-верлит-клинопироксенитовый комплекс.

Fig. 1. Position of the Lekkhoyla chromite occurrence in geological scheme of the northern part of the Voykar-Syn'ya ophiolite massif (Savelieva et al., 2006).

1 – harzburgite, dunite, olivine-antigorite rocks; 2 – gabbro, amphibolite, metamorphic rocks; 3 – gabbro, gabbronorite, dolerite of sheeted dike complex; 4 – dunite-wehrlite-clinopyroxenite complex.

2001; Gurbanova et al., 2001). В ходе исследования томсонита-Са из гидротермальных прожилков в хромитовых рудах Лекхойлинского рудопоявления (Полярный Урал) нами впервые установлен необычный Mg-содержащий томсонит-Са с содержаниями MgO до 6.5 мас. %. Ранее томсонит с существенной примесью Mg не был описан в литературных источниках, поэтому целью статьи является его характеристика.

Геологическое строение рудопоявления

Лекхойлинское рудопоявление хромитов расположено на Полярном Урале в северной части Войкаро-Сыньинского офиолитового массива (66°39'22" с.ш., 64°29'18" в.д.) (рис. 1). Массив представляет собой тектоническую пластину офиолитов, надвинутую на кристаллические породы окраины Восточно-Европейской платформы. Массив сложен преимущественно мантийными ультрамафитами (гарцбургитами, гарцбургитами с телами дунитов) и габбро; на небольших участках обнажаются параллельные долеритовые дайки и подушечные лавы (Savelieva et al., 2006; 2013).

Лекхойлинское рудопоявление локализовано в породах дунит-гарцбургитового комплекса, залегающих в виде линейных зон в гарцбургитах. Хромититы и вмещающие их породы метаморфизованы в ходе регрессивного метаморфизма. Ультрамафиты подверглись амфиболизации и петельчатой серпентинизации. В непосредственной близости от рудопоявления развиты оливин-антигоритовые породы (Вахрушева, 1996). По прогнозным ресурсам хромитовой руды Лекхойлинское рудопоявление является одним из наиболее значимых в северной части Войкаро-Сыньинского массива (Вахрушева, 1996). Также рудопоявление известно своей необычной гидротермальной минерализацией.

Гидротермальные прожилки

Хромититы и вмещающие их породы Лекхойлинского рудопоявления пересекаются многочисленными гидротермальными прожилками (рис. 2а), сложенными гранатом, клинохлором и хромсодержащим везувианом. Также в прожилках установлены перовскит, томсонит-Са и прайсверкит. Наиболее ранними минералами являются перовскит и гранат, после

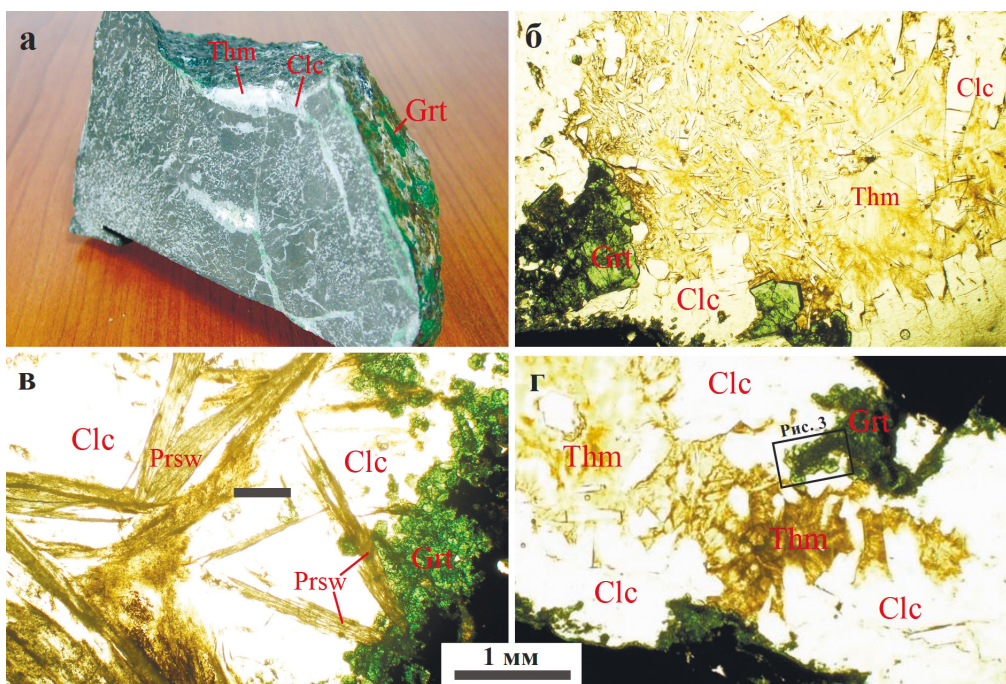


Рис. 2. Гидротермальные прожилки в хромитовой руде Лекхойлинского рудопроявления:

а – хромит с гидротермальными прожилками; б–г – строение и взаимоотношения минералов в гранат-хлорит-прайсверкит-томсонитовых гидротермальных прожилках, проходящий свет.

Здесь и далее, Clc – клинохлор, Thm – томсонит-Са, Grt – гранат, Prsw – прайсверкит.

Fig. 2. Hydrothermal veins in chromite ore of the Lekkhoyla chromite occurrence:

а – chromite ore with hydrothermal veins; б–г – structures and interrelations of minerals in garnet-chlorite-preiswerkite-thomsonite hydrothermal veins, transmitted light.

Hereinafter, Clc – clinoclors, Thm – thomsonite-Ca, Grt – garnet, Prsw – preiswerkite.

которых образовались кристаллы везувиана, клинохлора и прайсверкита. Поздний томсонит-Са заполнил свободное пространство в центре прожилков.

Перовскит образует изометричные кристаллы размером до 3–4 мм. Он содержит примесь Cr_2O_3 (до 1.0 мас. %). Гранат образует ромбододекаэдрические кристаллы размером до 1 мм. Многие кристаллы имеют зонально-секториальное строение (рис. 2б–г). Центральная часть таких кристаллов содержит микроламели магнетита, а в периферической части наблюдается оптическая анизотропия, сопровождающаяся асинхронным угасанием секторов роста различных граней. Встречены полые скелетные «коробочные» кристаллы граната. Гранат по составу является промежуточным в изоморфном ряду уваровит-гроссуляр. Состав граната, в котором встречены включения магнезиально-го томсонита-Са, приведен в таблице 1 (ан. 1, 2).

Везувиан полностью слагает отдельные прожилки и местами образует полости с ярко-зелеными кристаллами размером до 1.5 см. В составе везувиана присутствуют примеси Cr_2O_3 (до 2.0 мас. %) и TiO_2 (до 3.5 мас. %).

Клинохлор заполняет пространство внутри полостей с кристаллами везувиана и граната (рис. 2б–г), а также образует бочонковидные кристаллы размером до 1 см. Для него характерна крайне низкая железистость и присутствие примеси Cr_2O_3 (до 2.4 мас. %) (табл. 1, ан. 3–5).

Прайсверкит слагает светло-серые чешуйки размером до 2–5 мм, многие его индивиды изогнуты и образуют сноповидные расщепленные агрегаты (рис. 2в). В составе прайсверкита наблюдается дефицит Al в тетраэдрической и октаэдрической позициях, который скомпенсирован повышенным содержанием Si и Mg (табл. 1, ан. 6–9). Таким образом, имеет место отклонение от стехиометрического состава прайсверкита в сторону аспидолита. По сравнению с прайсверкитом, описанным в работах (Keusen, Peters, 1980; Tlili, 1990; Oberti et al., 1993), прайсверкит Лекхойлинского рудопроявления менее железистый ($\text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Mg})_{\text{мол.}} = 0.02\text{--}0.03$) и содержит больше Cr_2O_3 (до 1.4 мас. %) и CaO (до 0.5 мас. %).

Таблица 1

Выборочные составы минералов (мас. %), ассоциирующих с Mg-содержащим томсонитом-Са в гидротермальных прожилках Лекхойлинского рудопроявления хромититов

Table 1

Representative compositions of minerals (wt. %) associated with Mg-rich thomsonite-Ca in hydrothermal veins of the Lekhoyla chromite occurrence

№ ан.	Минерал	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Сумма
1	Grt	37.21	2.05	11.52	10.51	2.30	–	0.10	35.60	–	–	99.30
2		36.70	2.17	11.35	10.68	2.20	–	0.10	35.67	–	–	98.89
3	Clc	28.20	–	22.44	2.33	1.55	0.10	30.54	0.02	0.03	–	85.21
4		28.09	–	22.65	2.38	1.56	–	29.73	0.02	–	0.01	84.46
5		28.50	–	21.87	2.39	1.58	–	29.88	0.02	–	0.01	84.27
6	Prsw	32.95	–	29.52	1.35	0.90	–	21.05	0.51	7.18	0.19	93.64
7		32.88	–	29.90	1.40	0.87	–	20.84	0.43	7.13	0.14	93.61
8		33.28	–	29.33	1.36	0.85	–	21.01	0.41	6.80	0.18	93.23

Примечание. Grt – гранат, Clc – клинохлор, Prsw – прайсверкит; прочерк – содержание элемента ниже пределов обнаружения.

Note. Grt – garnet, Clc – clinocllore, Prsw – preiswerkite; dash – the content of element is below detection limit.

Томсонит-Са находится в виде расщепленных призматических зерен и сферолитов, сросшихся в единый тонкозернистый агрегат, который заполняет полости с кристаллами граната и клинохлора (рис. 2б, г). Также томсонит-Са встречен в виде включений в зернах граната.

Методы исследования

Аналитические исследования выполнены в ЦКП «Геоаналитик» ИГТ УрО РАН, г. Екатеринбург. Химический состав томсонита-Са проанализирован на электронно-зондовом микроанализаторе CAMECA SX 100 при ускоряющем напряжении 15 кВ, токе пучка 30 нА, диаметре пучка 1–2 мкм и времени измерения одной точки 20 с. Данные параметры позволили уменьшить эффект «выгорания» минерала под воздействием электронного пучка, сопровождаемого потерей воды и Na и приводящего к заниженной оценке содержания Na₂O в томсоните-Са. Изображения в обратно-отраженных электронах (BSE) получены на сканирующем электронном микроскопе JSM-6390LV с энергодисперсионной приставкой INCA Energy 450 X-Max 80.

Рамановские спектры регистрировались на спектрометре Horiba LabRam HR800 Evolution. Система оснащена оптическим конфокальным микроскопом Olympus BX-FM, объективами Olympus ×100 (числовая апертура 0.9), решеткой с 600 и 1800 ш/мм и детектором с зарядовой связью (CCD) с Пельтье-охлаждением. Возбуждение рамановских спектров производилось при помощи He-Ne-лазера с длиной волны 633 нм. Исследован диапазон от

100 до 1200 см⁻¹ со спектральным разрешением ~2 см⁻¹. Калибровка волнового числа проводилась с использованием рэлеевской линии и линии кремниевой пластины. Рамановские спектры сняты после получения элементных карт. Рамановские пики установлены после соответствующей коррекции фона, принимая форму лоренцево-гауссовых линий.

Результаты исследований

Mg-содержащий томсонит-Са найден в центральной части гранат-хлорит-прайсверкит-томсонитовых прожилков в пространстве между расщепленными зернами томсонита-Са, а также обнаружен в виде мелких включений размером до 30 мкм внутри кристалла граната. Во включениях в кристалле граната Mg-содержащий томсонит-Са образует участки сложной формы с нечеткими границами размером 10–30 мкм в томсоните-Са. Содержание MgO непрерывно варьируют внутри включений томсонита-Са в гранате, что прослеживается по данным электронно-зондового микроанализа (рис. 3, табл. 2). В центре прожилка Mg-содержащий томсонит-Са приурочен к краевым зонам расщепленных кристаллов томсонита-Са. Это отчетливо видно на BSE изображении и на комбинированной элементной карте (рис. 4). И в этом случае Mg-содержащий томсонит-Са не имеет четких очертаний и содержания MgO в томсоните-Са варьируют (рис. 4б, табл. 2).

Составы томсонита-Са и Mg-содержащего томсонита-Са из Лекхойлинского рудопроявления приведены в таблице 2. На треугольной диа-

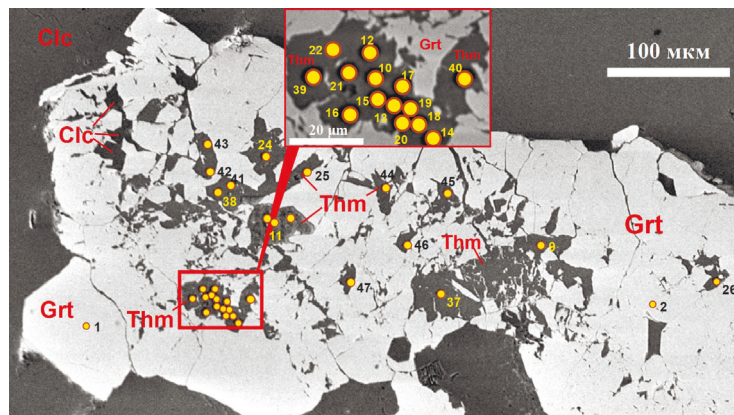


Рис. 3. Включения клинохлора, томсонита-Са и Mg-содержащего томсонита-Са в гранате.

BSE изображение. Номера точек микрозондового анализа (круги) соответствуют номерам анализов в таблицах 1 и 2.

Fig. 3. Inclusions of clinocllore, thomsonite-Ca and Mg-rich thomsonite-Ca in garnet.

BSE image. Numbers of microprobe analytical points (circles) correspond to the numbers of analyses in Tables 1 and 2.

Выборочные составы томсонита-Са и Mg-содержащего томсонита-Са (мас. %) (31 из 92)

Таблица 2

Selected compositions of thomsonite-Ca and Mg-rich thomsonite-Ca (wt. %) (31 of 92)

Table 2

№ ан.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	Сумма	Формульные единицы (O = 20)				
							Si	Al	Mg	Ca	Na
9	37,46	29,65	0,83	13,24	2,60	83,97	5,15	4,80	0,17	1,95	0,69
10	38,47	28,02	4,45	11,41	2,18	84,68	5,21	4,47	0,90	1,65	0,57
13	38,82	28,77	3,51	11,58	1,81	84,60	5,25	4,58	0,71	1,68	0,47
20	39,31	29,25	4,86	11,10	1,85	86,48	5,19	4,55	0,96	1,57	0,47
21	38,86	28,81	5,34	11,01	1,74	85,84	5,17	4,52	1,06	1,57	0,45
22	37,97	30,08	1,60	12,74	2,23	84,74	5,15	4,81	0,32	1,85	0,59
23	35,41	28,44	6,05	11,64	1,39	82,98	4,91	4,65	1,25	1,73	0,37
24	37,96	30,60	2,36	12,22	2,36	85,61	5,09	4,84	0,47	1,76	0,61
28	38,22	28,79	0,48	12,87	3,01	83,37	5,28	4,69	0,10	1,90	0,81
31	38,35	27,80	3,89	11,51	2,29	84,02	5,24	4,47	0,79	1,68	0,61
34	38,01	29,15	2,86	11,83	2,35	84,35	5,17	4,67	0,58	1,72	0,62
37	37,38	30,07	–	13,42	2,77	83,78	5,15	4,88	–	1,98	0,74
53	37,11	29,29	–	13,13	3,05	82,67	5,18	4,82	–	1,96	0,83
101	36,57	30,63	0,15	13,70	3,16	84,21	5,04	4,97	0,03	2,02	0,84
102	36,97	30,30	–	13,67	3,84	84,78	5,07	4,90	–	2,01	1,02
103	37,76	29,54	0,84	13,33	3,57	85,04	5,15	4,75	0,17	1,95	0,94
110	36,46	28,31	2,42	12,66	3,80	83,74	5,07	4,64	0,50	1,89	1,02
111	37,06	27,70	3,59	12,10	3,47	83,99	5,12	4,51	0,74	1,79	0,93
114	35,97	27,76	2,89	12,58	3,49	82,78	5,06	4,60	0,61	1,90	0,95
115	37,07	27,79	4,38	11,60	3,31	84,15	5,10	4,50	0,90	1,71	0,88
118	36,88	29,76	0,87	13,28	3,56	84,35	5,07	4,83	0,18	1,96	0,95
121	36,63	28,77	3,01	12,64	3,52	84,57	5,03	4,66	0,62	1,86	0,94
122	36,82	27,84	4,49	11,77	3,07	83,99	5,07	4,52	0,92	1,74	0,82
123	36,41	28,36	3,56	12,49	3,14	83,96	5,03	4,62	0,73	1,85	0,84
124	36,91	30,60	–	14,22	3,88	85,61	5,02	4,91	–	2,07	1,02
132	37,35	26,62	6,53	10,70	1,39	82,59	5,18	4,35	1,35	1,59	0,37
138	37,00	27,94	6,06	10,86	1,81	83,67	5,07	4,52	1,24	1,60	0,48
139	37,82	28,43	5,68	11,21	1,74	84,88	5,11	4,53	1,14	1,62	0,46
140	38,41	28,50	3,52	12,06	2,30	84,79	5,20	4,55	0,71	1,75	0,60
141	37,12	27,53	5,07	11,20	1,84	82,76	5,15	4,50	1,05	1,66	0,49
142	38,39	28,45	3,58	12,19	1,83	84,44	5,21	4,55	0,72	1,77	0,48

Примечание. Содержания TiO₂ и MnO во всех анализах ниже предела обнаружения. В анализах № 10, 20, 22, 28, 31, 34, 37 присутствуют примеси FeO (до 0,16 мас. %), Cr₂O₃ (до 0,27 мас. %) и K₂O (до 0,09 мас. %).

Note. The TiO₂ and MnO contents in all analyses are below detection limit. The analyses nos. 10, 20, 22, 28, 31, 34, and 37 contain FeO (up to 0,16 wt. %), Cr₂O₃ (up to 0,27 wt. %) and K₂O (up to 0,09 wt. %).

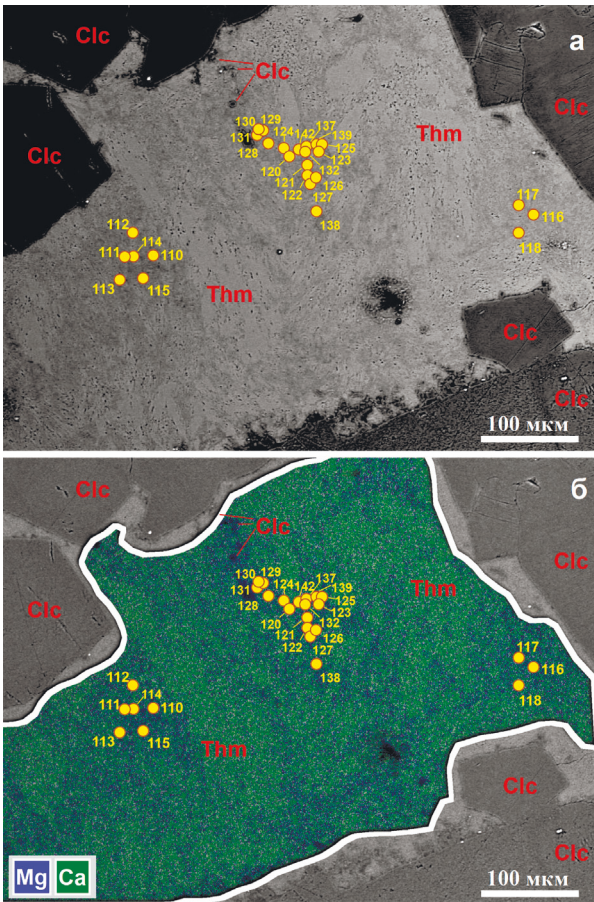


Рис. 4. Mg-содержащий томсонит-Са и клинохлор в гидротермальном прожилке:

а – BSE изображение; б – BSE и комбинированная элементная карта распределения MgK_{α} (синий) и CaK_{α} (зеленый). Номера точек микрозондового анализа (кружки) соответствуют номерам анализов в таблице 2.

Fig. 4. Mg-rich thomsonite-Ca and clinocllore in hydrothermal vein:

а – BSE image; б – BSE and combined elemental maps of MgK_{α} (blue) and CaK_{α} (green). Numbers of electron microprobe analytical points (circles) correspond to the numbers of analyses in Table 2.

грамме Ca–Mg–Na (рис. 5) показано соотношение щелочных и щелочноземельных катионов в Mg-содержащем томсоните-Са. Томсонит-Са в изученных образцах содержит несколько меньше Na (в среднем, на 0.2 ф.е.; здесь и далее, расчет на $O = 20$) по сравнению с идеальной стехиометрической формулой и характеризуется компенсирующим это слегка повышенным отношением Si/Al в тетраэдрической позиции. Это не совсем типично для томсонита-Са: чаще всего содержание Na в томсоните отклоняется от стехиометрической формулы в большую сторону на 0–50 % к гоннардиту

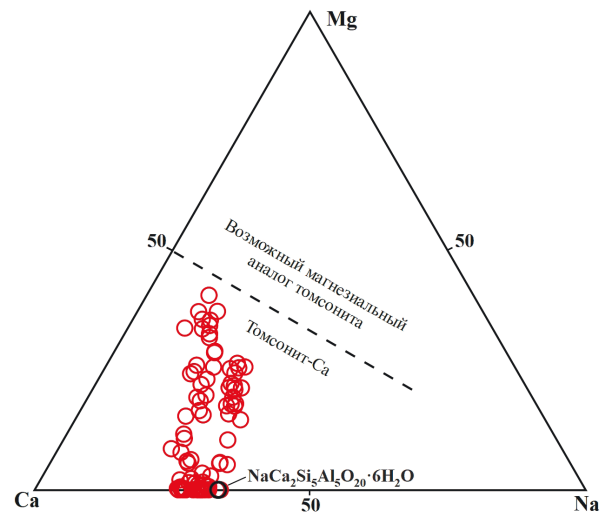


Рис. 5. Тройная диаграмма Ca–Mg–Na для томсонита-Са и Mg-содержащего томсонита-Са, ф.е.

Пунктирная линия – граница между полями составов томсонита-Са и возможного магнезиального аналога (конечного члена изоморфного ряда) в соответствии с правилом 50 %.

Fig. 5. Ca–Mg–Na diagram for thomsonite-Ca and Mg-rich thomsonite-Ca.

Dotted line is the boundary between the fields of thomsonite-Ca and possible end member of the isomorphous series according to a 50 % rule.

(Wise, Tschernich, 1978; Ross et al., 1992). Состав томсонита-Са из гидротермальных прожилков и из включений в гранате сходен. В Mg-содержащем томсоните-Са содержание MgO непрерывно варьируют от 0 до 6.5 мас. % или 0.00–1.35 ф.е. По мере повышения содержания MgO понижаются содержания CaO и Na_2O (рис. 6а, б), что свидетельствует об их изоморфном замещении.

Рамановские спектры томсонита-Са без примеси Mg из центральной части прожилков типичны для данного минерала (рис. 7, спектр 3). Спектры содержат линии 118.5, 161.3, 180.8, 219.9, 291.3, 306.0, 344.8, 390.0, 421.5, 442.2, 474.2, 494.5, 537.2, 576.4, 990.5 и 1071.1 cm^{-1} . Позиция рамановских линий в изученном томсоните-Са не отличается более, чем на 2 cm^{-1} от линий томсонита-Са (Gatta et al., 2010). В рамановских спектрах Mg-содержащего томсонита-Са и ассоциирующего с ним томсонита-Са из гидротермального прожилка (рис. 7, спектр 1 и 2) присутствуют линии эпоксидной смолы, входящей в основу прозрачно-полированного шлифа, поскольку участок съемки расположен в тонкой краевой части шлифа. Рамановские спектры Mg-содержащего томсонита-Са и ассоциирующего с ним томсонита-Са идентичны друг

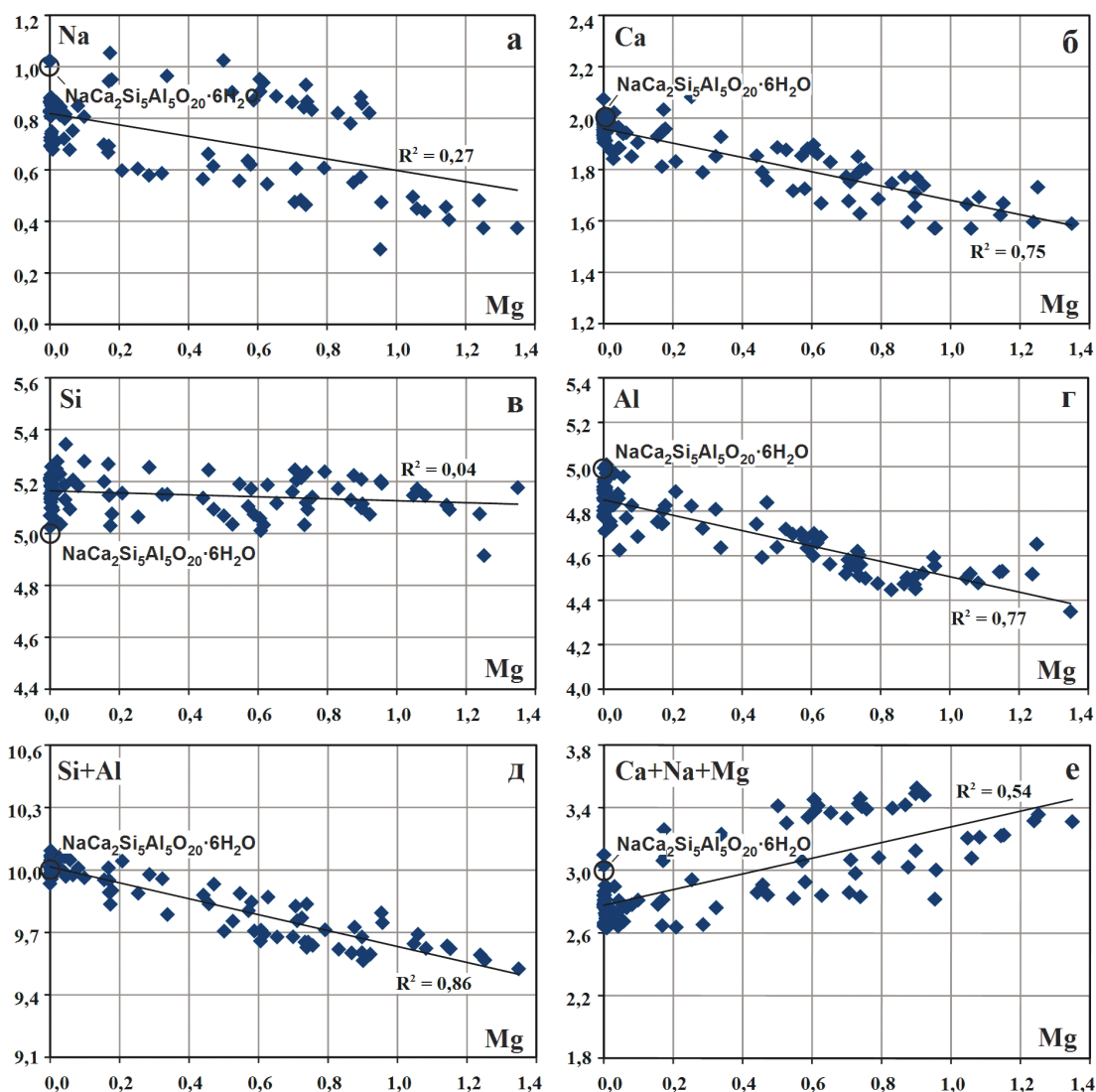


Рис. 6. Диаграммы Ca–Mg, Na–Mg, Si–Mg, Al–Mg, (Si + Al)–Mg и (Ca + Na + Mg)–Mg для томсонита-Ca и Mg-содержащего томсонита-Ca, ф.е. (O = 20).

Черная линия – аппроксимирующая линейная зависимость с указанием коэффициента корреляции.

Fig. 6. Ca, Na, Si, Al, (Si + Al), (Ca + Na + Mg) versus Mg in thomsonite-Ca and Mg-rich thomsonite-Ca, f.u. (O = 20). Black lines – linear trends interpolation.

другу и совпадают с эталоном по положению главных линий 118, 161, 220, 442, 474 и 494 см^{-1} в пределах погрешности 2 см^{-1} . Сходство рамановских спектров в области главных линий (100–1200 см^{-1}) и водной области (2900–3700 см^{-1}) свидетельствует о сходной структуре Mg-содержащего томсонита-Ca и томсонита-Ca и подтверждают изоморфный характер замещений.

Обсуждение и выводы

Таким образом, мы предполагаем существование непрерывного изоморфизма между томсонитом-Ca и его возможным магниальным аналогом в диапазоне 0.00–1.35 ф.е. Mg (рис. 5, 6).

В предполагаемом изоморфном ряду «томсонит-Ca – возможный магниальный аналог томсонита-Ca» по мере увеличения содержания Mg на 1 ф.е. закономерно уменьшается содержание Al от 4.8–4.9 до 4.4–4.6 ф.е. (рис. 6г). При неизменном содержании Si 5.2 к.а.ф (рис. 6в) это приводит к закономерному уменьшению суммы катионов в тетраэдрической позиции Si + Al до 9.6–9.8 ф.е. (на 2–4 %) (рис. 6д) и возрастанию отношения Si/Al примерно на 7 %. Также при этом увеличивается суммарное содержание катионов во внекаркасных позициях Na + Ca + Mg (рис. 6е). Таким образом, наблюдается закономерное изменение соотношения катионов в тетраэдрической и внекаркасных позициях.

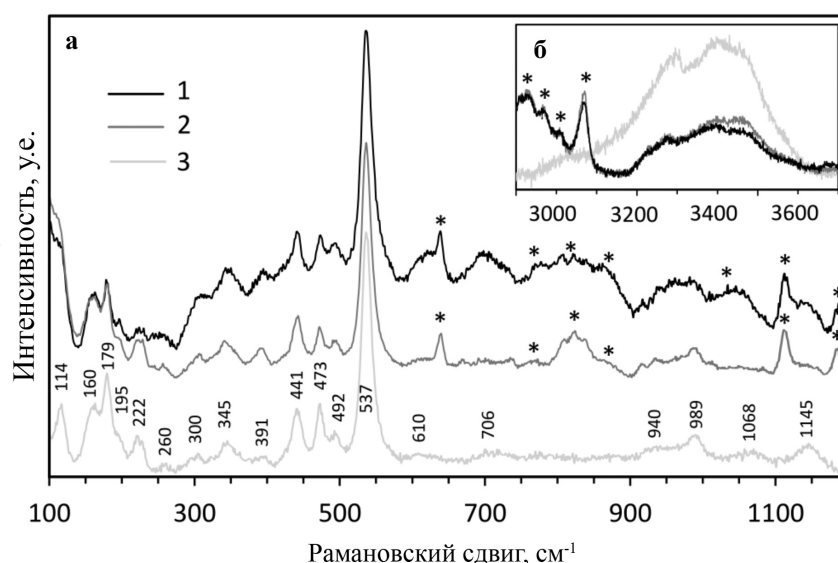


Рис. 7. Рамановские спектры томсонита-Са (1), Mg-содержащего томсонита-Са (2) в центральной части гидротермального прожилка и томсонита-Са (3) из соседнего гидротермального прожилка в диапазоне 100–1200 см⁻¹ (а) и в водной области 2900–3700 см⁻¹ (б).

Звездочки – линии эпоксидной смолы.

Fig. 7. Raman spectra of thomsonite-Ca (1), Mg-rich thomsonite-Ca (2) in the center of a hydrothermal vein and thomsonite-Ca (3) from adjacent hydrothermal vein in a range of 100–1200 cm⁻¹ (a) and in a water range of 2900–3700 cm⁻¹ (б).

Asterisks – Raman bands of epoxy resin.

Точный состав конечного члена данного изоморфного ряда на данный момент остается неизвестным. Наиболее магниальный томсонит-Са, установленный нами, имеет эмпирическую формулу $\text{Na}_{0.37}\text{Mg}_{1.35}\text{Ca}_{1.59}\text{Si}_{5.18}\text{Al}_{4.35}\text{O}_{20} \times 6(?)\text{H}_2\text{O}$. Однако нельзя исключить существование и более магниального цеолита в этом изоморфном ряду.

Другой вопрос, насколько похожа структура магниального члена изоморфного ряда на структуру томсонита-Са? Как отмечалось выше, установлены изменения катионных отношений при вхождении Mg в кристаллическую решетку томсонита-Са (рис. 6). Однако близкое положение основных линий рамановского спектра томсонита-Са и Mg-содержащего томсонита-Са указывает на их близкие структуры. Вероятно, это связано с тем, что катионы Na⁺ и Ca²⁺, которые замещаются Mg²⁺, расположены в каналах за пределами каркаса кремнекислородных тетраэдров.

Если предположить, что присутствие Mg связано с тонкой механической примесью Mg-содержащих слоистых силикатов, то для появления примеси MgO 6 мас. % потребовалось бы присутствие 20–30 мас. % клинохлора, прайсверкита, серпентина или талька, что не могло бы не отразиться на рамановском спектре. При этом данные

механические включения должны были бы быть настолько ультратонкодисперсными и равномерно распределенными, чтобы не быть заметными при изучении на сканирующем электронном микроскопе. Отсутствие наложенных линий клинохлора или других Mg-содержащих минералов в рамановском спектре Mg-содержащего томсонита-Са исключает возможность возникновения примеси Mg в томсоните-Са за счет тонких механических включений других минералов. Появление механической примеси серпентина или талька привело бы к резкому понижению содержания Al в анализах и уменьшению Al/Si отношения, что в нашем случае не наблюдается. Механическая примесь прайсверкита привела бы к повышению отношения Na/Ca, которое в Mg-содержащем томсоните-Са, наоборот, понижено и составляет 0.2–0.4 (вместо 0.5 в томсоните-Са). Механическая примесь клинохлора или других магниальных слоистых алюмосиликатов, не содержащих Ca, Na, или K, привела бы к сохранению соотношения Na/Ca, однако в Mg-содержащем томсоните-Са по мере увеличения примеси MgO наблюдается понижение Na/Ca отношения, что свидетельствует скорее в пользу неравномерного изоморфного замещения данных катионов. То есть фактически мы не имеем минералов,

механическая примесь которых могла бы вызвать наблюдаемые нами изменения катионных соотношений в томсоните-Са, появление которых было бы возможно при гидротермальных процессах в гипербазитах. И, как отмечалось выше, совпадение рамановских спектров в разных точках означает, что примесь Mg в томсоните-Са нельзя объяснить смесью минералов.

Одним из факторов, способным скомпенсировать гетеровалентный изоморфизм в каналах структуры томсонита могло бы быть появление (ОН)⁻ групп. Однако съемка рамановских спектров в области 2900–3700 см⁻¹ не выявила сколько-либо значительных отличий в спектрах томсонита-Са и Mg-содержащего томсонита-Са (рис. 76). Поэтому наличие гидроксильных групп в структуре Mg-содержащего томсонита-Са пока остается не подтвержденным.

Таким образом, нами установлен непрерывный изоморфизм между томсонитом-Са и неизвестным ранее магнезиальным аналогом томсонита-Са в диапазоне 0.0–1.5 Mg ф.е. Химическая формула этого конечного члена изоморфного ряда остается дискуссионной. Идентичные рамановские спектры томсонита-Са и Mg-содержащего томсонита-Са указывают на их высокое структурное сходство.

Авторы выражают благодарность начальнику полевого отряда к.г.-м.н. Н.В. Вахрушевой (ИГГ УрО РАН). Авторы глубоко признательны к.г.-м.н. Д.А. Ханину (ИЭМ РАН) и академику РАН С.Л. Вотякову (ИГГ УрО РАН) за обсуждение результатов исследования.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта 18-05-70016 и при финансовой поддержке государственной бюджетной темы ИГГ УрО РАН, номер государственной регистрации АААА-А18-118053090045-8.

Литература

Вахрушева Н.В. (1996) Метаморфизм хромитоносных гипербазитов Полярного Урала. Автореферат дисс. на соискание уч. степени канд. геол.-мин. наук. Екатеринбург, УГГГА, 24 с.

Пеков И.В., Ловская Е.В., Турчкова А.Г., Чуканов Н.В., Задов А.Е., Расцветаева Р.К., Кононкова Н.Н. (2001) Томсонит-Sr (Sr,Ca)₂Na[Al₃Si₅O₂₀] · 6–7H₂O – новый цеолит из Хибинского массива (Кольский полуостров) и изоморфная серия томсонит-Са – томсонит-Sr. *Записки РМО*, **130**(4), 46–55.

Gatta G.D., Kahlenberg V., Kaind R., Rotiroti N., Cappelletti P., de'Gennaro M. (2010) Crystal structure and low-temperature behavior of «disordered» thomsonite. *American Mineralogist*, **95**, 495–502.

Gurbanova O.A., Rastsvetaeva R.K., Pekov I.V., Turchkova A.G. (2001) Crystal structure of the Sr-rich thomsonite. *Doklady Earth Sciences*, **376**, 101–104.

Keusen H.R., Peters T. (1980) Preiswerkite, an Al-rich trioctahedral sodium mica from the Geisspfad ultramafic complex (Penninic Alps). *American Mineralogist*, **65**, 1134–1137.

Oberti R., Ungaretti L., Tlili A., Smith D.C., Robert J.-L. (1993) The crystal structure of Preiswerkite. *American Mineralogist*, **78**, 1290–1298.

Ross M., Flohr M.J.K., Ross D.R. (1992) Crystalline solution series and order-disorder within the natrolite mineral group. *American Mineralogist*, **77**, 685–703.

Savelieva G.N., Batanova V.G., Berezhnaya N.A., Presnyakov S.L., Sobolev A.V., Skublov S.G., Belousov I.A. (2013) Polychronous formation of mantle complexes in ophiolites. *Geotectonics*, **47**, 167–179.

Savelieva G.N., Suslov P.V., Larionov A.N., Berezhnaya N.G. (2006) Age of zircons from chromites in the residual ophiolitic rocks as a reflection of upper mantle magmatic events. *Doklady Earth Sciences*, **411A**, 1401–1406.

Strunz H., Nickel E. (2001) Strunz Mineralogical Tables. Ninth Edition. Chemical-Structural Mineral Classification System. Schweizerbart and Borntraeger sci. publ., 870 p.

Tlili A. (1990) Spectroscopies Raman et infrarouge, et cristallographie des micas naturels et synthétiques dans le système: Li-Na-K-Ca-Mg-Fe-Mn-Al-Ga-Si-Ge-O-H-D. Ph.D. thesis. Paris, Museum National d'Histoire Naturelle, 299 p.

Wise W.S., Tschernich R.W. (1978) Habits, crystal forms and composition of thomsonite-Ca. *Canadian Mineralogist*, **16**, 487–493.

References

Gatta G.D., Kahlenberg V., Kaind R., Rotiroti N., Cappelletti P., de'Gennaro M. (2010) Crystal structure and low-temperature behavior of «disordered» thomsonite. *American Mineralogist*, **95**, 495–502.

Gurbanova O.A., Rastsvetaeva R.K., Pekov I.V., Turchkova A.G. (2001) Crystal structure of the Sr-rich thomsonite. *Doklady Earth Sciences*, **376**, 101–104.

Keusen H.R., Peters T. (1980) Preiswerkite, an Al-rich trioctahedral sodium mica from the Geisspfad ultramafic complex (Penninic Alps). *American Mineralogist*, **65**, 1134–1137.

Oberti R., Ungaretti L., Tlili A., Smith D.C., Robert J.-L. (1993) The crystal structure of Preiswerkite. *American Mineralogist*, **78**, 1290–1298.

- Pekov I.V., Lovskaya E.V., Turchkova A.G., Chukanov N.V., Zadov A.E., Rastsvetaeva R.K., Kononkova N.N.** (2001) [Thomsonite-Sr $(\text{Sr,Ca})_2\text{Na}[\text{Al}_2\text{Si}_5\text{O}_{20}] \times 6-7\text{H}_2\text{O}$, a new zeolite mineral from Khibiny massif (Kola Peninsula) and thomsonite-Ca – thomsonite-Sr an isomorphous series]. *Zapiski RMO [Proceedings of the Russian Mineralogical Society]*, **130**(4), 46–55. (in Russian)
- Ross M., Flohr M.J.K., Ross D.R.** (1992) Crystalline solution series and order-disorder within the natrolite mineral group. *American Mineralogist*, **77**, 685–703.
- Savelieva G.N., Batanova V.G., Berezhnaya N.A., Presnyakov S.L., Sobolev A.V., Skublov S.G., Belousov I.A.** (2013) Polychronous formation of mantle complexes in ophiolites. *Geotectonics*, **47**, 167–179.
- Savelieva G.N., Suslov P.V., Larionov A.N., Berezhnaya N.G.** (2006) Age of zircons from chromites in the residual ophiolitic rocks as a reflection of upper mantle magmatic events. *Doklady Earth Sciences*, **411A**, 1401–1406.
- Strunz H., Nickel E.** (2001) Strunz Mineralogical Tables. Ninth Edition. Chemical-Structural Mineral Classification System. Schweizerbart and Borntraeger sci. publ., 870 p.
- Tlili A.** (1990) Spectroscopies Raman et infrarouge, et cristallographie des micas naturels et synthétiques dans le système: Li-Na-K-Ca-Mg-Fe-Mn-Al-Ga-Si-Ge-O-H-D. Ph.D. thesis. Paris, Museum National d'Histoire Naturelle, 299 p.
- Vakhrusheva N.V.** (1996) [Metamorphism of chromite-bearing ultramafic rocks of the Polar Urals]. Ph.D. thesis. Yekaterinburg, UGGGA, 24 p. (in Russian).
- Wise W.S., Tschernich R.W.** (1978) Habits, crystal forms and composition of thomsonite-Ca. *Canadian Mineralogist*, **16**, 487–493.

Статья поступила в редакцию 28 мая 2020 г.

**ОНТОГЕНИЯ СРОСТКА КРИСТАЛЛОВ ФЛОРЕНСИТА И КСЕНОТИМА,
ОСЛОЖНЕННЫХ ОСЦИЛЛЯЦИОННОЙ ЗОНАЛЬНОСТЬЮ, В ЖИЛАХ
AU-РЗЭ РУДОПРОЯВЛЕНИЯ СВОДОВЫЙ, ПРИПОЛЯРНЫЙ УРАЛ**

С.А. Репина¹, В.А. Муфтахов^{1,2}

¹Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН,
Институт минералогии, г. Миасс, Челябинская обл., 456317 Россия; repina_sa26@mail.ru

²Южно-Уральский государственный университет, филиал в г. Миассе, ул. 8 Июля 10, г. Миасс,
Челябинская обл., 456304 Россия

**ANATOMY OF INTERGROWTH OF FLORENCITE AND XENOTIME CRYSTALS
WITH OSCILLATORY ZONING FROM VEINS OF THE SVODOVY AU-REE OCCURRENCE,
SUBPOLAR URALS**

S.A. Repina¹, V.A. Muftakhov^{1,2}

¹South Urals Research Center of Mineralogy and Geoecology UB RAS, Institute of Mineralogy, Miass,
Chelyabinsk oblast, 456317 Russia; repina_sa26@mail.ru

South Urals State University, Miass Branch,
ul. 8 Iyulya 10, Miass, Chelyabinsk oblast, 456304 Russia

В статье описаны морфология и анатомия парагенного сростка кристаллов минералов РЗЭ – ксенотима и флоренсита – из жил Au-РЗЭ рудопроявления Сводовый на Приполярном Урале. На основании изучения внутреннего строения индивидов и агрегатов (разного вида поверхностей, границ секторов, осцилляционной, трендовой и секториальной зональностей) определена последовательность кристаллизации минералов. Приводятся доказательства направленной кристаллизации фосфатов РЗЭ от тяжелых к легким лантаноидам. Анализируются относительные линейные и объемные скорости роста граней. Обсуждаются механизмы роста кристаллов, образование разного типа зональностей и поверхностей совместного роста разных граней. Исследования проведены на основе разработанных авторами методов изучения минеральных агрегатов и индивидов с осцилляционной зональностью.

Илл. 9. Табл. 2. Библ. 20.

Ключевые слова: анатомия кристаллов, осцилляционная зональность, ксенотим, флоренсит, фракционирование РЗЭ, Приполярный Урал.

The morphology and anatomy of a paragenetic intergrowth of REE minerals (xenotime and florencite) from veins of Svodovy Au-REE occurrence (Subpolar Urals) are described. The sequence of crystallization of minerals is identified using the features of internal structure of individuals and aggregates: surfaces of different types, sector boundaries and oscillatory, trend and sectorial zoning. Evidence for a HREE-to-LREE directive crystallization of REE phosphates is given. The linear and volumetric rates of face growth are analyzed. The mechanisms of crystal growth and formation of zoning and surfaces of joint growth of sectors of different faces are discussed. The crystals are studied using an original method of analysis of mineral aggregates with oscillatory zoning.

Figures 9. Tables 2. References 20.

Key words: anatomy of crystals, oscillatory zoning, xenotime, florencite, REE fractionation, Subpolar Urals.

Введение

Флоренсит и ксенотим, образующие сростки в кварцевых жилах Приполярного Урала, делят между собой семейство РЗЭ (La–Lu, Y) на две группы элементов. Флоренсит концентрирует цериевую группу РЗЭ Ce_g (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu), тогда как ксенотим объединяет в своем составе иттриевую группу Y_g (Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu). Более известны эти группы под названиями легких (ЛРЗЭ) и тяжелых (ТРЗЭ) РЗЭ.

Парагенезис флоренсита и ксенотима из кварцевых жил Приполярного Урала хорошо изучен авторами статьи. Ранее приводились общие сведения по геологии рудных участков, выделены и изучены генерации минералов, описаны РЗЭ фосфаты других проявлений (Репина, Юзеева, 2005). Был открыт новый минеральный вид – флоренсит-(Sm), а в ксенотиме установлены высокие концентрации Gd, неизвестные ранее для этого минерала (Репина и др., 2005; Репина, 2011). Изучение зон осцилляционной (колебательной) зональности с применением методов статистического анализа показало наличие в семействе РЗЭ четырех субгрупп элементов: La_{sg} (La–Pr), Sm_{sg} (Nd–Eu) и Gd_{sg} (Gd–Dy), Yb_{sg} (Y, Ho–Lu). Вместе с другими элементами из состава минералов субгруппы РЗЭ образуют в минералах изоморфные комплексы: по два в каждом из них. Наличие субгрупп лантаноидов непосредственно в составах РЗЭ минералов подтвердило существование тетрадного эффекта в семействе РЗЭ (Репина и др., 2014). Ранее тетрад-эффект был установлен по нарушению спектров РЗЭ в морской воде и связанных с ней осадках, в породах – гранитоидах, пегматитах и гидротермалитах (Reppard et al., 1969; Гусев, Гусев, 2011).

Несмотря на детальное изучение фосфатов РЗЭ, многие вопросы их генезиса остались нерешенными. Минеральная ассоциация вместе с кварцем изначально была определена как парагенная. Вопросы о последовательности выделения минералов не рассматривались, а сами кристаллы изучались раздельно. Осцилляционная зональность изучалась только в наиболее представительных зонах, а не в объеме индивидов. Анализ ксенотима проводился в поперечных срезах, менее информативных по сравнению с продольными сечениями. Не обращалось внимание на необычные образования (включения) в ксенотиме из-за невозможности объяснить их природу. Неизученными остались зоны роста граней призмы. Ранее нами было высказано

предположение, что фосфаты РЗЭ кристаллизовались направленно от ТРЗЭ к ЛРЗЭ. Накопленные недоработки стали поводом для возобновления исследований. Рецензент одной из предыдущих работ чл.-корр. РАН И.В. Пеков также рекомендовал изучить два концентратора РЗЭ в одном сростке.

Вновь подготовленный препарат оказался сложным для изучения и поставил ряд вопросов, касающихся структуры агрегата, кристаллов и их взаимоотношений. В поисках ответов авторы обращались к фундаментальным минералогическим работам Д.П. Григорьева и А.Г. Жабина (1975), к материалам в области теории роста кристаллов В.А. Попова (2011), В.Л. Таусона (2005), А.Г. Штукенберга (2009). Помощь в исследованиях оказали минералого-геохимические работы и других исследователей (Shore, Fowler, 1996; Плотинская и др., 2005; Georgieva, Velinova, 2014; Nazari-Dehkordi, Spandler, 2019).

По результатам вновь проведенных исследований получен большой объем информации, который был разделен на две части. В настоящей статье приводятся результаты онтогенических исследований – элементы анатомии агрегата и индивидов: все то, что должно предшествовать проведению локальных микронзондовых исследований. Сросток РЗЭ минералов можно отнести к разряду редких природных систем, где можно почти «в чистом виде» оценить роль не геохимического, а именно кристаллохимического фактора в процессах фракционирования РЗЭ.

Методы исследований

Плоскополированный препарат для исследований был подготовлен из образца молочно-белого кварца с включением сростка минералов РЗЭ. Сросток представлен кристаллом ксенотима и несколькими индивидами флоренсита. Образец предполагалось рассечь через осевую плоскость ксенотима, но срез отклонился и вскрыл призматический кристалл под углом к плоскости симметрии. В итоге головка ксенотима была срезана, а основание не вскрыто. Для кристаллов флоренсита срез оказался случайным.

Размер сростка минералов РЗЭ в сечении составляет 9×8 мм. Все слагающие его индивиды имеют сложное зональное строение, которое из-за разных суммарных атомных масс минералов при одних и тех же условиях съемки в обратно-рассеянных электронах (BSE) проявляется по-разному.

При одновременной съемке двух разных минералов контрастность и яркость изображения корректировались по каждому индивиду в отдельности. Оптимальный размер снимаемого кадра составил 3.1×2.5 мм. Общая картина сростка получена путем монтажа 23 полнокадровых BSE фото. Если в рамках кадра оказывались оба минерала, то каждый из них снимался по отдельности. Затем фрагменты снимков корректировались и склеивались.

Микронзондовые исследования проводились В.А. Муфтаховым в Минералогическом музее РАН имени А.Е. Ферсмана (г. Москва) на рентгеновском микроанализаторе Camebax-microBeam 733 с энергодисперсионным спектрометром Inca-200 при ускоряющем напряжении 20 кВ, токе зонда 10 нА и диаметре пучка электронов 2 мкм. В качестве эталонов использовались синтетические соединения состава MF_3 , где М – элементы от Pr до Lu; а также Ce_2O_3 , LaB_6 , SrF_2 , $InAs$; металлы Y, Sc; минералы – волластонит (Ca), пирит (S), корунд (Al), кварц (Si).

Условия нахождения

Фосфаты РЗЭ найдены в хрусталеносных жилах рудопроявления Au-РЗЭ Сводовый на хребте Малдынырд Приполярного Урала (рис. 1). Минерализованный участок приурочен к своду Малдинской антиклинали и находится в зоне межформационного несогласия, разделяющего метаморфизованные вулканы верхнего рифея и базальные конгломераты нижнего ордовика. В зоне контакта риолиты и мелкообломочные кварцевые конгломераты рассланцованы и превращены в высокоглиноземистые метасоматиты, представляющие собой гематит-хлоритоид-диаспор-кварц-пиррофиллит-серицитовые сланцы с повышенной концентрацией РЗЭ.

В крупногалечных конгломератах выше по разрезу находятся многочисленные потенциально хрусталеносные кварцевые жилы. Большинство жил, находясь в зоне пологозалегающего контакта, полностью разрушены и представляют элювиальные глыбовые развалы. В молочно-белом кварце одного из развалов были найдены включения фосфатов РЗЭ – флоренсита и ксенотима, представленных двумя генерациями. Первая генерация включений кристаллизовалась одновременно с молочно-белым кварцем при формировании жильных тел. Включения флоренсита и ксенотима встречаются в молочно-белом кварце в виде одиночных кристаллов, мономинеральных агрегатов или совместных сростков. Вторая генерация находится

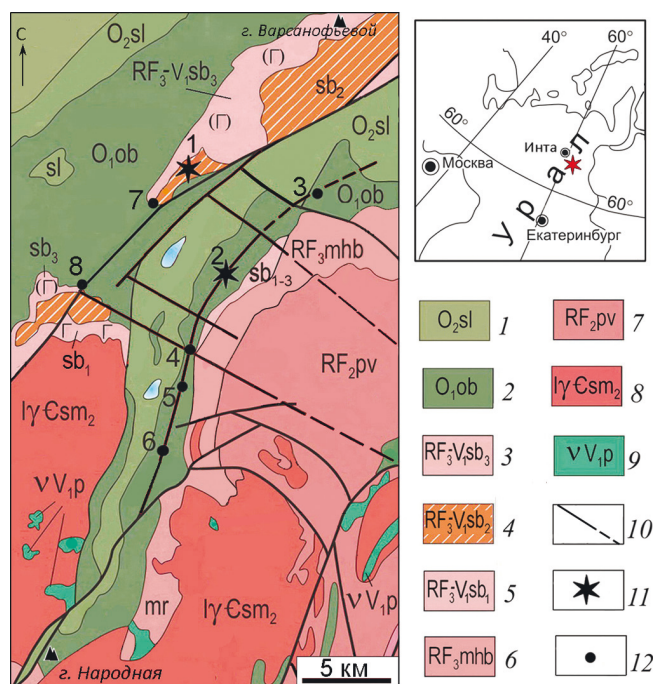


Рис. 1. Геологическая схема Приполярного Урала, по (Государственная..., 2002) с дополнениями.

1–9 – свиты и породы: 1 – салецкая (алевролиты, сланцы); 2 – обеизская (конгломераты, кварциты); 3–5 – саблгорская: 3 – базальты, туфосланцы; 4 – кварцевые порфиры; 5 – базальтовые порфиры; 6 – мороинская (филлиты, мраморы) и хобеинская (сланцы, кварциты); 7 – пуйвинская (туфосланцы, кварциты, мраморизованные доломиты); 8, 9 – комплексы: 8 – сальнерско-маньхамбовский (лейкограниты), 9 – парнукский (диориты, габбро); 10 – разломы; 11 – месторождения: 1 – Чудное Au-Pd-REE, 2 – Желанное жильного кварца и горного хрусталя; 12 – проявления фосфатов и алюмосульфат-фосфатов РЗЭ: 3 – гора Чёрная, 4 – гора Старик, 5 – Лазулитовое, 6 – Зона 25, 7 – Озерное; 8 – Сводовое.

Fig. 1. Geological scheme of the Subpolar Urals, modified after (State..., 2002).

1–9 – Formations: 1 – Saledy (siltstone, shale); 2 – Obeiz (conglomerate, sandstone, quartzite); 3–5 – Mount Sablya: 3 – basalt, tuffaceous shale; 4 – quartz porphyry; 5 – porphyritic basalt; 6 – Moroya (phyllite, marble) and Khobeya (schist, quartzite); 7 – Puyva (tuffaceous shale, quartzite, dolomite); 8, 9 – complexes: 8 – Salner-Man'khamba (leucogranite), 9 – Parnuk (diiorite, gabbro); 10 – faults; 11 – deposits: 1 – Chudnoe Au-Pd-REE, 2 – Zhelannoe of vein quartz and rock crystal; 12 – occurrences of REE phosphates and rock crystal: 3 – Mt. Chernaya, 4 – Mt. Starik, 5 – Lazulitovoe, 6 – Zone 25, 7 – Ozernoe, 8 – Svodovoe.

в небольших полостях совместно с кристаллами горного хрусталя. По ряду признаков минеральное выполнение хрусталеносных гнезд образовалось в

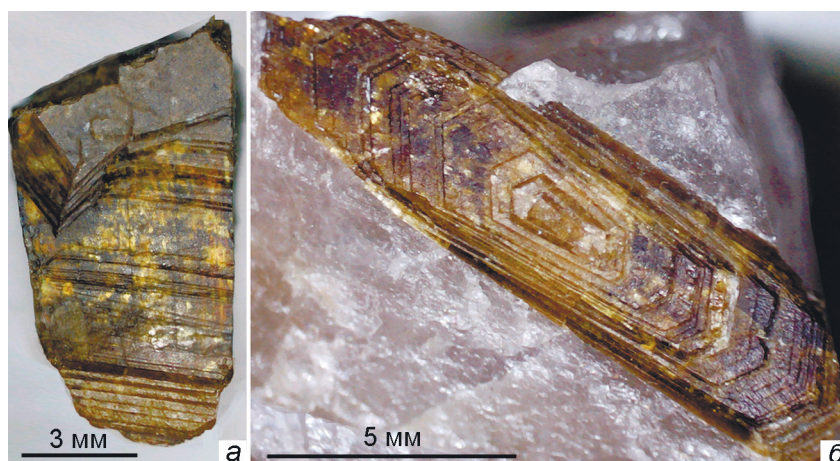


Рис. 2. Индукционные ступени в основании и на гранях призмы ксенотима, образованные при совместном росте с кварцем (а, б).

Штриховка на гранях призмы образована зонами роста, не достигшими основания кристалла (а).

Fig. 2. Compromise growth surfaces at the basement and on prism faces of xenotime crystal formed as a result of cocrystallization with quartz (a, б).

Hatching on the prism edges is formed by growth zones, which did not reached the crystal basement (a).

результате переотложения вещества жил (Репина, 2011). В данной работе рассматривается сросток минералов ранней генерации.

Морфология кристаллов

Кристаллы ксенотима, освобожденные от кварца, в основании имеют усеченную многоступенчатую пирамиду, на конце – одну- или двухвершинную головку (рис. 2а, б). Габитус кристаллов длиннопризматический, в огранении участвуют тетрагональная призма $\{110\}$, тетрагональная дипирамида $\{111\}$, иногда пинакоид $\{001\}$. Кристаллы расщеплены и состоят из двух-трех слабо разориентированных субиндивидов. Нередко их плоские грани осложнены блочной скульптурой. Ксенотим имеет коричневую окраску. В сечении призм наблюдается зональность, обусловленная периодичным появлением желтых полос. Индукционные поверхности в основании кристаллов ксенотима свидетельствуют об их росте совместно с кварцем, плоские грани – о наращивании объема в полостях.

Флоренсит встречается в виде одиночных кристаллов или агрегатных сростков светло-розового цвета (рис. 3). Участки собственных граней у кристаллов флоренсита редки. Ранее выполненные измерения простых форм показали развитие у флоренсита граней ромбоэдров $\{01\bar{1}1\}$, $\{10\bar{1}2\}$, реже пинакоида $\{0001\}$. Кристаллы обычно сложены двумя ромбоэдрами и нередко образуют двойники

срастания и прорастания. В сечениях и на индукционных поверхностях индивидов наблюдается зональность в виде повторяющихся желтовато-белых полос на основном розовом фоне. Сначала кристаллы флоренсита отлагались в полостях и были покрыты плоскими гранями. При зарастании полостей кварцем, флоренсит и кварц росли совместно, образуя концентрические поверхности совместного роста.

Строение сростка ксенотима и флоренсита

Изученный сросток состоит из пяти индивидов (рис. 4). Элементом симметрии сростка служит длиннопризматический кристалл ксенотима, который снизу и по бокам окружен четырьмя кристаллами флоренсита. В левой части препарата сохранился фрагмент молочно-белого кварца. Внутреннее строение кристаллов хорошо проявляется благодаря наличию у них осцилляционной (ритмичной) зональности.

Ксенотим. Конусовидная форма сечения ксенотима в основании является результатом диагонального среза кристалла. Если бы сечение было параллельным относительно осевой плоскости, то торцы правой и левой грани призмы были бы параллельными. Ксенотим состоит из нескольких субиндивидов: два из них имеют собственные головки, третий был поглощен ими в начале роста. В кристалле вскрыто несколько секторов дипира-

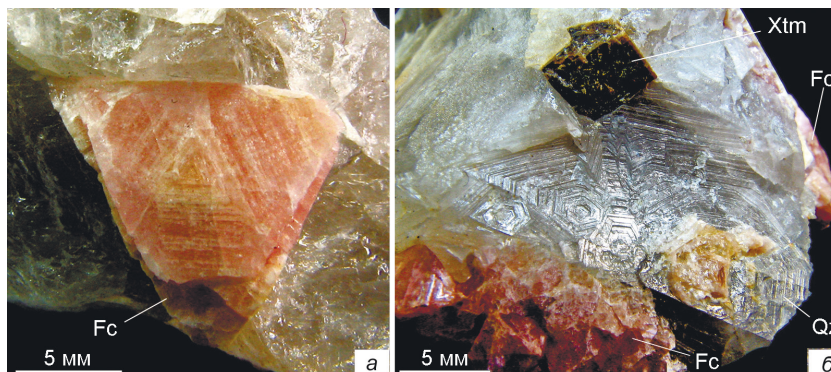


Рис. 3. Кристалл (а) и агрегаты (б) флоренсита (Fc), и кристалл ксенотима (Xtm) (б) в жильном кварце.

Концентрическая ступенчатая поверхность образована синхронным срастанием кварца с индивидами флоренсита.

Fig. 3. Crystal (a) and aggregates (б) of florencite (Fc) and xenotime (Xtm) crystal (б) in vein quartz.

Concentric compromise growth surface is a result of cocrystallization of quartz and florencite.

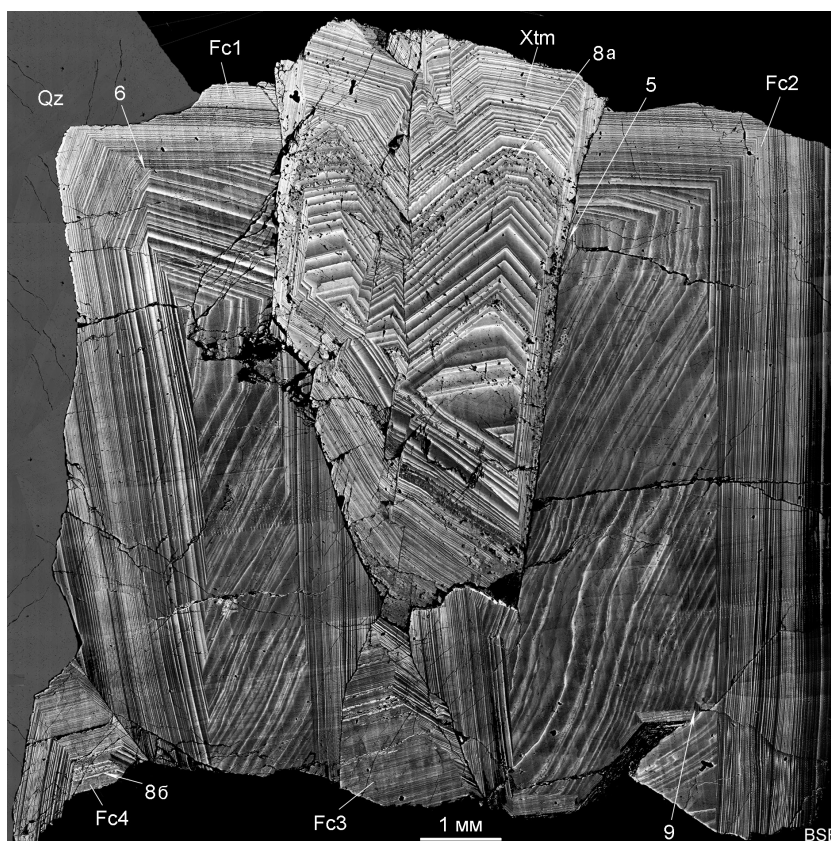


Рис. 4. Сросток минералов РЗЭ в жильном кварце (Qz): в центре кристалл ксенотима, окруженный четырьмя кристаллами флоренсита.

Стрелками показаны увеличенные фрагменты изображений. Плоскополированный препарат, монтаж из 46 BSE фото.

Fig. 4. Aggregate of REE minerals in vein quartz (Qz): xenotime crystal in the center surrounded by four florencite crystals.

Arrows indicate enlarged fragments of the images. Flat-polished sample; a collage of 46 BSE images.

миды и призмы: за осевой плоскостью, в пределах плоскости симметрии и спереди от нее. Треугольные, трапециевидные и другие концентрические фигуры в центральной части кристалла – это участки сочленения зон роста секторов передней и двух

боковых граней дипирамиды. Корневой участок ксенотима перекрывают индивиды флоренсита. Под их тонким слоем в просвечивающей оптике видно начало роста граней призмы на кварце.

Флоренсит. Определить индексы простых форм кристаллов флоренсита было невозможно, поэтому граням и секторам были даны условные обозначения. По морфологии и наклону осей выделяется два типа кристаллов флоренсита. Индивиды из первой пары (*Fc1*, *Fc2*) сложены двумя ромбоэдрами – $\langle a \rangle$ и $\langle b \rangle$. Третья форма $\langle c \rangle$ присутствует в виде крошечного сектора в глубине первого индивида.

Флоренсит *Fc1* представляет собой двойник прорастания. В центре кристалла справа от вертикально вытянутого треугольника сектор принадлежит граням ромбоэдра $\langle a \rangle$, слева – $\langle b \rangle$. Принадлежность граней разным формам устанавливается по ступенчатой границе между секторами и нестыковке слоев на контакте. Ромбоэдр $\langle a \rangle$ практически вырождается к поверхности кристалла и остается в виде небольшой грани. Ромбоэдр $\langle b \rangle$, прорастая сквозь первую форму, становится доминирующим. Между двумя формами отмечается микроскопический ромбоэдр $\langle c \rangle$, который не виден на общем изображении. Индивид *Fc1* ограничен поверхностями: отпечатковой – на контакте с ксенотимом и индукционной – с кварцем и другими индивидами флоренсита.

Флоренсит *Fc2* сложен двумя ромбоэдрами: внутренним $\langle a \rangle$ и внешним $\langle b \rangle$, поглотившим первый из них. Справа он имеет грань свободного роста, слева – отпечатковую поверхность на контакте с призмой ксенотима.

Кристаллы флоренсита второй пары (*Fc3*, *Fc4*) сохранились в виде небольших фрагментов в основании сростка. Векторы роста кристаллов наклонены по нормали к оси ксенотима, ориентированного в момент роста в сторону свободного пространства. Неблагоприятная ориентировка индивидов второй пары предопределила их небольшие размеры. Один из двух ромбоэдров индивидов *Fc3* и *Fc4* определяется как ромбоэдр $\langle b \rangle$, т.к. он имеет двойниковые плоскости срастания с одноименными формами индивидов *Fc1* и *Fc4*. Вторая форма по химическому составу соответствует ромбоэдру $\langle a \rangle$. Флоренсит *Fc3* имеет индукционные поверхности совместного роста с первыми двумя индивидами и отпечатковую грань с ксенотимом. От шестиугольного сечения зерна *Fc4* сохранилась только половина. Его грани образуют синхронные срастания с кварцем и другими индивидами флоренсита. Подобный тип кристаллов подробно охарактеризован в предыдущих работах (Репина, 2011; Репина и др., 2014).

Формирование кварцевой жилы сопровождалось ее многократным раскрытием по системам внутренних трещин и поступлением новых порций растворов. Первым на кварцевом основании отлагался ксенотим, вслед за ним после небольшого перерыва – флоренсит. В конце кристаллизации флоренсит рос совместно с кварцем. Медленнорастущие агрегаты кварца дали возможность ксенотиму и отчасти флоренситу приобрести собственные грани. Отсутствие в сростке поверхностей совместного роста между ксенотимом и флоренситом свидетельствуют о поочередном отложении минералов.

Химический состав минералов

Введение в данной работе понятия субгрупп РЗЭ – La_{sg} (La, Ce, Pr), Sm_{sg} (Nd, Sm, Eu) и Gd_{sg} (Gd, Tb, Dy), Yb_{sg} (Y, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) – вызвано необходимостью их анализа отдельно от общего состава минералов. Субгруппы РЗЭ вместе с другими элементами из состава минералов образуют изоморфные комплексы: во флоренсите La_{k} и Sm_{k} , в ксенотиме – Gd_{k} и Yb_{k} (Репина и др., 2014). Содержание почти всех элементов в составе минералов широко варьируют, при этом большая изменчивость свойственна четным лантаноидам и Y и, в какой-то мере, элементам из анионной части. Широкая изменчивость концентраций РЗЭ является причиной образования большого количества минеральных видов.

Группа флоренсита объединяет четыре минеральных вида: флоренсит-(La), флоренсит-(Ce), флоренсит-(Nd) и флоренсит-(Sm). Три последних из них присутствуют в виде слоев в зонах роста изученных кристаллов. Группа арсенофлоренсита, в анионной позиции которого доминирует As, состоит из трех минеральных видов: арсенофлоренсит-(La), арсенофлоренсит-(Ce) и арсенофлоренсит-(Nd). Все три арсената РЗЭ встречаются в глиноземистых метасоматитах Малдинского Au-Pd-РЗЭ рудного поля. Именно здесь впервые был найден арсенофлоренсит-(La) (Моралёв и др., 2005; Mills et al., 2010).

В группе ксенотима известно два минеральных вида: ксенотим-(Y) и ксенотим-(Yb). Первый из них распространен широко, второй является редким минералом – он был обнаружен в гранитных пегматитах Канады и Кольского полуострова (Buck et al., 1999). Кристаллы ксенотима на изученном нами проявлении представлены ксенотимом-(Y) с высокими содержаниями Gd.

Ксенотим представляет собой твердый раствор ряда ксенотим $Y_g PO_4$ – черновит $Y_g AsO_4$ с изовалентным изоморфизмом $P^{5+}-As^{5+}$. При максимальных содержаниях Gd анионная позиция практически полностью заполнена P. С увеличением содержания Y растет содержание As и незначительно увеличивается количество Si.

Состав ксенотима определяют две группы изоморфных комплексов, каждый из которых можно рассматривать как совокупность нескольких минералов. Название комплексы получили по одному из основных элементов субгрупп: $Gd_k - (Gd, Sm, Eu, Tb, Dy)(P, Si)O_4$; $Yb_k - (Y, Nd, Ho, Er, Yb, Lu, Sc, U)(P, As, Si)O_4$. Комплексы связаны обратно пропорциональной зависимостью: в нижних слоях зон роста граней – $Yb_k > Gd_k$, в верхних – $Gd_k > Yb_k$ (табл. 1, ан. 1–6). При любых концентрациях комплексов Y по формульным коэффициентам всегда доминирует над Gd.

Смена состава РЗЭ в ростовых зонах происходит в соответствии с увеличением их размеров (эффективные радиусы в координации 8, Å): Nd^{3+} 1.11, Sm^{3+} 1.08, Gd^{3+} 1.05, Dy^{3+} 1.04, Ho^{3+} 1.02, Y^{3+} 1.02, Er^{3+} 1.00, Yb^{3+} 0.99, Lu^{3+} 0.98 (Урусов, 2010). Размеры ионных радиусов химических элементов, коррелирующих с Y и Gd, отличаются от радиусов последних на 0.03–0.04 Å. Разница в размерах ионов Y и других ТРЗЭ в нижних слоях ростовых зон компенсируется вхождением в решетку иона As (0.33 Å), более крупного по сравнению с P (0.17 Å). Таким образом, в существенно Y слое общий баланс размеров ионов формульных позиций A и B примерно соответствует соседним слоям, обогащенным Gd.

Все вышесказанное правомерно для ритмично-слоистых зон. Слоистость ряда зон в центральном поясе кристаллов ксенотима нарушена включениями. Сами включения образованы преимущественно смесями Yb_k и по составу идентичны кристаллу-хозяину из основания зон (табл. 1, ан. 5, 7–9). Слои, вмещающие включения, обогащены элементами Gd_{sg} и Sm_2O_3 до 4–5 мас. % (табл. 1, ан. 6). Кристаллические решетки в матрице и во включениях, по всей вероятности, имеют различные параметры, т.к. размеры ионных радиусов Sm^{3+} и Gd^{3+} отличаются от радиусов Y^{3+} и других элементов Yb_{sg} на 0.03–0.06 Å и более. Трансляция ячеек на границах минеральных фаз должна сопровождаться накоплением дислокаций и уменьшать степень устойчивости структуры.

Флоренсит – тригональный минерал с общей формулой $AB_3(XO_4)_2(OH)_6$. Кристаллохимическая позиция A заселена Ce, Nd, Sm, Pr, Eu, Gd, Sr, Ca; B – Al, Fe; X – P, As, S. Изученные кристаллы представляют твердые растворы ряда флоренсит $Ce_g Al_3(PO_4)_2(OH)_6$ – арсенофлоренсит $Ce_g Al_3(AsO_4)_2(OH)_6$ – сванбергит $SrAl_3(PO_4)(SO_4)(OH)_6$ с изовалентным изоморфизмом $P^{5+}-As^{5+}$ и гетеровалентным изоморфизмом $Ce^{3+}-Sr^{2+} + P^{5+}-S^{6+}$.

Состав флоренсита образуют две группы изоморфных комплексов, названных по одному из элементов субгрупп: $La_k - (La, Ce, Pr) Al_3(P, As, Si)_2 O_8(OH)_6$; $Sm_k - (Nd, Sm, Eu, Gd, Sr, Ca) Al_3(P, S, Si)_2 O_8(OH)_6$. Составы комплексов связаны обратно пропорциональной зависимостью: в основании зон доминируют содержания La_k , у верхних границ – Sm_k (табл. 2, ан. 1–6). Концентрации элементов варьируют в широком диапазоне, что отличает зоны друг от друга. Строение и состав зон во многом зависят от сектора, в котором они находятся. В одних секторах зоны могут состоять из одного или двух минеральных видов из серии флоренсита, в других – из двух или трех: флоренсита-(Ce), флоренсита-(Nd) и флоренсита-(Sm).

Изоморфные замещения в зонах осуществляются в соответствии с уменьшением радиусов лантаноидов. В 12-кратной координации катионы имеют размеры (эффективные радиусы, Å): La^{3+} 1.36, Ce^{3+} 1.34, Nd^{3+} 1.27, Sm^{3+} 1.24. Уменьшение радиусов ионов от Ce к Sm на 7 % компенсируется вхождением в состав Sr^{2+} (1.44 Å) и сопровождается заменой P (0.17 Å) в координации 4 на более мелкий ион S (0.12 Å). Мелкий размер катионов в основании ритмов способствует замене P более крупным анионом As (0.32 Å). Таким образом, во всех слоях ритма соблюдается общий баланс размеров ионов кристаллохимических позиций A и X.

Несколько зон подряд в центральном поясе кристаллов содержат включения флоренсита-(Sm), реже флоренсита-(Ce) и флоренсита-(Nd). От слоистой матрицы включения отличаются однородным строением, составом лантаноидов и пониженным содержанием примесей Sr и Ca (табл. 2, ан. 7–11). Вростки однородных образований в окружении ритмичной слоистости приводят к повышению дефектности структуры. Ослаблению кристаллохимической связи способствуют несовпадающие параметры ячеек, возникшие в связи с заменой лантаноидов на Sr в слоистых структурах. В частности, параметры ячейки флоренсита-(Sm) в гексагональном варианте a_0 6.972 Å, c_0 16.182 Å, у сванбергита

Диапазоны химических составов ксенотима в секторах дипирамиды и призмы, мас. %

Таблица 1

Table 1

Ranges of chemical composition of xenotime in dipiramid and prism sectors, wt. %

Сектор № п/п	Призма		Дипирамида		Зона дипирамиды с включениями				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Nd ₂ O ₃	0.33	0.07	0.25	0.04	0.74	0.19	0.00	0.21	0.00
Sm ₂ O ₃	3.36	4.58	2.15	4.36	2.81	4.32	0.97	3.06	1.12
Eu ₂ O ₃	0.02	0.01	0.43	0.45	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00
Gd ₂ O ₃	10.52	20.47	5.99	23.03	6.78	20.56	13.59	9.36	9.26
Tb ₂ O ₃	1.72	2.71	0.45	2.02	0.52	1.29	1.57	1.84	1.96
Dy ₂ O ₃	8.76	9.82	7.04	8.71	7.32	7.77	8.36	8.01	8.53
Ho ₂ O ₃	0.42	0.73	0.17	1.18	1.35	0.30	0.95	1.05	1.21
Er ₂ O ₃	2.54	1.08	2.97	1.62	3.10	1.70	2.54	2.19	2.34
Yb ₂ O ₃	2.03	0.79	3.05	1.07	2.28	1.43	1.26	1.61	1.44
Lu ₂ O ₃	0.21	0.77	0.18	0.00	0.02	0.42	0.41	0.15	0.00
Y ₂ O ₃	34.53	25.18	41.48	24.28	39.80	28.06	35.25	36.95	39.00
Sc ₂ O ₃	0.12	0.18	0.00	0.18	0.15	0.18	0.23	0.04	0.16
UO ₂	0.11	0.45	0.23	0.19	0.42	0.32	0.00	0.31	0.40
P ₂ O ₅	33.77	31.73	32.90	32.02	33.02	32.98	34.33	33.17	33.70
As ₂ O ₅	0.01	0.00	2.08	0.00	0.90	0.00	0.00	1.20	0.33
SiO ₂	1.54	1.42	0.65	0.83	0.78	0.45	0.54	0.84	0.56
Gd _{sg}	24.38	37.59	16.06	38.58	17.45	33.95	24.49	22.27	20.87
Yb _{sg}	40.07	28.64	48.10	28.20	46.71	32.10	40.41	41.99	44.15
Формульные коэффициенты, расчет на 4 атома кислорода									
Nd ⁺³	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
Sm ⁺³	0.04	0.06	0.03	0.05	0.03	0.05	0.01	0.04	0.01
Eu ⁺³	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Gd ⁺³	0.12	0.25	0.07	0.28	0.08	0.24	0.15	0.11	0.10
Tb ⁺³	0.02	0.03	0.01	0.02	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02
Dy ⁺³	0.10	0.11	0.08	0.10	0.08	0.09	0.09	0.09	0.09
Ho ⁺³	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01
Er ⁺³	0.03	0.01	0.03	0.02	0.03	0.02	0.03	0.02	0.03
Yb ⁺³	0.02	0.01	0.03	0.01	0.02	0.02	0.01	0.02	0.02
Lu ⁺³	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Sc ⁺³	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00
Y ⁺³	0.63	0.48	0.75	0.47	0.72	0.53	0.64	0.67	0.71
U ⁺⁴	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
P ⁺⁵	0.98	0.97	0.95	0.98	0.96	1.00	1.00	0.96	0.98
As ⁺⁵	0.00	0.00	0.04	0.00	0.02	0.00	0.00	0.02	0.01
Si ⁺⁴	0.05	0.05	0.02	0.03	0.03	0.02	0.02	0.03	0.02
Катионы	2.00	2.00	2.01	1.99	2.01	2.00	2.00	2.00	2.01

Примечание. Gd_{sg} – (Nd – Dy)₂O₃; Yb_{sg} – (Ho – Y)₂O₃. Положение точек анализов в зонах: 1, 3, 5 – в основании; 2, 4, 6 – у верхней границы; 7–9 – во включениях. Суммы анализов приведены к 100 мас. %.

Note. Gd_{sg} – (Nd – Dy)₂O₃; Yb_{sg} – (Ho – Y)₂O₃. Position of points in zones: 1, 3, 5 – in the basement; 2, 4, 6 – near the upper boundary; 7–9 – in inclusions. The analytical sums are recalculated to 100 wt. %.

a₀ 6.99 Å, c₀ 16.75 Å (Репина и др., 2014). Разница размеров ячейки флоренсита-(Sm) во вростках и сванбергита в слоистой матрице составляет 3–6 %. Несовпадение параметров, особенно по оси c₀, при трансляции ячеек должно сопровождаться нако-

плением дислокаций вдоль границ этих минеральных фаз и, тем самым, уменьшать степень устойчивости структуры.

Таблица 2

Диапазоны химических составов флоренцита в секторах ромбоэдров $\langle a \rangle$, $\langle b \rangle$, $\langle c \rangle$, мас. %

Table 2

Ranges of chemical composition of florencite in sectors of rhombohedra $\langle a \rangle$, $\langle b \rangle$, $\langle c \rangle$, wt. %

Сектор	В основаниях зон			У верхних границ зон			Включения				
	$\langle b \rangle$	$\langle a \rangle$	$\langle c \rangle$	$\langle b \rangle$	$\langle a \rangle$	$\langle c \rangle$	$\langle a \rangle$				
№ п/п	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
La ₂ O ₃	9.36	9.24	4.35	2.73	0.33	1.46	7.06	7.82	1.92	0.75	0.31
Ce ₂ O ₃	15.52	15.87	13.94	8.73	1.96	7.24	15.72	14.96	6.18	4.42	2.16
Pr ₂ O ₃	1.08	0.76	1.80	0.50	0.89	1.13	1.51	1.19	1.13	1.27	0.93
Nd ₂ O ₃	2.90	3.77	6.48	7.98	9.39	10.70	5.28	4.62	9.12	10.77	9.53
Sm ₂ O ₃	0.00	0.56	1.12	3.92	11.87	4.53	0.51	0.53	8.98	11.31	13.38
Eu ₂ O ₃	0.22	0.11	0.00	0.02	0.02	0.56	0.52	0.00	0.00	0.00	0.24
Gd ₂ O ₃	0.43	0.46	0.02	0.60	2.19	1.25	0.35	0.04	1.54	1.59	1.81
CaO	0.09	0.09	0.50	1.33	1.22	0.84	0.11	0.11	0.36	0.26	0.51
SrO	1.20	0.95	2.05	2.73	2.93	2.24	1.20	0.92	1.37	1.48	1.63
Al ₂ O ₃	29.05	29.41	29.51	30.60	30.83	29.94	29.68	30.42	30.25	29.06	29.07
P ₂ O ₅	23.76	24.21	25.53	24.96	25.31	26.83	24.17	25.49	26.49	25.92	24.74
S ₂ O ₃	0.84	0.45	1.61	2.70	2.35	1.75	0.87	0.56	1.07	0.70	1.07
As ₂ O ₅	2.93	2.97	0.75	0.12	0.00	0.00	1.64	2.27	0.00	0.19	0.29
SiO ₂	0.72	0.58	0.37	0.76	0.35	0.56	0.48	0.51	0.54	0.51	0.46
Сумма	88.10	89.43	88.03	87.68	89.64	89.03	89.10	89.44	88.95	88.23	86.13
La _{sg}	25.96	25.87	20.09	11.96	3.18	9.83	24.29	23.97	9.23	6.44	3.4
Sm _{sg}	3.55	4.90	7.62	12.52	23.47	17.04	6.66	5.19	19.64	23.67	24.96
ΣCa + Sr	1.29	1.04	2.55	4.06	4.15	3.08	1.31	1.03	1.73	1.74	2.14
Формульные коэффициенты, расчет на 6 катионов											
La ⁺³	0.30	0.29	0.14	0.08	0.01	0.04	0.22	0.24	0.06	0.02	0.01
Ce ⁺³	0.49	0.50	0.43	0.26	0.06	0.22	0.49	0.46	0.19	0.14	0.07
Pr ⁺³	0.03	0.02	0.06	0.02	0.03	0.03	0.05	0.04	0.03	0.04	0.03
Nd ⁺³	0.09	0.12	0.20	0.24	0.28	0.32	0.16	0.14	0.27	0.33	0.30
Sm ⁺³	0.00	0.02	0.03	0.11	0.34	0.13	0.02	0.02	0.26	0.34	0.40
Eu ⁺³	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.02	0.00	0.00	0.00	0.01
Gd ⁺³	0.01	0.01	0.00	0.02	0.06	0.03	0.01	0.00	0.04	0.05	0.05
Ca ⁺²	0.01	0.01	0.05	0.12	0.11	0.07	0.01	0.01	0.03	0.02	0.05
Sr ⁺²	0.06	0.05	0.10	0.13	0.14	0.11	0.06	0.05	0.07	0.07	0.08
Al ⁺³	2.97	2.99	2.95	2.98	2.99	2.93	3.01	3.03	3.00	2.96	3.01
P ⁺⁵	1.75	1.77	1.83	1.74	1.76	1.89	1.76	1.82	1.89	1.90	1.84
S ⁺³	0.08	0.04	0.15	0.24	0.21	0.16	0.08	0.05	0.10	0.06	0.10
As ⁺⁵	0.13	0.13	0.03	0.01	0.00	0.00	0.07	0.10	0.00	0.01	0.01
Si ⁺⁴	0.06	0.05	0.03	0.06	0.03	0.05	0.04	0.04	0.05	0.04	0.04

Примечание. La_{sg} – (La – Pr)₂O₃; Sm_{sg} – (Nd – Gd)₂O₃.Note. La_{sg} – (La – Pr)₂O₃; Sm_{sg} – (Nd – Gd)₂O₃.

Элементы анатомии индивидов и агрегатов

На электронных изображениях минерального агрегата наблюдается много разных линий, границ и обособлений. Одни из них определяются интуитивно, другие требуют кропотливой расшифровки. Кратко охарактеризуем лишь те структурные элементы анатомии индивидов и агрегатов, которые являются источником генетической информации.

Индивид – это любое минеральное тело или кристалл независимо от размеров и наличия в нем правильных граней, отделенное от других естественными поверхностями раздела (гранями кристаллов, поверхностями раздела зерен и т.д.) (Григорьев, Жабин, 1975). Все индивиды сростка минералов РЗЭ частично покрыты собственными гранями или обособлены индукционными или ксеномофными поверхностями. Сохранившийся фрагмент

мент кварца в препарате, возможно, представлен одним индивидом, т.к. какие-либо границы в нем не наблюдаются. Судя по индукционным поверхностям в жильной массе, индивиды кварца имеют размеры более 5 см по оси третьего порядка – тем самым они превышают размер включений РЗЭ минералов в несколько раз.

Субиндивиды являются частью монокристалла. Продольный срез ксенотима позволяет увидеть, как на всем протяжении роста кристалла происходило его всестороннее расщепление. В разные моменты роста ксенотим состоял из трех и более субиндивидов, к концу их осталось только два – другие прекратили свое существование в конкурентной борьбе за пространство. Субиндивиды в кристалле ориентированы параллельно друг другу. Они имеют собственное внутреннее строение, обусловленное ростом образующих их граней. В местах соприкосновения субиндивиды разделены пологоволнистыми индукционными поверхностями, по которым развита система кулисообразных открытых трещин. Зияние трещин увеличивается по направлению роста от 1 мкм внизу до 15 мкм и более вблизи головок. Зоны роста призмы по границе субиндивидов отсутствуют, но они появляются на участках искривления трещин.

Блочная структура проявляется на гранях кристаллов в виде разориентированных участков (блоков), повернутых друг относительно друга на небольшие углы, что может являться результатом расщепления кристаллов. Подобные структуры свойственны кристаллам ксенотима.

Идиоморфная поверхность, или грань свободного роста нередко называется плоской гранью. Грани кристаллов практически всегда осложнены разного вида субструктурами: вициналями, разного вида штриховками, блочностью и другими элементами. Грань свободного роста отмечается у флоренсита Fc2 с правой стороны препарата (рис. 4).

В ксенотиме гранями сводного роста являются грани призмы, покрытые со всех сторон индивидами флоренсита. Грани призмы, освобожденные от сростков, осложнены индукционными ступенями, штриховкой и блочными выступами. Особое внимание привлекла к себе штриховка, имеющая различную ориентировку (рис. 2а). Элементы строения подобной штриховки в сечении можно наблюдать на торцах призмы ксенотима в верхней его части, где происходит резкое увеличение размеров кристалла в поперечнике (рис. 4). Штрихов-

ка представлена пачками зон, которые не достигли основания кристалла и образовали уступы на плоской поверхности призмы. От ребра с дипирамидой длина пачек зон к поверхности кристалла постепенно уменьшается: нижняя пачка имеет длину 2 мм, средняя – 1 мм и верхняя – 0.5 мм. Короткие зоны на конце сначала сужаются, а затем и вовсе выклиниваются.

Завершение кристаллизации ксенотима могло происходить в условиях недостаточной концентрации вещества в ростовой среде. Из-за больших площадей грани призмы значительно уступали в скорости роста граням дипирамиды и не успевали завершить образование своих плоскостей. Короткие зоны и образуемая ими штриховка на гранях призмы могут свидетельствовать о завершении кристаллизации ксенотима.

Ксеноморфная поверхность – поверхность отпечатывания чужой формы. Подобные поверхности присутствуют на контактах флоренсита с ксенотимом, а также в кварце, поглотившем включения. В хрупких кристаллах флоренсита увидеть подобные поверхности не просто, тогда как на фото в обратно-отраженных электронах они хорошо проявлены.

Десятки зон кристаллов флоренсита, утыкаясь в грани ксенотима, не обнаруживают следов взаимодействия с ними и лишь отпечатывают его грани на своей поверхности. Наглядно это проявлено в препарате на правом торце призмы ксенотима, где происходит многократное наложение зон флоренсита Fc2 (рис. 5). Концы этих последовательно образованных зон соприкасаются с одной и той же плоскостью призмы в верхних и нижних ее участках. При совместном росте такие взаимоотношения между минералами невозможны. Подобные контакты двух поверхностей указывают на то, что грань призмы к началу отложения флоренсита уже завершила свое формирование. Флоренсит, наращивая объем, лишь покрывает ранее образованную грань и отпечатывает на своей поверхности грани ксенотима. Ксенотим по периметру оконтурен щелевидной полостью шириной 10–20 мкм, которая также свидетельствует об отсутствии ростовых взаимоотношений между минералами.

Индукционная (компромиссная) поверхность возникает в процессе одновременного роста соприкасающихся минеральных тел, в результате которого на поверхностях обоих индивидов образуются ступени, изгибы, уступы. Ступени могут быть сло-

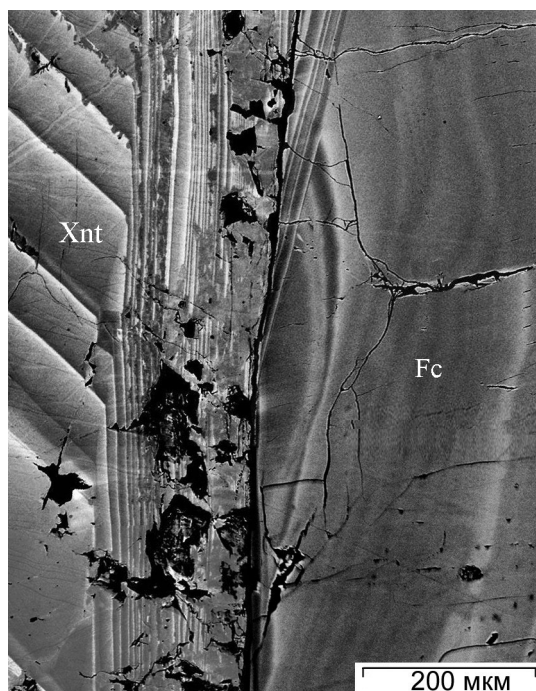


Рис. 5. Нарастание флоренсита Fc2 на призму ксенотима.

В ксенотиме наблюдается граница, разделяющая сектора граней дипирамиды и призмы, включения скелетных кристаллов вдоль верхней границы зон, гидротермальные изменения и каверны по поверхности кристалла.

Fig. 5. Overgrowing florencite Fc2 on prism of xenotime.

Xenotime exhibits a boundary, which divides the sectors of bipyramid and prism faces, as well as skeletal inclusions along the upper boundary of zones, hydrothermal alterations and cavities on the crystal surface.

жены одной зоной роста или пачкой зон. На формирование индукционной поверхности оказывают влияние скорости роста индивидов и их ориентировка в пространстве. Все индивиды и субиндивиды флоренсита и ксенотима в сростке разделены щелевидными промежутками шириной 5–10 мкм. Индукционные поверхности отмечаются у кварца с флоренситом и ксенотимом, а также между индивидами одного минерального вида.

В левой части препарата кристаллы флоренсита Fc1 и Fc4 на контакте с кварцем образуют выпуклые поверхности (границы), которые для кварца являются вогнутыми (рис. 4). Одну индукционную ступень слагают пачки зон флоренсита. Высота ступеней составляет 0.05–0.10 мм. Граница раздела минералов всегда наклонена в сторону включения, что указывает на быстрый рост включения относительно кварца. Каждая новая грань флоренсита сокращала свою площадь вплоть до полного вы-

рождения и поглощения ее кварцем. Относительно быстрый рост флоренсита по сравнению с кварцем привел к образованию концентрических ступеней, повторяющих форму флоренсита, на поверхностях обоих минералов. Таким же образом ксенотим оставил в кварце прямоугольные или шестиугольные ступенчатые углубления, свидетельствующие о быстром росте граней включения относительно граней кварца.

Границы секторов роста граней. Сектора в кристаллах образовались в результате одновременного роста граней разных кристаллографических форм. Собственного термина для обозначения границ (поверхностей) раздела пирамид роста граней на данный момент не существует, а из-за морфологического сходства ряд исследователей считает их аналогами индукционных поверхностей. Пирамиды роста разных граней являются составной частью одного индивида и образуют в большинстве случаев неразделимые сростания, в связи с этим изучение границ сростания секторов возможно только в сечениях кристаллов. Грани разного индекса различаются основным составом, элементами-примесями и адсорбционными свойствами. В кристаллах наблюдаются два типа границ контактирующих граней. В первом случае они пологоволнистые, как в ксенотиме, во втором – ступенчатые, как во флоренсите. Каждый выступ на границе секторов образован одной зоной роста. Форма ступеней определяется соотношением скоростей роста контактирующих граней.

Относительная линейная скорость роста граней является важной характеристикой кристаллов. Она позволяет сравнивать скорости перемещения граней, толщину и состав наращенных слоев, определять ролевые функции граней в процессе образования зон. Способ определения линейных скоростей граней обычно используется в отношении граней разных индивидов. В данной работе он применен к сопряженным граням одного индивида, что дает возможность проанализировать механизмы роста граней.

Относительную линейную скорость (v) роста граней определяют путем сопоставления толщины (c) слоев, зон, образованных в одно время (t) в разных пирамидах нарастания. Линейная скорость – это приращение линейного размера кристалла в единицу времени и рассчитывается исходя из формулы $v = c \times t$. Так как грани одноименных зон росли в одном временном интервале, то временем в формуле можно пренебречь. Относительные ско-

рости роста граней можно измерить только с помощью качественных характеристик, таких как быстрый или медленный рост, или торможение граней. Дополнительным параметром при расчете относительных скоростей граней является форма и наклон границы между ними.

В продольном сечении ксенотима максимальная ширина зон к поверхности кристалла уменьшается в шесть и более раз: в секторе дипирамиды – от 0.13 до 0.025 мм, в одноименных зонах сектора призмы – от 0.03 до 0.005 мм. Статистический анализ показал, что ширина зон в секторе дипирамиды в 5–10 раз больше, чем в секторе призмы. Следовательно, относительная линейная скорость роста граней дипирамиды в пять–десять раз превышала скорость роста граней призмы. Длиннопризматический габитус ксенотима в какой-то мере это подтверждает. Зоны призмы имеют чуть более светлый оттенок, что делает различимой пологоволнистую границу с сектором дипирамиды.

В кристаллах флоренсита сектора разных граней разделены ступенчатыми границами, каждый выступ границы соответствует одной зоне. Детализированный фрагмент ступенчатой границы между секторами $\langle c \rangle$ и $\langle a \rangle$, $\langle c \rangle$ и $\langle b \rangle$ показан на рисунке 6. Зоны роста грани $\langle c \rangle$ имеют многоуровневое строение и состоят из двух и более подзон. По обе стороны от поверхности сочленения слои в зонах имеют разный фототон и разный состав. Форму ступенчатого изгиба границы образуют два крыла, разделенные пологой перемычкой. Каждый элемент ступени характеризует изменение размеров площадей граней (увеличение или сокращение) по обе стороны от границы и их относительные скорости роста. Интенсивность роста граней напрямую зависит от пропорций изоморфных компонентов во флюиде. Зная состав наращиваемых слоев и относительную скорость роста граней, можно определить изменение пропорций изоморфных смесей в диффузионном пограничном слое.

Зональность кристаллов. Одной из особенностей, характеризующей кристаллизацию твердых растворов, является высокая степень пространственной неоднородности в распределении изоморфных компонентов в кристалле, выраженная в виде зональности и секториальности. Зональность проявляется в связи с тем, что одновременные слои кристалла обладают разным составом. Смена состава может быть постепенной или резкой, а сама зональность трендовой или осцилляционной. Оба типа зональности неразрывно связаны.

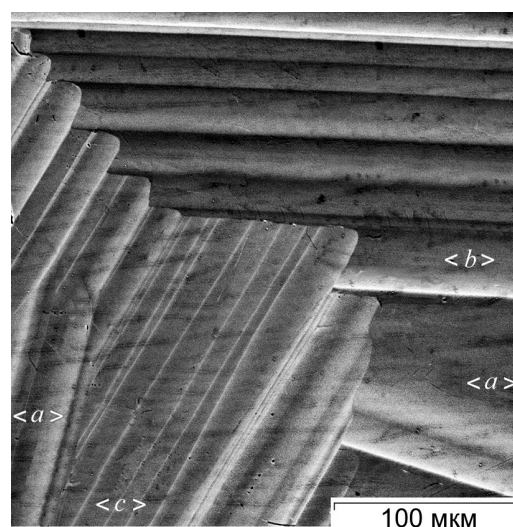


Рис. 6. Граница секторов граней ромбоэдров $\langle a \rangle$, $\langle b \rangle$ и $\langle c \rangle$ во флоренсите Fc1.

Каждый выступ границы, ограниченный рамками одной зоны, фиксирует изменение темпов роста контактирующих граней. В секторе $\langle c \rangle$ зоны имеют многоуровневое строение.

Fig. 6. Boundary of sectors of rhombohedra $\langle a \rangle$, $\langle b \rangle$ and $\langle c \rangle$ in florencite Fc1.

Each boundary ledge limited by one zone registers the change in the growth rate of the contacted faces. Sector $\langle c \rangle$ exhibits the multi-level zones.

Исследуемые кристаллы характеризуются наличием грубой и тонкой зональности. Грубая зональность представляет чередование слоев разной окраски с интервалом 0.1 мм и более. Общеизвестные элементы-хромофоры, такие как ионы Fe, Mn, Co и другие, в минералах не установлены. Фактором образования оттенка в минералах могут быть ионы лантаноидов, которые также считаются хромофорами (Серебрянников, Алексеенко, 1963).

В ксенотиме грубая зональность проявлена в виде повторяющихся желтых полос на коричневом фоне кристалла. Возможно, что желтая окраска прослоев вызвана повышенными концентрациями Gd_k у верхних кромок некоторых зон. Ион Gd^{+3} не имеет окраски, тогда как два других иона – Dy и Sm в водной среде окрашены в желтый цвет (Серебрянников, Алексеенко, 1963). Розовый цвет флоренсита может быть вызван повышенными концентрациями Nd, трехвалентные ионы которого в водной среде имеют красно-фиолетовую окраску; ионы Ce^{+3} и La^{+3} в таких же средах окраски не имеют (Серебрянников, Алексеенко, 1963). Желтоватый оттенок прослоев в центре кристаллов может быть вызван высокими концентрациями Sm, ионы которого окрашены в растворах в желтый цвет.

Грубая зональность является продолжением тонкой осцилляционной зональности. Под осцилляционной зональностью понимают тонкую зональность, в которой циклично повторяются какие-либо химические компоненты кристалла. Элементом осцилляционной зональности является зона, образованная в результате перемещения грани на какое-то расстояние и в какой-то отрезок времени, в течение которого в отлагаемом кристаллическом слое совершается полный цикл изоморфных замещений. Ширина зоны, очерченной резкими границами, определяется высотой образующего ее слоя.

В 1 мм кристаллов по нормали к грани насчитывается от 50 до 500 и более тончайших зон. Любая из них выделяется по фототону, линейно выдержана и прослеживается из одной пирамиды роста в другую, таким образом, опоясывая весь кристалл. В пределах сектора зоны сохраняют ширину, внутреннее строение. Нередко зоны состоят из нескольких подзон. При переходе в другой сектор свойства зон меняются. Широкие зоны чередуются с узкими, но, в целом, сохраняется тенденция к уменьшению мощности зон по направлению к поверхности кристаллов.

Ксенотим. На электронных изображениях зоны роста граней дипирамиды и призмы ксенотиима состоят из двух разноокрашенных постепенно сменяющих друг друга слоев: темно-серого в основании и белого у верхней кромки. Серые слои обогащены компонентами Yb_k , белые – Gd_k (табл. 1). Ширина зон в секторе дипирамиды по направлению к головке кристалла уменьшается от 170 до 20 мкм. Вместе с уменьшением ширины происходит сокращение темной составляющей зон. Ширина белых слоев при этом меняется незначительно от 10 до 3 мкм. Если за условную границу принять зону с включениями в центре ксенотиима, то соотношение ширины светлых полос к ширине зон в разных сегментах кристалла будет составлять: в нижнем 1 : 5–25, в верхнем 1 : 2–5. Ширина зон в секторах дипирамиды уменьшается к поверхности кристалла в среднем в четыре раза.

Уменьшение ширины зон к поверхности в несколько раз приводит к уменьшению в его составе компонентов Yb_k . Пропорционально этому в составе ростовых зон увеличивается концентрация смесей Gd_k . Косвенно об этом свидетельствует более светлый фототон верхнего сегмента кристалла. Подтвердить предположение о направленном изменении пропорций изоморфных смесей в струк-

туре кристалла можно методами валовых анализов, микронзондового профилирования или лазерной абляции. В некоторых случаях прямые наблюдения за морфологией и строением зон являются доступнее и эффективнее, так как содержат в себе много другой полезной информации.

Флоренсит. В зонах флоренсита четыре элемента из семейства лантаноидов (La, Ce, Nd, Sm) соперничают за доминантное положение и только три последних достигают максимумов в определенных участках секторов и зон. Из-за близости атомных масс вариации лантаноидного состава на BSE фото не проявляются: их можно наблюдать только в характеристическом рентгеновском излучении.

Зональность и любой другой рисунок на электронных изображениях флоренсита вызваны изменением содержания примесей Sr, Ca и S, которые обособленной группой входят в состав Sm_k . По данным корреляционного анализа (Репина и др., 2014) Ca и Sr имеют крайне слабые положительные связи с Gd ($r = 0.30$) и отрицательные связи с La ($r = -0.50$) и Ce ($r = -0.47$). Очень сильные положительные связи Ca и Sr образуют с S ($r = 0.89-0.98$). Белый фототон на изображениях имеют слои в основании зон и включения: те и другие содержат 1–2.5 мас. % $\Sigma Ca + Sr$ (табл. 2, ан. 1–3). Темный фототон характерен для слоев в кровле зон, на этих участках $\Sigma Ca + Sr$ составляет 3–4 мас. % и более (табл. 2, ан. 4–6).

Зональность, обусловленная примесями, может иметь симметрию конуса или симметрию цилиндра. В первом случае концентрация примесей меняется направленно от одной границе зоны к другой и имеет характер тренда. Во втором случае в какой-то промежуток времени роста кристалла содержание примесей в интервале зоны почти не меняются.

Невидимую зональность в структуре зон формируют лантаноиды. В рамках зон изменение состава лантаноидов происходит направленно от элементов La_{sg} к Sm_{sg} независимо от сектора. На границах зон концентрации изоморфных комплексов непостоянны и варьируют в широком диапазоне. В пределах одного сектора зоны отличаются по ширине, контрастности, внутреннему строению. При таком количестве критериев выбрать наиболее представительную зону и показать все возможные вариации химического состава достаточно сложно. Предыдущие исследования характеризовали лишь единичные наиболее выразительные зоны кристаллов (Репина и др., 2014).

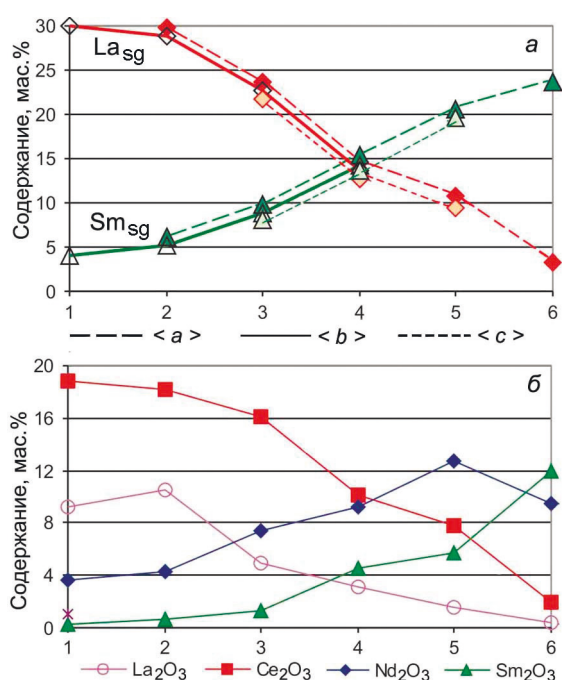


Рис. 7. Пределы содержаний лантаноидов групп La_{sg} и Sm_{sg} (а) и отдельных элементов (б) в секторах ромбоэдров <a>, , <c> кристаллов флоренсита.

Номера анализов см. в табл. 2.

Fig. 7. Variations in content of LREEs (La_{sg} and Sm_{sg}) (а) and some elements (б) in sectors of rhombohedra <a>, , <c> of florencite crystals.

For numbers of analyses, see Table 2.

Новые микрозондовые анализы сгруппированы по формам ромбоэдров и ранжированы по Се, т.к. именно с максимальных концентраций этого элемента начинается наращивание зон. По субгруппам РЗЭ и отдельным элементам построены концентрационные профили. В данной работе приведены крайние значения профилей, характеризующие составы слоев у верхних и нижних границ зон в секторах ромбоэдров <a>, и <c> (табл. 2). Графики дают наглядное представление о диапазонах концентраций субгрупп РЗЭ и элементов в пределах секторов (рис. 7). Ромбоэдру свойственны более высокие концентрации элементов La_{sg}, ромбоэдру <a> – Sm_{sg} (рис. 7а). В ромбоэдре <c> пропорции изоморфных комплексов примерно равны, но в них выше содержание Nd.

Графики в схематичной форме показывают, как меняются соотношения элементов в определенных слоях зон. Пик Sm может быть достигнут только через максимум Nd. Главными антагонистами в изоморфных смесях, конкурирующими за доминантное положение, являются Се и Sm, второ-

степенными – La и Nd. На графиках видно непрерывное изменение состава зон от флоренсита-(Се) к флоренситу-(Nd) и далее к флоренситу-(Sm). Любая зона флоренсита может найти на таком графике свой диапазон концентраций основных элементов.

По развитию простых форм можно судить об изменении концентраций изоморфных комплексов от центра индивида к поверхности. Так, в центральном поясе флоренсита преимущественно развит ромбоэдр <a>. Следовательно, в начальные моменты роста в кристаллах было повышено содержание элементов Sm_{sg}. К поверхности кристаллов эта форма почти исчезает из огранки, и преимущественное развитие получают грани ромбоэдра , в составе которых преобладают элементы La_{sg}. Морфологический анализ подтверждает предположение о направленной кристаллизации фосфатов РЗЭ от более тяжелых элементов Sm_{sg} к более легким La_{sg}.

Включения. Зоны в центральном поясе кристаллов флоренсита и ксенотима содержат включения этих же самых минералов (рис. 8). Составы включений отличаются от вмещающей матрицы, но, в целом, идентичны составу минералов. Включения имеют отличную от матрицы окраску, им свойственна неправильная форма и четкие контуры. Нередко включения напоминают скелетные кристаллы: особенно отчетливо это проявляется в ксенотиме. Включения приурочены к верхней границе зон, но есть зоны, наполовину или нацело ими заполненные. Пачка зон с включениями не однородна: максимальное количество включений отмечается в центре пачки, минимальное – по краям. Аналоги включений авторам не известны и в предыдущих публикациях они назывались блоками (Репина и др., 2014).

Включения имеют однородное строение, которое выявляется в характеристическом рентгеновском излучении. В ксенотиме включения обогащены компонентами Yb_k: соотношение элементов в них такое же, как в слоях из основания зон. Включения отмечаются в секторах дипирамиды и призмы ксенотима. Флоренсит содержит включения только в зонах ромбоэдра <a>. Включения представлены тремя минералами, которые не различимы в обратно-рассеянных электронах. Чаше отмечаются включения флоренсита-(Sm), реже – флоренсита-(Ce) и флоренсита-(Nd). Включения во флоренсите селективно обогащены лантаноидами за счет уменьшения в них количества Са и Sr по сравнению с матрицей (табл. 2, ан. 7–11, 5).

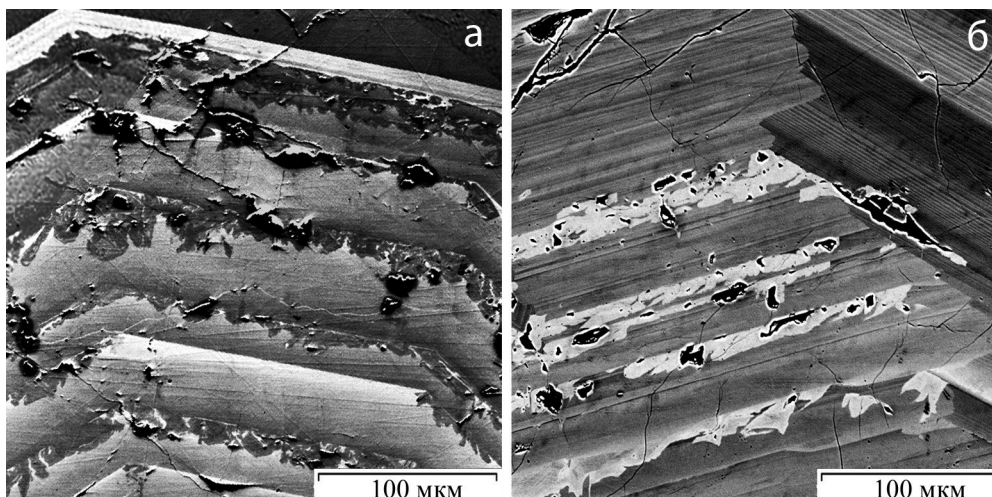


Рис. 8. Включения скелетных кристаллов в зонах ксенотима (а) и флоренсита (б).
Fig. 8. Inclusions of skeletal crystals in growth zones of xenotime (a) and florencite (b).

Общими свойствами включений во флоренсите и ксенотиме являются нахождение в центральном поясе кристаллов, приуроченность к верхней кромке зон, однородное строение и соответствие их состава кристаллу-хозяину. Эти особенности дают основание предположить, что включения – это хлопьевидные частицы или скелетные кристаллы, спонтанное выпадение которых происходило в результате изменения физико-химических свойств ростовой среды. Одной из причин выпадения кристаллических частиц могло стать изменение кислотно-щелочного баланса, когда одна из субгрупп лантаноидов большей частью переходила из раствора в твердое состояние. Предположение косвенно подтверждается водородным показателем осаждения водных ортофосфатов ЛРЗЭ: $\text{PrPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – при pH 1.5 и $\text{SmPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – при pH 1.7. Соединения ТРЗЭ, начиная с Gd и Tb, осаждаются в менее кислых растворах с pH >2.5 (Шахно и др., 1976). Эти данные позволяют предположить, что отложение ксенотима начиналось в менее кислых растворах с pH >2.5. По мере роста его кристаллов и удаления кислорода из растворов происходило раскисление флюида. Во время отложения флоренсита кислотно-щелочной баланс растворов составлял приблизительно pH 1.7, дальнейшее увеличение объема РЗЭ включений также должно было сопровождаться повышением кислотности флюида.

Выше было показано, что строение и состав ранних и поздних зон в кристаллах ксенотима и флоренсита заметно отличаются. Основание кристалла ксенотима обогащено элементами Yb_k , в его верхних зонах увеличена доля компонентов Gd_k .

В центре кристаллов флоренсита повышены содержания компонентов Sm_k , на периферии – La_k . В связи с этим можно предположить, что зоны с включениями могут являться своеобразными границами, фиксирующими смену концентраций изоморфных смесей в кристаллах. Отсутствие зон с включениями в индивидах Fc1 и Fc2 объясняется только лишь глубиной их вскрытия.

Секториальность. Изученные кристаллы представляют совокупность пирамид роста граней. Разные грани и их сектора имеют разные химический состав, дефекты и физические свойства. В ксенотиме зоны роста в секторах дипирамиды и призмы имеют практически одинаковое строение, однако сектор призмы выделяется чуть более светлым фототонном. Сравнительный анализ химического состава секторов и одноименных зон ксенотима показал, что сумма лантаноидов в секторе призмы выше на 5.4 мас. % по сравнению с сектором дипирамиды.

Разные формы ромбоэдров флоренсита также различаются диапазоном содержаний изоморфных компонентов La_k и Sm_k и, соответственно, примесей As и Sr, Ca. В качестве наглядного примера продемонстрируем фрагмент регенерации сколовой поверхности ромбоэдра < a > в трещинной полости флоренсита Fc2 (рис. 9). Дорастание поверхности осуществлялось гранями < a > и < b >. Принадлежность к разным кристаллографическим формам устанавливается по разному фототону и резко извилистым границам секторов. В секторе < a > концентрация элементов Sm_{sg} выше на 4 мас. % по сравнению с прилегающей формой. Сектор < b >

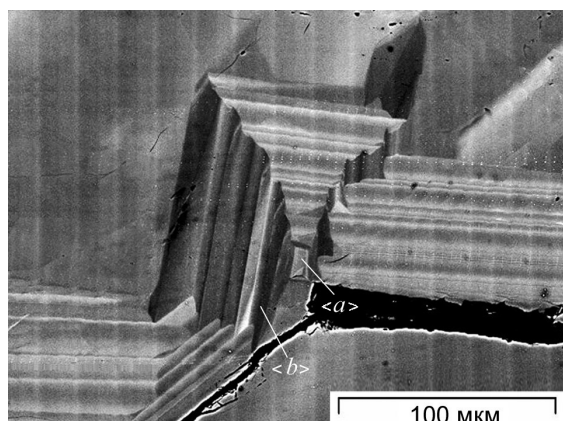


Рис. 9. Регенерация сколовой поверхности флоренсита гранями ромбоэдров $\langle a \rangle$ и $\langle b \rangle$ в трещинной полости флоренсита Fc2.

Эффект объемного изображения обусловлен разной окраской секторов, содержащих разную концентрацию элементов Sm_{sg} .

Fig. 9. Regeneration of a chip florencite surface by faces of rhombohedra $\langle a \rangle$ and $\langle b \rangle$ in fracture of florencite Fc2.

3D effect is caused by colors of sectors with different Sm_{sg} contents.

обогащен ЛРЗЭ La_{sg} , Ca и Sr. Разный химический состав секторов приводит к появлению эффекта объемного изображения в обратно-отраженных электронах.

Изменение индивидов. Кристалл ксенотима подвергался гидротермальному воздействию, о чем косвенно свидетельствуют матовые грани кристаллов. На микрофотографиях изменения устанавливаются по неоднородному пятнистому рисунку, нарушающему ростовую зональность у поверхности сектора призмы и многочисленным кавернам, развитым на этом же участке (рис. 5). Изменения проникают вглубь кристалла на 0.15 мм. Химический состав пятнистых структур не отличается от первичного состава ксенотима. Возможно, что новообразования состоят из рыхлого криптокристаллического агрегата зерен и являются продуктом диффузионного переотложения вещества. Поверхность ксенотима могла подвергаться гидротермальному преобразованию в ходе отложения флоренсита.

Заключение

Онтогенический метод изучения минералов на сегодняшний день является единственным способом получения информации о возрастных взаимоотношениях совместно образованных минералов.

Без знаний о порядке их отложения невозможно решить проблемы, касающиеся очередности осаждения комплексных соединений разных групп РЗЭ и многих других явлений, происходящих в ростовых системах.

В изученных образцах ксенотим (концентратор ТРЗЭ) отлагался первым: сначала совместно с кварцем, позже его кристаллы продолжили свободный рост в полости и покрылись собственными гранями. Вслед за ксенотимом также в свободном пространстве происходило отложение флоренсита – концентратора ЛРЗЭ. Завершился рост флоренсита совместно с кварцем и оба РЗЭ фосфата были поглощены жильной массой. Подобное взаимоотношение последовательно образованных фосфатов с кварцем может быть результатом относительно быстрого роста включений по сравнению с агрегатами кварца. Гидротермальные изменения и развитие каверн на поверхности ксенотима, вероятно, связаны с отложением флоренсита, что также доказывает последовательную кристаллизацию РЗЭ фосфатов.

Осцилляционная зональность в РЗЭ минералах могла образоваться при их росте в замкнутой системе, когда жильное тело в какие-то определенные промежутки формирования было закрытым. Направленная кристаллизация фосфатов РЗЭ от ТРЗЭ к ЛРЗЭ прослеживается в строении и морфологии кристаллов и зон роста граней. Каждая зона осцилляционной зональности демонстрирует полный цикл изоморфных замещений: компонентов Yb_k и Gd_k в ксенотиме, La_k и Sm_k во флоренсита. Ритмичная зональность в изученных кристаллах может быть воспроизведена практически любым химическим элементом из состава минерала, за исключением O и, возможно, Al.

Любая зона роста осцилляционной зональности, несмотря на существующие закономерности, строго индивидуальна. Неповторимость зон может быть вызвана множеством причин, среди которых основной является непрерывное изменение концентраций элементов в кристаллизационной среде, ведущее к постепенному истощению растворов. Одноименные зоны в разных пирамидах роста граней кристаллов имеют разные концентрации РЗЭ и примесей. Соответственно, сектора разных простых форм также будут иметь разный химический состав, который определяется адсорбционными свойствами граней.

Включения в центральном поясе кристаллов флоренсита и ксенотима, по всей вероятности, яв-

ляются хлопьевидными частицами, спонтанное выпадение которых было вызвано раскислением флюида. Зоны с включениями играют роль границ, фиксирующих соотношение изоморфных смесей в кристаллах и эволюцию состава ростовой среды.

Онтогенетические исследования, проведенные по электронным снимкам, могут являться самостоятельным методом анализа в решении различных проблем минералообразования, касающихся процессов роста кристаллов, их внутреннего устройства, взаимодействия с питающей средой и многих других геологических и геохимических задач.

Авторы признательны д.г.-м.н. В.А. Попову и к.г.-м.н. Е.П. Макагонову за плодотворное обсуждение результатов работы.

Работа выполнена в рамках государственной бюджетной темы.

Литература

- Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1 : 200000. Лист Q-41-XXV. Объяснительная записка. Ред. В.Н. Иванов, Т.Б. Жаркова, И.Ю. Курзанов. СПб, МФ ВСЕГЕИ, 2002, 252 с.
- Григорьев Д.П., Жабин А.Г.** (1975) Онтогенез минералов. М., Наука, 339 с.
- Гусев А.И., Гусев А.А.** (2011) Тетрадный эффект фракционирования редкоземельных элементов и его использование в решении проблем петрологии гранитоидов. *Успехи современного естествознания*, (5), 45–49.
- Моралёв Г.В., Борисов А.В., Суренков С.В., Нагаева С.П., Тарбаев М.Б., Кузнецов С.К., Онищенко С.А., Ефанова Л.И., Соболева А.А.** (2005) Распределение и формы нахождения редкоземельных элементов на Au-Pd-REE рудопроявлениях Чудное и Нестеровское (хребет Малдындыр, Приполярный Урал). *Геохимия*, 43(11), 1175–1195.
- Плотинская О.Ю., Коваленкер В.А., Русинов В.Л., Селтманн Р.** (2005) Осцилляторная зональность в голдфилдитах эпипетермальных золоторудных месторождений. *Доклады Академии наук*, 403(2), 237–241.
- Попов В.А.** (2011) Практическая генетическая минералогия. Екатеринбург, УрО РАН, 167 с.
- Репина С.А.** (2011) Фракционирование РЗЭ в парагенезисе ксенотима и флоренсита на U-REE рудопроявлениях Приполярного Урала. *Геохимия*, (9), 1–20.
- Репина С.А., Юзеева Н. С.** (2005) Флоренсит в породах зоны межформационного несогласия на Приполярном Урале. *Уральский минералогический сборник № 13*. Миасс–Екатеринбург, УрО РАН, 91–113.
- Репина С.А., Попова В.И., Чуринов Е.И., Белогуб Е.В., Хиллер В.В.** (2010) Флоренсит-(Sm) – (Sm, Nd) $Al_3(PO_4)_2(OH)_6$ – новый минерал группы алунита-ярозита с Приполярного Урала. *Записки РМО*, (4), 16–25.
- Репина С.А., Хиллер В.В., Макагонов Е.П.** (2014) Микронеоднородности ростовых зон кристаллов как результат фракционирования РЗЭ. *Геохимия*, (12), 1108–1123.
- Серебренников В.В., Алексеенко Л.А.** (1963) Курс химии редкоземельных элементов. Томск, Томский государственный университет, 438 с.
- Таусон В.Л.** (2005) О формировании ростовой секториальной неоднородности изоморфно-смешанных кристаллов. *Геохимия* (4), 454–458.
- Урусов В.С., Еремин Н.Н.** (2010) Кристаллохимия. Краткий курс. М.: МГУ, 256 с.
- Шахно И.В., Шевцова З.Н., Федоров П.И., Коровин С.С.** (1976) Химия и технология редких и рассеянных элементов. Часть II. М., Высшая школа, 360 с.
- Штукенберг А.Г.** (2009) Формирование пространственных неоднородностей в распределении изоморфных компонентов при кристаллизации твердых растворов. *Автореф. на соиск. степени докт. геол.-мин. наук*. СПб, СПбГУ, 39 с.
- Buck H.M., Cooper M.A., Černý P., Grice J.D., Hawthorne F.C.** (1999) Xenotime-(Yb), $YbPO_4$, a new mineral from the Shatford Lake pegmatite group, southeastern Manitoba, Canada. *Canadian Mineralogist* (37), 1303–1306.
- Georgieva S., Velinova N.** (2014) Florencite-(Ce, La, Nd) and crandallite from the advanced argillic alteration in the Chelopech highsulphidation epithermal Cu-Au deposit, Bulgaria. *Доклады на Българската академия на науките* (67), 1669–1678.
- Mills S.J., Kartashov P.M., Kampf A.R., Raudsepp M.** (2010) Arsenoflorencite-(La), a new mineral from the Komi Republic, Russian Federation: description and crystal structure. *European Journal of Mineralogy*, 22(4), 613–621.
- Nazari-Dehkordi T., Spandler C.** (2019) Paragenesis and composition of xenotime-(Y) and florencite-(Ce) from unconformity-related heavy rare earth element mineralization of northern Western Australia. *Mineralogy and Petrology*, 113, 563–581.
- Peppard D.F., Mason G.W., Lewey S.** (1969) A tetrad effect in the liquid extraction ordering of lanthanides (III). *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, (31), 2271–2272.
- Shore M., Fowler A.D.** (1996) Oscillatory zoning in minerals: a common phenomenon. *Canadian Mineralogist* (34), 1111–1126.

References

- Buck H.M., Cooper M.A., Černý P., Grice J.D., Hawthorne F.C.** (1999) Xenotime-(Yb), YbPO_4 , a new mineral from the Shatford Lake pegmatite group, southeastern Manitoba, Canada. *Canadian Mineralogist* (37), 1303–1306.
- Georgieva S., Velinova N.** (2014) Florencite-(Ce, La, Nd) and crandallite from the advanced argillic alteration in the Chelopech highsulphidation epithermal Cu-Au deposit, Bulgaria. *Доклади на Българската академия на науките* (67), 1669–1678.
- Grigor'ev D.P., Zhabin A.G.** (1975) [Ontogeny of minerals]. Moscow, Nauka, 339 p. (in Russian)
- Gusev A.I., Gusev A.A.** (2011) [Tetrad effect of REE fractionation and its use in solution of problems of granitoid petrology]. *Uspekhi sovremennogo estestvoznaniya [Successes in Natural Sciences]*, (5), 45–49. (in Russian)
- Mills S.J., Kartashov P.M., Kampf A.R., Raudsepp M.** (2010) Arsenoflorencite-(La), a new mineral from the Komi Republic, Russian Federation: description and crystal structure. *European Journal of Mineralogy*, 22(4), 613–621.
- Moralev G.V., Borisov A.V., Surenkov S.V., Nagaeva S.P., Tarbaev M.B., Kuznetsov S.K., Onishchenko S.A., Efanova L.I., A.A. Soboleva** (2005) [Distribution and modes of occurrence of REE at the Chudnoe and Nesterovskoe occurrences of Au-Pd-REE mineralization in the Maldynyrd Range, Subpolar Urals] *Geokhimiya [Geochemistry International]*, 43(11), 1078–1097. (in Russian)
- Nazari-Dehkordi T., Spandler C.** (2019) Paragenesis and composition of xenotime-(Y) and florencite-(Ce) from unconformity-related heavy rare earth element mineralization of northern Western Australia. *Mineralogy and Petrology*, 113, 563–581.
- Peppard D.F., Mason G.W., Lewey S.** (1969) A tetrad effect in the liquid extraction ordering of lanthanides (III). *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, (31), 2271–2272.
- Plotinskaya O.Yu., Kovalenker V.A., Rusinov V.L., Seltmann R.** (2005) [Oscillatory zoning in goldfieldites of epithermal gold deposits]. *Doklady Akademii nauk [Reports Sciences Academy]*, 403(2), 237–241. (in Russian)
- Popov V.A.** (2011) [Practical genetic mineralogy]. Yekaterinburg, UB RAN, 167 p. (in Russian)
- Repina S.A.** (2011) Fractionation of REE in the xenotime and florencite paragenetic association from Au-REE mineral occurrences of the Nether-polar Urals. *Geochemistry International*, (9), 868.
- Repina S.A., Khiller V.V., Makagonov E.P.** (2014) Microheterogeneity of crystal growth zones as a result of REE fractionation. *Geochemistry International*, (12), 1057–1071.
- Repina S.A., Popova V.I., Churin E.I., Belogub E.V., Khiller V.V.** (2010) Florencite-(Sm) – (Sm, Nd) $\text{Al}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ – a new mineral of the alunite-jarosite group from the Subpolar Urals. *Zapiski RMO [Proceedings of the Russian Mineralogical Society]*, (4), 16–25. (in Russian)
- Repina S.A., Yuzeeva N.S.** (2005) Florencite in rocks of zone of interformational unconformity in the Polar Urals. *Uralskiy mineralogicheskiy sbornik № 13 [Ural Mineralogical Collection no. 13]*. Miass–Yekaterinburg, UrO RAN, 91–113. (in Russian)
- Serebrennikov V.V., Alekseenko L.A.** (1963) [A course on REE chemistry]. Tomsk, Tomsk State University, 438 p. (in Russian)
- Shakhno I.V., Shevtsova Z.N., Fedorov P.I., Korovin S.S.** (1976) [Chemistry and technology of rare and trace elements. Part II]. Moscow, Vysshaya shkola, 360 p. (in Russian)
- Shore M., Fowler A.D.** (1996) Oscillatory zoning in minerals: a common phenomenon. *Canadian Mineralogist* (34), 1111–1126.
- Shtukenberg A.G.** (2009) Formation of spatial heterogeneities in distribution of isomorphic components during crystallization of solid solutions. *Abstract of PhD thesis*. St. Petersburg, St. Petersburg State University, 39 p. (in Russian)
- State geological map of Russian Federation on a scale of 1 : 200000. Sheet Q-41-XXV. Explanatory note. V.N. Ivanov, T.B. Zharikova, I.Yu. Kurzanov (eds.). St-Petersburg, VSEGEI, 2002, 252 p. (in Russian)
- Tauson V.L.** (2005) [Formation of growth sector heterogeneity in isomorphically mixed crystals]. *Geokhimiya [Geochemistry International]*, (4), 454–458. (in Russian)
- Urusov V.S., Eremin N.N.** (2010) Crystal chemistry. Short course. Moscow: Moscow State University, 256 p. (in Russian)

Статья поступила в редакцию 10 марта 2020 г.

**МИНЕРАЛОГИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В РУДАХ
ЗОЛОТО-ПОРФИРОВОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ЮБИЛЕЙНОЕ (КАЗАХСТАН)****О.Ю. Плотинская***Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН,
Старомонетный пер. 35, г. Москва, 119017 Россия; plotin@igem.ru***MINERALOGY OF PRECIOUS METALS IN ORES OF THE YUBILEINOE
PORPHYRY GOLD DEPOSIT (KAZAKHSTAN)****O.Yu. Plotinskaya***Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy, and Geochemistry RAS,
Staromonenty per. 35, Moscow, 119017 Russia; plotin@igem.ru*

Изучена минералогия Au и Ag в рудах золото-порфирового месторождения Юбилейное (Казахстан). Основной минеральной формой является самородное золото. Его пробы варьированы от 970‰ в магнетит-гематитовой ассоциации до 733–860‰ в пирит-халькопиритовой ассоциации. Серебро присутствует в виде примеси в самородном золоте и изредка – в теллуридной форме. В ассоциации с самородным золотом установлены также минералы Bi и Pb – раклиджит, галеноклаусталит и тетрадимит-кавацулит. Применение хлоритового термометра показало, что минералы Au, Ag и Bi отлагались при температурах 250–230 °С. Установленные минеральные формы и ассоциации благородных металлов месторождения Юбилейное являются типичными для золото-порфировых месторождений.

Илл. 5. Табл. 3. Библ. 17.

Ключевые слова: Урал, Казахстан, порфировые месторождения, месторождение Юбилейное, минералогия, золото, серебро.

Gold and silver mineralogy is studied in ores of the Yubileinoe porphyry gold deposit (Kazakhstan). Native gold is the major gold mineral. Its fineness varies from 970‰ in magnetite-hematite assemblage to 733–860‰ in pyrite-chalcopyrite assemblage. Silver occurs as admixture in native gold and, occasionally, as silver telluride. Native gold is associated with Bi and Pb minerals: rucklidgeite, galenaclaustalite, and tetradymite-kawazulite. According to chlorite geothermometry, the Au, Ag and Bi minerals precipitated at temperatures of 250–230 °C. These features are typical of the porphyry gold deposits worldwide.

Figures 5. Tables 3. References 17.

Key words: Urals, Kazakhstan, porphyry deposits, Yubileinoe deposit, mineralogy, gold, silver.

Введение

Месторождения порфирового семейства являются одним из основных источников Au – их доля в мировой добыче составляет около 20 % (Sillitoe, 2010). Это определяет важность изучения минеральных форм и ассоциаций благородных металлов (прежде всего, Au и Ag) на порфировых месторождениях. На порфировых месторождениях Южного Урала содержания Au, как правило, низкие и редко превышают 0.2 г/т (Андреев и др., 2018). В связи с этим, особый интерес представляют редкие для

Урала месторождения золото-порфирового типа. На данный момент единственным представителем этого типа на Южном Урале является месторождение Юбилейное (Грабежев, Белгородский, 1992; Plotinskaya et al., 2017).

Основой настоящего исследования стала коллекция образцов пород и руд месторождения, переданная автору А.И. Грабежевым (Институт геологии и геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург). Первые данные по минералогии руд были опубликованы ранее (Plotinskaya et al., 2017; Плотинская и др., 2018) и целью данной статьи является более де-

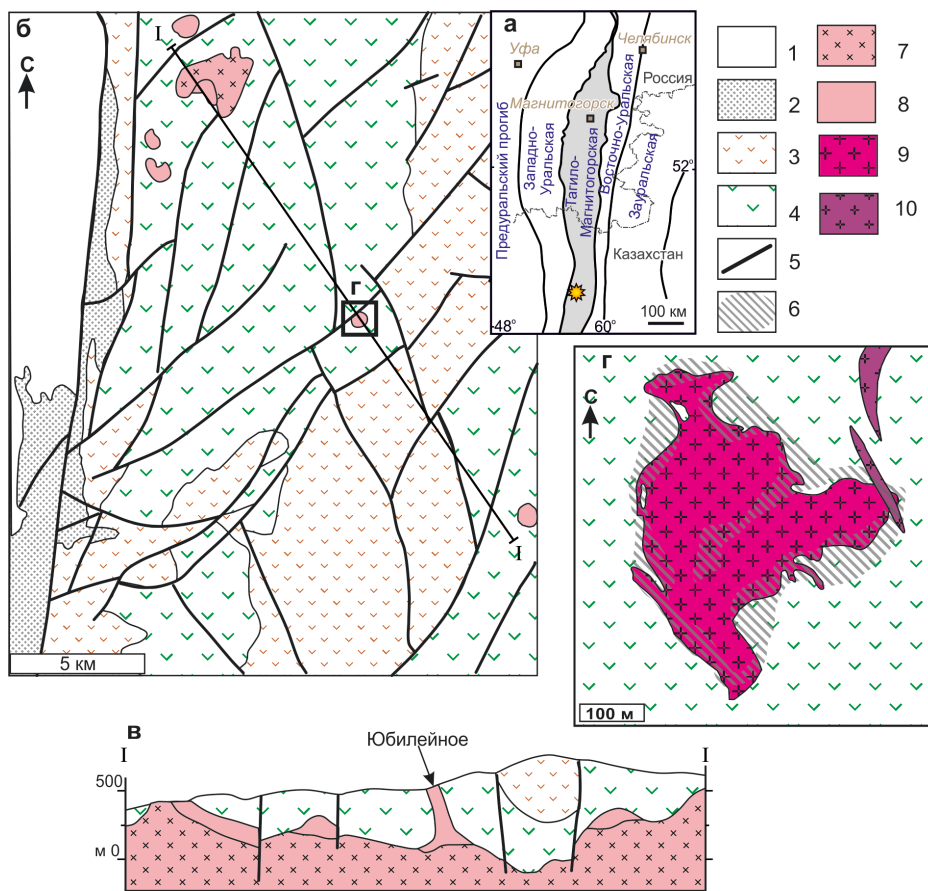


Рис. 1. Положение месторождения Юбилейное на тектонической схеме Южного Урала (а), схематическая геологическая карта (б) и разрез района месторождения (в) по (Seltmann et al., 2014), карта месторождения (г) по (Нарвайт и др., 1974).

1 – мезокайнозойские отложения; 2 – терригенный флиш (D–C); 3 – базальты, андезиты, дациты и кремнистые отложения (D₂); 4 – базальты, андезиты, долериты (D_{1–2}); 5 – разломы; 6 – рудный штокверк; 7–10 – Айрюкский интрузивный комплекс (D₃–C₁): 7 – габбро, диориты; 8 – гранодиориты и плагиограниты, неразделенные; 9 – биотитовые плагиогранит-порфиры; 10 – биотит-роговообманковые плагиогранит-порфиры.

Fig. 1. Position of the Yubileinoe deposit area on tectonic scheme of the South Urals (a), geological scheme (б) and cross-section along I–I line (в) after (Seltmann et al., 2014) and map of the deposit (г) after (Narvait et al., 1974).

1 – Meso-Cenozoic sediments; 2 – Devonian-Carboniferous terrigenous flysch; 3 – Middle Devonian basalt, andesite, dacite, siliceous rocks; 4 – Early-Middle Devonian basalt, andesite, dolerite; 5 – fault; 6 – ore stockwork; 7–10: Late Devonian-Early Carboniferous Ayryuk intrusive complex; 7 – gabbro, diorite; 8 – unspecified granodiorite and plagiogranite; 9 – biotite porphyry plagiogranite; 10 – biotite-hornblende porphyry plagiogranite.

тальная характеристика минеральных ассоциаций минералов Au и Ag на месторождении.

Месторождение Юбилейное (также известное как Шекарабулак-II) расположено в Западном Казахстане, в Мугалжарском районе Актюбинской области примерно в 40 км на восток от г. Эмба. Оно было открыто в 1961 г. и с начала 1970-х с перерывами разрабатывалось открытым способом с попутной доразведкой (Беспаяев и др., 1997). С 2015 г. месторождение подземным способом разрабатывает компания АО АлтынЭкс (AltynEx). По состоянию на 2015 г. балансовые запасы месторождения по категориям C₁+C₂ составили 41109.5 тыс. т при сред-

нем содержании 2.07 г/т Au, 2.15 г/т Ag и 0.156 % Cu; запасы Au составляют 85.2 т (Годовой..., 2015).

Краткая геологическая характеристика

Месторождение Юбилейное находится на восточном окончании Магнитогорской вулканогенной мегазоны Урала (рис. 1а). Территория месторождения сложена ранне-среднедевонскими базальтами, андезитами и долеритами и средне-позднедевонскими островодужными вулканитами (рис. 1б, в). Вулканиты образуют субмеридиональную синклираль, на западном крыле которой расположено месторождение (Абдулин и др., 1976). Вулканиты

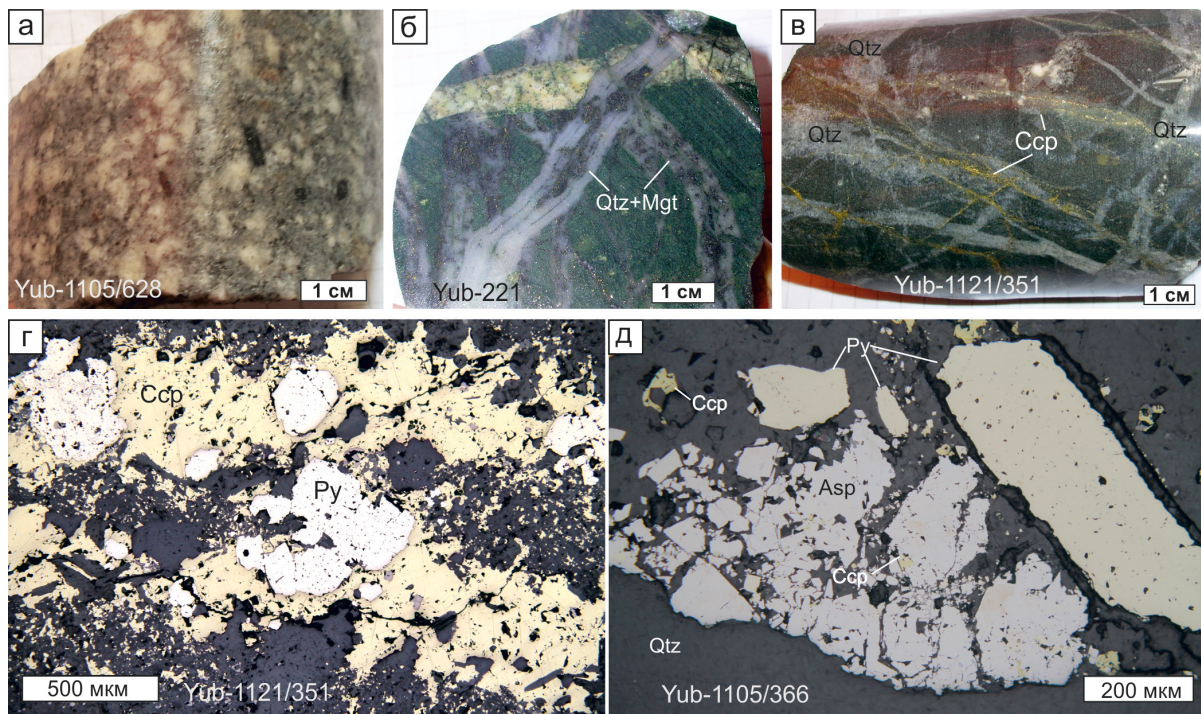


Рис. 2. Образцы пород и руд месторождения Юбилейное:

а – порфировидный, слабо измененный биотит-роговообманковый плагиогранодиорит; б – полосчатые кварц-магнетитовые прожилки в афировом базальте с микродажкой плагиогранита; в – сеть кварцевых прожилков и более поздних просечек халькопирита в афировом базальте; г – халькопирит с редкими включениями магнетита, центрирующий пирит; д – агрегат зерен арсенопирита, пирита и халькопирита жильном кварце.

Здесь и далее: Qtz – кварц, Mgt – магнетит, Ccp – халькопирит, Py – пирит, Asp – арсенопирит. Фото а, б, в – макрофотографии, фото г, д – микрофотографии в отраженном свете.

Fig. 2. Representative rock and ore types of the Yubileinoe deposit:

а – biotite-hornblende plagiogranite porphyry with a weak phyllic alteration; б – aphyric basalt with a small porphyry plagiogranite dike cut by numerous quartz-magnetite veinlets; в – aphyric basalt with a series of white quartz veinlets cut by a network of chalcopyrite stringers; г – chalcopyrite with rare magnetite inclusions overgrowing pyrite; д – arsenopyrite, pyrite, and chalcopyrite intergrowth in quartz.

Hereinafter, Qtz – quartz, Mgt – magnetite, Ccp – chalcopyrite, Py – pyrite, Asp – arsenopyrite. а, б, в – hand specimens, г, д – reflected light microphotographs.

прорваны интрузивами айрюкского комплекса, который включает три фазы: (1) габбро и габбро-диориты, (2) диориты и кварцевые диориты, (3) плагио-граниты и плагиогранит-порфиры. С внедрением последних большинство исследователей связывают золото-порфировое оруденение. Плагиогранит-порфиры образуют шток неправильной формы диаметром около 400 м (рис. 1в, г), прослеженный скважинами на глубину 600 м (Нарвайт и др., 1974). Ранняя фаза представлена биотитовыми плагиогранит-порфирами, а поздняя – биотит-роговообманковыми плагиогранит-порфирами (Абдулин и др., 1976). U/Pb возраст биотитовых плагиогранит-порфиров, определенный по циркону (SHRIMP-II), составляет 374 ± 3.3 млн лет (Грабеев, 2014).

Оруденение развито, преимущественно, в экзо- и эндоконтактах штока плагиогранит-порфиров (рис. 1, 2а) и представлено штокверковыми кварц-сульфидными зонами, которые сопровождаются кварц-серицитовыми метасоматитами (филлизитами) (Shatov et al., 2014).

Наиболее ранняя рудная стадия – кварц-магнетитовая, представлена полосчатыми кварц-магнетитовыми прожилками с подчиненным гематитом (рис. 2б). На нее наложена халькопирит-пиритовая минерализация (рис. 2в–д) с подчиненным количеством борнита, молибденита, арсенопирита, сфалерита, галенита, самородным золотом, редкими шеелитом и сульфосолями, сульфотеллуридами Bi и более поздний антимонит (Абдулин и др., 1976; Плотинская и др., 2018).

Аналитические методы

Химический состав минералов изучен на сканирующих электронных микроскопах (СЭМ) Tescan Vega TS 5130 MM (CamScan) с энергодисперсионной (ЭДС) приставкой INCA Energy 350 и детектором INCAPenta FETx3 и Tescan Vega II XMU с ЭДС INCA Energy 450 и детектором INCA xSight (Институт экспериментальной минералогии РАН, г. Черноголовка, аналитик А.Н. Некрасов) по стандартным методикам. Время накопления спектра – 70 с, эталоны: PbTe – для Pb, FeS₂ – для S и химически чистые элементы – для Ag, Au, Bi, Se и Te.

Минеральные ассоциации и состав самородного золота

Самородное золото установлено в трех образцах из экзоконтакта массива плагиогранит-порфиоров. Все образцы представляют собой афировые базальты с прожилками кварца и рудных минералов. Чаще всего самородное золото приурочено к сульфидам – пириту и халькопириту и несколько реже – к кварцу (рис. 3). Единственной примесью в самородном золоте является Ag; содержания Hg и Cu ниже предела обнаружения (1.6 и 0.3 мас. %, соответственно) (табл. 1). Все изученные выделения золота имеют однородный состав и вариации содержания Ag в пределах одного зерна обычно не превышают 1 мас. %.

В образце с кварц-магнетитовой ассоциацией (Yub-221) самородное золото образует изометричные выделения размером до 30–40 мкм среди жильного кварца в сростании с эпидотом и калиевым полевым шпатом (рис. 3а) и содержит менее 3 мас. % Ag. В этом же образце на границе магнетита, гематита и борнита установлено самородное золото микронного размера в сростании с галеноклаусталитом (рис. 3б, в). Оно содержит 14.7 мас. % Ag и, по-видимому, относится к более поздней ассоциации.

Самородное золото из пирит-халькопиритовой ассоциации образует микронные прожилки или включения в пирите, часто совместно с халькопиритом или маложелезистым (2.77 мас. % Fe) сфалеритом (рис. 3г–ж). Содержание Ag в самородном золоте варьирует от 25.5 до 26.7 мас. %. В халькопирите самородное золото образует овальные, амёбовидные более крупные выделения размером до первых десятков микрометров (рис. 3е), содержащие 20–21 мас. % Ag.

Минералы Bi установлены в тех же образцах, что и самородное золото. Они представлены мелкими (не более 100 мкм) ксеноморфными, часто удлинёнными выделениями, которые нарастают на халькопирит или выполняют просечки в нем (рис. 3ж–к). Это позволяет говорить, что минералы Bi и самородное золото близки по времени образования и могут быть выделены в отдельную ассоциацию. В одном случае встречен раклиджит PbBi₂(Te_{3.8}Se_{0.2})₄ (табл. 2), который образует прожилки в самородном золоте (рис. 3з). Последнее содержит 14 мас. % Ag, что близко к содержаниям Ag в самородном золоте, ассоциирующем с галеноклаусталитом. Наиболее широко распространены минералы серии тетрадимит-кавацулит, состав которых варьирует от Bi₂Te₂(S_{0.7}Se_{0.3})₁ до Bi₂Te₂(S_{0.5}Se_{0.5})₁ (табл. 2). Кроме того, отмечено микронное выделение теллурида Ag в сростании с тетрадимитом (рис. 3к).

Условия минералообразования

Для выявления условий образования ассоциаций благородных металлов был изучен химический состав хлорита в образце Yub-1121/351, содержащем самородное золото в ассоциации с теллуридами Bi. Установлено, что агрегаты хлорита имеют зональное строение, обусловленное наличием нескольких генераций (рис. 4а, б).

Хлорит-1 выполняет краевые зоны агрегатов и образует радиально-лучистые агрегаты округлой формы диаметром около 50 мкм часто в сростании с титанитом. Хлорит-1 характеризуется высокой магнезиальностью: X(Mg) 0.63–0.75 (среднее 0.70 по пяти анализам) (рис. 4в, табл. 3). Содержание Si варьирует незначительно и составляет 5.71–5.85 ф.к. В центральных частях агрегатов (хлорит-1а) X(Mg) составляет 0.75–0.68, а в краевой части (хлорит-1б) – 0.63–0.53. Хлорит-2 выполняет каверны и прожилки, обрастает и цементирует хлорит-1. Он характеризуется более низкой магнезиальностью (X(Mg) 0.51–0.57) и более широкими вариациями содержания Si (5.66–5.93 ф.к.) (табл. 3). Хлорит-3 совместно с халькопиритом и другими рудными минералами образует нитевидные просечки в хлоритах более ранних генераций. Он имеет еще более низкую магнезиальность, чем хлорит-2 (X(Mg) = 0.45) и Si = 5.9 ф.к. (табл. 3). По классификации (Bailey, 1988) все изученные хлориты принадлежат ряду клинохлор-дафнит с небольшой долей амезитового минала. Хлорит-1 и -2 относятся к клинохлору, а хлорит-3 – к промежуточным членам ряда клинохлор-дафнит.

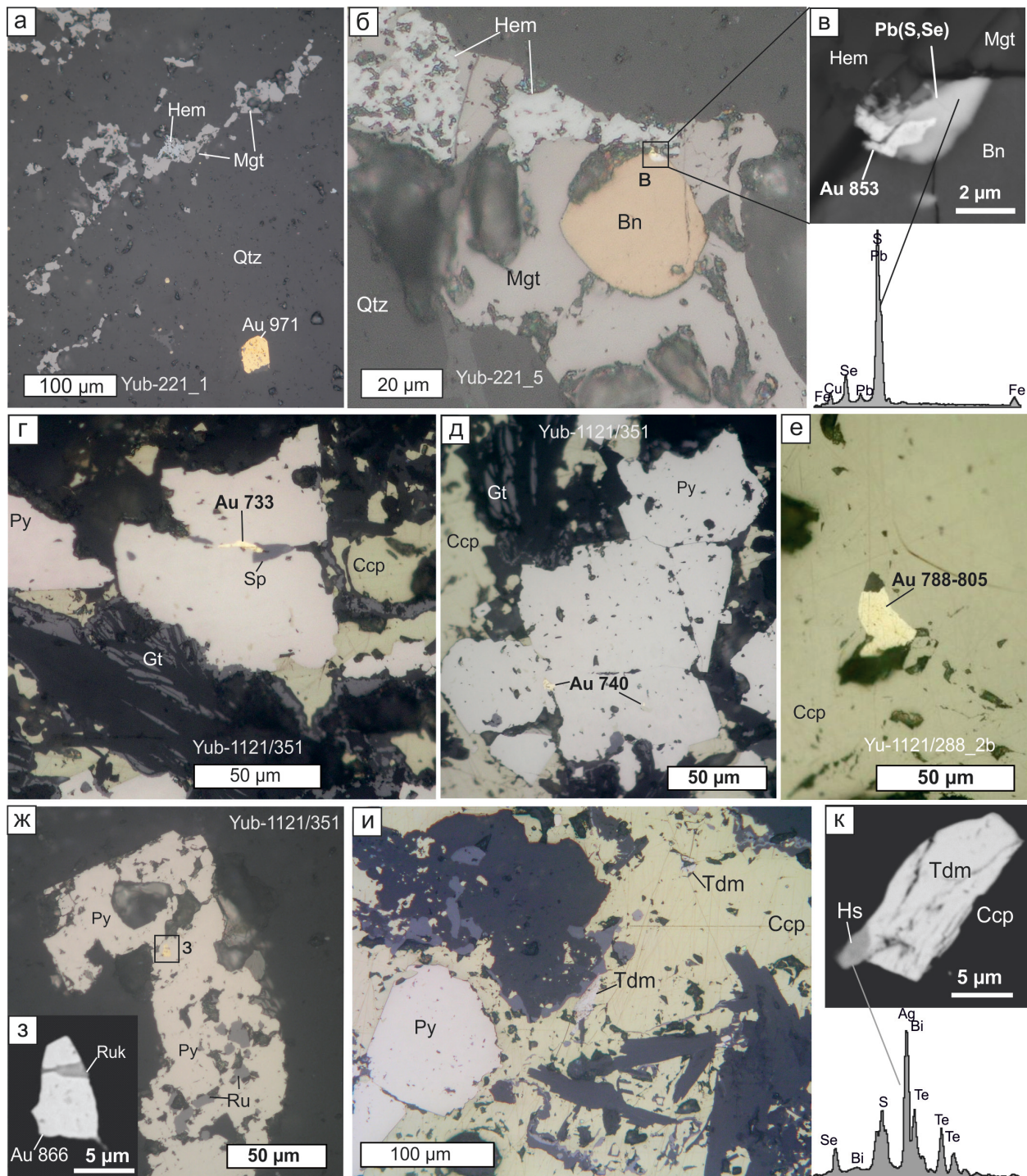


Рис. 3. Ассоциации самородного золота месторождения Юбилейное:

а – самородное золото в кварце; б, в – самородное золото и галеноклаусталит на границе борнита, магнетита и гематита и ЭД спектр галеноклаусталита; г – прожилок самородного золота и сфалерита в пирите, по которому развивается гетит; д – включения самородного золота в пирите; е – амёбовидное самородное золото в халькопирите; ж – золото в пирите с многочисленными включениями рутила; з – увеличенный фрагмент рисунка (ж): прожилок раклиджита в золоте; и – тетрадимит, нарастающий на халькопирит; к – срастание теллурида Ag с тетрадимитом среди халькопирита и ЭД спектр теллурида серебра.

Au – самородное золото, Hem – гематит, Bn – борнит, Pb(S, Se) – галеноклаусталит, Sp – сфалерит, Gt – гетит, Ru – рутил, Ruk – раклиджит, Tdm – тетрадимит, Hs – теллурид Ag. Фото в, з, к – изображения в обратно-рассеянных электронах, остальные фото – микрофотографии в отраженном свете.

Fig. 3. Assemblages of native gold from the Yubileinoe deposit:

а – native gold in quartz; б, в – native gold and galenaclausthalite at the boundary of bornite, magnetite, and hematite and ED spectrum of galenaclausthalite; г – veinlet of native gold and sphalerite in partly oxidized pyrite; д – inclusion of native gold in pyrite; е – amoeboid native gold in chalcopyrite; ж – native gold and numerous rutile within pyrite; з – enlarged fragment (ж): veinlet of rucklidgeite in native gold; и – tetradymite overgrowing chalcopyrite; к – Ag telluride intergrown with tetradymite in chalcopyrite and ED spectrum of Ag telluride.

Au – native gold, Hem – hematite, Bn – bornite, Pb(S, Se) – galenaclausthalite, Sp – sphalerite, Gt – goethite, Ru – rutile, Ruk – rucklidgeite, Tdm – tetradymite, Hs – Ag telluride. в, з, к – BSE images, other – reflected light photomicrographs.

Таблица 1

Представительные анализы самородного золота месторождения Юбилейное (мас. %)

Table 1

Representative analyses of native gold from the Yubileinoe deposit (wt. %)

№ п/п	№ образца	Ассоциация	Ag	Au	Сумма	Формула	Пробность, ‰
1	Yub-221	В кварце, рядом с магнетитом и гематитом	2.92	98.11	101.03	Au _{0.95} Ag _{0.50}	971
2			2.86	97.75	100.61	Au _{0.95} Ag _{0.50}	972
3		В борните с галеноклаусталитом	14.66	85.34	100.00*	Au _{0.76} Ag _{0.24}	853
4	Yub-1121/351	В пирите с раклиджитом	14.01	85.99	100.00*	Au _{0.77} Ag _{0.23}	860
5			25.49	74.50	99.99	Au _{0.62} Ag _{0.38}	745
6		В пирите	25.65	72.70	98.35	Au _{0.61} Ag _{0.39}	739
7		Со сфалеритом в пирите	26.70	73.21	99.91	Au _{0.60} Ag _{0.40}	733
8	Yub-1121/288	В халькопирите	19.65	81.09	100.74	Au _{0.69} Ag _{0.31}	805
9			21.42	79.54	100.96	Au _{0.67} Ag _{0.33}	788

Примечание. * – анализы нормированы к 100 % из-за малого размера зерна.

Note. * – the analyses are normalized to 100 % due to small grain size.

Таблица 2

Представительные анализы минералов Bi и Pb месторождения Юбилейное (мас. %)

Table 2

Representative analyses of Bi and Pb minerals from the Yubileinoe deposit (wt. %)

№ п/п	Bi	Pb	Te	S	Se	Сумма	Формула
1	38.49	16.39	43.67	–	1.58	100.13	(Pb _{0.89} Bi _{2.06}) _{Σ2.95} (Te _{3.83} Se _{0.20}) _{Σ4.05}
2	58.91	–	34.55	2.95	3.37	99.77	Bi _{2.05} Te _{1.97} (S _{0.67} Se _{0.31}) _{Σ0.98}
3	57.99	–	33.95	2.77	4.85	99.56	Bi _{2.01} Te _{1.92} (S _{0.63} Se _{0.44}) _{Σ1.07}
4	59.12	–	33.62	2.79	4.56	100.09	Bi _{2.05} Te _{1.91} (S _{0.63} Se _{0.42}) _{Σ1.05}
5	57.98	–	33.42	2.41	5.55	99.36	Bi _{2.03} Te _{1.91} (S _{0.55} Se _{0.51}) _{Σ1.06}
6	58.44	–	33.79	2.44	5.55	100.21	Bi _{2.02} Te _{1.92} (S _{0.55} Se _{0.51}) _{Σ1.06}
7	58.72	–	33.43	2.36	5.41	99.92	Bi _{2.05} Te _{1.91} (S _{0.54} Se _{0.50}) _{Σ1.04}
8	59.29	–	34.47	2.45	5.55	101.75	Bi _{2.03} Te _{1.93} (S _{0.55} Se _{0.50}) _{Σ1.05}
9	59.07	–	33.19	2.45	5.07	99.78	Bi _{2.07} Te _{1.90} (S _{0.56} Se _{0.47}) _{Σ1.03}
10	58.93	–	34.36	2.51	5.48	101.27	Bi _{2.02} Te _{1.93} (S _{0.56} Se _{0.50}) _{Σ1.06}

Примечание. Прочерк – элемент не обнаружен; анализ 1 – раклиджит, обр. Yub-221; анализы 2–10 – тетрадимит, обр. Yub-1121/351.

Note. Dash – not found; analysis 1 – rucklidgeite, sample Yub-221; analyses 2–10 – tetradymite, sample Yub-1121/351.

Обсуждение результатов

Можно предположить, что высокомагнезиальный хлорит-1 по времени образования синхронен с отложением магнетита и гематита, которые аккумуля-

лировали большую часть Fe в системе. Завершение формирования магнетит-гематитовой ассоциации привело к образованию менее магнезиального и более железистого хлорита-2. Температуры образования хлорита-1 и -2, рассчитанные по геотер-

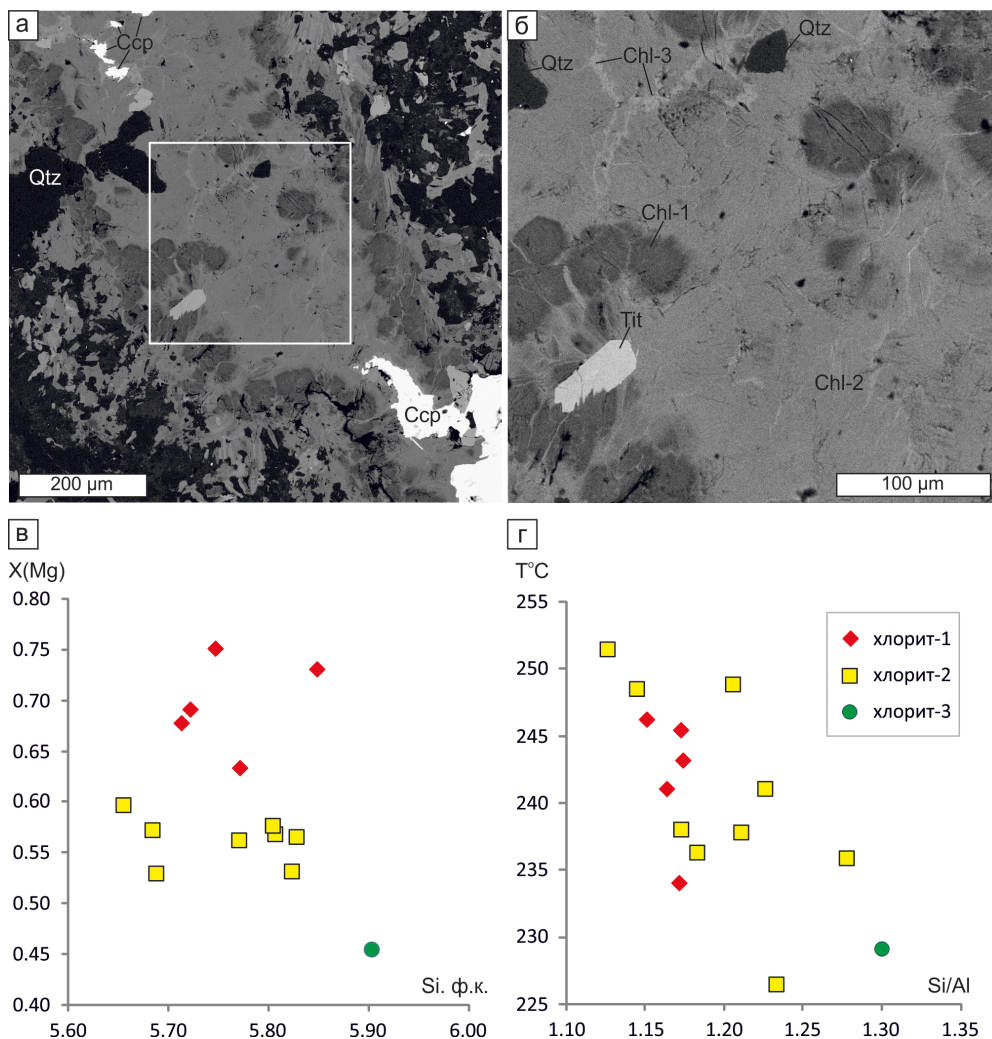


Рис. 4. Зональное строение агрегатов хлорита в обратно-рассеянных электронах (а, б), эволюция их состава (в) и вариации температуры образования хлорита месторождения Юбилейное (г).

Fig. 4. Zoned chlorite (BSE images, a, б), compositional variations (в) and formation temperature of chlorite of the Yubileinoe deposit (г).

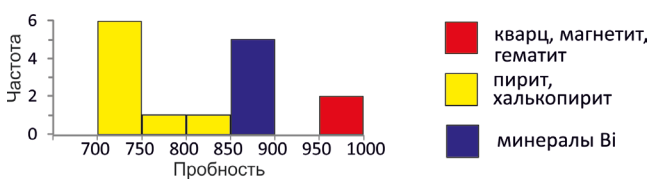


Рис. 5. Гистограмма пробности самородного золота месторождения Юбилейное.

Fig. 5. Histogram of native gold fineness of the Yubileinoe deposit.

мометру (Котельников и др., 2012), составили 234–246 °C (среднее 242 °C) и 226–251 °C (среднее 241 °C) (табл. 3), т. е. достаточно близки. Это позволяет говорить о том, что эволюция состава хлорита-1 и -2 была обусловлена, в первую очередь, химизмом флюида. Хлорит-3, близкий по времени

образования поздним рудным ассоциациям, кристаллизовался при температуре 229 °C (табл. 3).

Вариации значений пробности самородного золота, полученные в ходе настоящего исследования (733–971‰, рис. 5), несколько шире, чем опубликованные ранее величины от 879 до 967‰ (Беспав и др., 1997). Данные по составу самородного золота на других золото-порфировых месторождениях в литературе довольно ограничены. Например, на месторождении Белы Врх (Словакия) большая часть самородного золота связана с поздними образованиями (промежуточными аргиллизитами) и пробность золота обычно выше 900‰, причем она возрастает от ранних ассоциаций к поздним (Kodera et al., 2018). На месторождении Петропавловское (Полярный Урал) самородное золото свя-

Таблица 3

Химический состав (мас. %), формульные коэффициенты и температуры образования хлорита месторождения Юбилейное

Table 3

Chemical composition (wt. %), formula units and formation temperatures of chlorite of the Yubileinoe deposit

	Хлорит-1а				Хлорит-1б					Хлорит-2					Хлорит-3
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
SiO ₂	30.52	29.67	29.78	29.15	29.92	29.93	29.13	29.34	29.12	28.2	27.43	29.89	28.45	28.81	27.94
Al ₂ O ₃	22.06	21.47	21.57	21.49	20.97	21.76	21.95	21.23	20.89	19.52	18.22	20.57	21.09	20.28	18.24
FeO	13.97	17.18	14.02	17.84	24.37	20.17	22.16	22.90	24.98	23.74	23.13	26.91	25.48	24.31	29.0
MnO	0.81	0.82	0.99	0.50	0.65	0.94	1.00	0.78	0.96	0.64	0.39	0.51	0.83	0.60	0.53
MgO	25.07	22.62	22.89	21.65	18.48	20.48	19.25	18.10	16.52	17.57	17.18	15.94	16.62	18.7	13.81
Сумма	92.42	91.76	89.24	90.62	94.39	93.28	93.48	92.36	92.46	89.67	86.35	93.82	92.47	92.7	89.52
Формульные коэффициенты (на 20 катионов)															
Si	5.75	5.72	5.85	5.71	5.81	5.77	5.66	5.80	5.82	5.77	5.83	5.93	5.69	5.68	5.90
Al	4.90	4.88	4.99	4.96	4.80	4.94	5.02	4.95	4.92	4.71	4.56	4.81	4.97	4.71	4.54
Fe ²⁺	2.20	2.77	2.30	2.92	3.95	3.25	3.59	3.78	4.17	4.06	4.10	4.46	4.25	4.00	5.12
Mn	0.13	0.13	0.16	0.08	0.11	0.15	0.16	0.13	0.16	0.11	0.07	0.09	0.14	0.10	0.09
Mg	7.03	6.50	6.70	6.32	5.34	5.88	5.57	5.33	4.92	5.36	5.44	4.71	4.95	5.50	4.35
X(Fe)	0.25	0.31	0.27	0.32	0.43	0.37	0.40	0.42	0.47	0.44	0.43	0.49	0.47	0.43	0.55
X(Mg)	0.75	0.69	0.73	0.68	0.57	0.63	0.60	0.58	0.53	0.56	0.57	0.51	0.53	0.57	0.45
Al(IV)	2.25	2.28	2.15	2.29	2.19	2.23	2.34	2.20	2.18	2.23	2.17	2.07	2.31	2.32	2.10
Al(VI)	2.64	2.60	2.84	2.68	2.60	2.72	2.68	2.75	2.75	2.48	2.39	2.74	2.66	2.40	2.44
Si/Al	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.1	1.2	1.2	1.2	1.3	1.2	1.1	1.2	1.3
T, °C	243	245	234	246	238	241	251	238	236	241	236	226	249	249	229

Примечание. Температуры образования рассчитаны по методу (Котельников и др., 2012).

Note. Formation temperatures are calculated after (Kotelnikov et al., 2012).

Выводы

зано с золото-теллуридной ассоциацией и по отношению к пириту и халькопириту является более поздним (Викентьев и др., 2017). Золото высокопробное, обычно более 800‰, ассоциирует с теллуридами Au, Ag, Bi и Pb и отлагалось при температурах 295–130 °C. Такие же высокая пробность и невысокие температуры образования характерны для самородного золота месторождения золото-порфирирового месторождения Рябиновое (Коваленкер и др., 1996). Таким образом, высокая пробность является типичной для золото-порфирировых месторождений, более того, самородное золото, как правило, входит в состав поздних, относительно низкотемпературных минеральных ассоциаций, где часто ассоциирует с теллуридами. Это позволяет считать температуры, полученные нами по хлориту вполне реальными.

Основной минеральной формой Au и Ag в рудах золото-порфирирового месторождения Юбилейного (Казахстан) является самородное золото, пробность которого варьирует от 733 до 971‰. Серебро в единичных случаях присутствует также в форме теллуридов. Наиболее высокопробное самородное золото (970‰) встречено в ассоциации с магнетитом, а более низкопробное (733–860‰) – с пиритом, халькопиритом и минералами Bi. Минералы Au и Ag отлагались при температурах 250–230 °C. В целом, минеральные формы и ассоциации благородных металлов месторождения являются типичными для золото-порфирировых месторождений.

Автор благодарит А.И. Грабежева за предоставленную коллекцию образцов и А.Н. Некрасова за ЭДС анализы. Автор также выражает признательность анонимному рецензенту за конструктивные замечания.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИГЕМ РАН.

Литература

- Абдулин А.А., Байдильдин Э.А., Касымов М.А., Матвиенко В.Н., Тапалов Е.Д., Тельгузиев А.Т. (1976) Металлогения Мугоджар. Алма-Ата, Наука КазССР, 280 с.
- Андреев А.В., Гирфанов М.М., Куликов Д.А., Мигачёв И.Ф., Минина О.В., Авилова О.В., Красносельских А.А., Старостин И.А., Черемисин А.А. (2018) Рудные районы с медно-порфировым оруденением – перспективная минерально-сырьевая база меди Южного Урала. *Отечественная геология*, (4), 3–17.
- Беспяев Х.А., Глоба В.А., Абишев В.М., Гуляева Н.Я. (1997) Месторождения золота Казахстана. Справочник. Алматы, Информационно-аналитический центр геологии, экологии и природных ресурсов Республики Казахстан, 232 с.
- Викентьев И.В., Мансуров Р.Х., Иванова Ю.Н., Тюкова Е.Э., Соболев И.Д., Абрамова В.Д., Выхристенко Р.И., Хубанов В.Б., Трофимов А.П., Грознова Е.О., Двуреченская С.С., Кряжев С.Г. (2017) Золото-порфировое Петропавловское месторождение (Полярный Урал): геологическая позиция, минералогия и условия образования. *Геология рудных месторождений*, 59(6), 501–541.
- Годовой отчет за 2015 г. (2015) АО AltynEx Company, 43 с. https://kase.kz/files/emitters/ATEC/atecp_2015_rus.pdf. Последнее обращение 01/05/2020.
- Грабежев А.И. (2014) Юбилейное Cu–Au порфировое месторождение (Южный Урал, Россия): SHRIMP-II U–Pb возраст циркона и изотопно-геохимические особенности рудоносных гранитоидов. *Доклады Академии наук*, 454(3), 315–318.
- Грабежев А.И., Белгородский Е.А. (1992) Продуктивные гранитоиды и метасоматиты медно-порфировых месторождений. Екатеринбург, ИГГ УрО РАН, 199 с.
- Коваленкер В.А., Мызников И.К., Кочетков А.Я., Наумов В.Б. (1996) Платиноносное золото-сульфидное оруденение Рябинового щелочного массива (Центральный Алдан, Россия). *Геология рудных месторождений*, 38(4), 345–356.
- Котельников А.Р., Сук Н.И., Котельникова З.А., Щекина Т.И., Калинин Г.М. (2012) Минеральные геотермометры для низкотемпературных парагенезисов. *Вестник ОНЗ РАН*, 4, NZ9001, doi:10.2205/2012NZ_ASEMPG.
- Нарвайт Г.Э., Руденко Б.М., Мирошниченко Л.А., Жуков Н.М. (1974) Медное оруденение Мугоджар. Алма-Ата, Наука КазССР, 174 с.
- Плотинская О.Ю., Бакшеев И.А., Минервина Е.А. (2018) Распределение РЗЭ в шеелите золото-порфирового месторождения Юбилейное (Ю. Урал) по данным LA-ICPMS. *Геология рудных месторождений*, 60(4), 401–410.
- Bailey S.W. (1988) Chlorites: structures and crystal chemistry. *Hydrous Phyllosilicates (Exclusive of Micas)*. *Reviews in Mineralogy*, 19. Washington, D.C., Mineralogical Society of America, 347–403.
- Koděra P., Kozák J., Brčeková J., Chovan M., Lexa J., Jánošík M., Beroň A., Uhlík P., Bakos F. (2018) Distribution and composition of gold in porphyry gold systems: example from the Biely Vrch deposit, Slovakia. *Mineralium Deposita*, 53, 1193–1212.
- Plotinskaya O.Y., Grabezhev A.I., Tessalina S., Seltmann R., Groznova E.O., Abramov S.S. (2017) Porphyry deposits of the Urals: geological framework and metallogeny. *Ore Geology Reviews*, 85, 153–173.
- Seltmann R., Porter T.M., Pirajno F. (2014) Geodynamics and metallogeny of the Central Eurasian porphyry and related epithermal mineral systems: a review. *Journal of Asian Earth Sciences*, 79, 810–841.
- Shatov V.V., Moon C. J., Seltmann R. (2014) Discrimination between volcanic associated massive sulphide and porphyry mineralisation using a combination of quantitative petrographic and rock geochemical data: A case study from the Yubileinoe Cu–Au deposit, western Kazakhstan. *Journal of Geochemical Exploration*, 147, 26–36.
- Sillitoe R.H. (2010) Porphyry copper systems. *Economic Geology*, 105, 3–41.

References

- Abdulin A.A., Baidildin E.A., Kasymov M.A., Matvienko V.N., Tapalov E.D., Tel'guziev A.T. (1976) [Metallogeny of Mugodzhary]. Alma-Ata, Nauka KazSSR, 280 p. (in Russian).
- Andreev A.V., Girfanov M.M., Kulikov D.A., Migachev I.F., Minina O.V., Avilova O.V., Krasnoselskih A.A., Starostin I.A., Cheremisin A.A. (2018) [Ore districts with porphyry copper mineralization – promising mineral base of the South Urals]. *Otechestvennaya geologiya [National Geology]*, (4), 3–17 (in Russian).
- [Annual report for 2015] (2015) AO AltynEx Company 43 p. https://kase.kz/files/emitters/ATEC/atecp_2015_rus.pdf. Last accessed 01/05/2020. (in Russian).
- Bailey S.W. (1988) Chlorites: structures and crystal chemistry. *Hydrous Phyllosilicates (Exclusive of Micas)*. *Reviews in Mineralogy*, 19. Washington, D.C., Mineralogical Society of America, 347–403.
- Bespaev H.A., Globa V.A., Abishev V.M., Gulyaeva N.Ya. (1997) [Gold fields of Kazakhstan. Reference book]. Almaty, Informatcionno-analiticheskiy tsentr geologii, ekologii i prirodnyh resursov Respubliki Kazachstan. 144 p. (in Russian).
- Grabezhev A.I. (2014) The Yubileinoe porphyry Cu–Au deposit (South Urals, Russia): SHRIMP-II U–Pb zircon age and geochemical features of ore-bearing granitoids. *Doklady Earth Sciences*, 454, 72–75.
- Grabezhev A.I., Belgorodskii E.A. (1992) [Ore-bearing granitoids and metasomatites of copper porphyry deposits]. Yekaterinburg, Nauka, 199 p. (in Russian).

- Koděra P., Kozák J., Brčková J., Chovan M., Lexa J., Jánošík M., Biroň A., Uhlík P., Bakos F.** (2018) Distribution and composition of gold in porphyry gold systems: example from the Biely Vrch deposit, Slovakia. *Mineralium Deposita*, **53**, 1193–1212.
- Kotelnikov A.R., Suk N.I., Kotelnikova Z.A., Tschekina T.I., Kalinin G.M.** (2012) Mineral geothermometers for low temperature paragenesis. *Vestnik Otdeleniya nauk o Zemle RAN [Bulletin of Earth Sciences Branch of RAS]*, (4), NZ9001, doi:10.2205/2012NZ_ASEMPG.
- Kovalenker V.A., Myznikov I.K., Kochetkov A.Y., Naumov V.B.** (1996) [PGE-bearing gold-sulfide mineralization in the Ryabinovyi alkaline massif, Central Aldan, Russia]. *Geologiya Rudnykh Mestorozhdeniy [Geology of Ore Deposits]*, **38**, 307–317. (in Russian)
- Narvait G.E., Rudenko B.M., Miroshnichenko L.A., Zhukov N.M.** (1974) [Copper mineralization of Mugodzhary]. Alma-Ata, Nauka 174 p. (in Russian).
- Plotinskaya O.Yu., Baksheev I.A., Minervina E.A.** (2018) REE distribution in scheelite from the Yubileinoe porphyry gold deposit, South Urals: evidence from LA-ICP-MS data. *Geology of Ore Deposits*, **60**(4), 355–364.
- Plotinskaya O.Y., Grabezhev A.I., Tesselina S., Seltmann R., Groznova E.O., Abramov S.S.** (2017) Porphyry deposits of the Urals: geological framework and metallogeny. *Ore Geology Reviews*, **85**, 153–173.
- Seltmann R., Porter T.M., Pirajno F.** (2014) Geodynamics and metallogeny of the Central Eurasian porphyry and related epithermal mineral systems: a review. *Journal of Asian Earth Sciences*, **79**, 810–841.
- Shatov V.V., Moon C. J., Seltmann R.** (2014) Discrimination between volcanic associated massive sulphide and porphyry mineralisation using a combination of quantitative petrographic and rock geochemical data: A case study from the Yubileinoe Cu–Au deposit, western Kazakhstan. *Journal of Geochemical Exploration*, **147**, 26–36.
- Sillitoe R.H.** (2010) Porphyry copper systems. *Economic Geology*, **105**, 3–41.
- Vikent'ev I.V., Mansurov R.Kh., Ivanova Yu.N., Tyukova E.E., Sobolev I.D., Abramova V.D., Vykhristenko R.I., Trofimov A.P., Khubanov V.B., Groznova E.O., Dvurechenskaya S.S., Kryazhev S.G.** (2017) Porphyry-style Petropavlovskoe gold deposit, the Polar Urals: geological position, mineralogy, and formation conditions. *Geology of Ore Deposits*, **59**, 482–520.

Статья поступила в редакцию 13 мая 2020 г.

**УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ШЛАКОВ
БРОНЗОВОГО ВЕКА ЮЖНОГО УРАЛА И КАЗАХСТАНА****М.Н. Анкушев, Д.А. Артемьев, И.А. Блинов***Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН,
Институт минералогии, г. Миасс, Челябинская обл., 456317 Россия; ankushev_maksim@mail.ru***FORMATION CONDITIONS OF THE
BRONZE AGE METALLURGICAL SLAGS OF THE SOUTH URALS AND KAZAKHSTAN****M.N. Ankushev, D.A. Artemyev, I.A. Blinov***South Urals Federal Research Center of Mineralogy and Geoecology UB RAS, Institute of Mineralogy, Miass,
Chelyabinsk oblast, 456317 Russia; ankushev_maksim@mail.ru*

Среди большого разнообразия металлургических шлаков из памятников бронзового века Южного Урала и Казахстана авторами выделено четыре основных минералогических типа: оливиновый хромитсодержащий, оливиновый сульфидсодержащий, стекловатый сульфидсодержащий и пироксеновый. Типы шлаков значительно отличаются между собой по морфологии образцов, основным и второстепенным минералам, составу расплавных включений. Оценка температуры расплава и динамики ее изменений проведена на основе анализа фазовых диаграмм состояния и экспериментальных исследований. Исходя из онтогении новообразованных минералов, реликтовых включений и предполагаемых температур для всех типов шлаков предложены модели кристаллизации.

Илл. 15. Табл. 3. Библ. 46.

Ключевые слова: металлургический шлак, бронзовый век, температура расплава, модель кристаллизации, Южный Урал, Казахстан.

Four main mineralogical types are identified among a wide variety of metallurgical slags from the Bronze Age sites of the South Urals and Kazakhstan: chromite-bearing olivine, sulfide-bearing olivine, glassy sulfide-bearing and pyroxene. The slag types significantly differ in morphology, major and accessory minerals and composition of melt inclusions. The temperature of melt and the dynamics of its changes are estimated from phase diagrams and experimental studies. Crystallization models are proposed on the basis of ontogeny of newly formed minerals, relict inclusions, and possible temperatures for all slag types.

Figures 15. Tables 3. References 46.

Key words: metallurgical slags, Bronze Age, melt temperature, crystallization model, South Urals, Kazakhstan.

Введение

В настоящее время существует большое количество работ, посвященных археометаллургии Урало-Казахстанского региона – крупного горно-металлургического центра бронзового века (Черников, 1960; Черных, 1970). Большая часть из них посвящена типологии, составу и технологии изготовления металлических изделий (Аванесова, 1991; Дегтярева, 2010). Более скромно освещены шлаки и другие продукты металлургического передела (Каргалы...

2004; Григорьев, 2013; Зайков и др., 2013). В публикациях основное внимание уделяется задаче определения источников рудного сырья. Не менее важной задачей археометрии является их морфологическая и минералого-геохимическая типизация. Учитывая разрозненность находок и сильную неоднородность в местонахождениях древних шлаков, обобщение материалов по большой территории способно помочь в изучении горно-металлургических технологий и путей их распространения.

Получить информацию о технологиях металлургии бронзового века помогает установление температуры расплава и порядка кристаллизации минералов в шлаках. При этом в отечественной литературе известно не так много публикаций, где рассмотрены минералогия и условия образования древних шлаков. Наиболее цельной работой является монография С.А. Григорьева (2013), где на основе изучения свыше двух тысяч образцов древних шлаков и медных руд Северной Евразии автор приводит их минералогическую типизацию, рассматривает возможные источники медного сырья и легирующих примесей, делает выводы о технологии металлургии бронзового и раннего железного века. Однако некоторые минералогические группы, выделенные автором, как нам кажется, частично перекликаются между собой и могут принадлежать к одному типу.

В настоящей статье предложена оригинальная минералогическая типизация, основанная на главных и реликтовых минералах металлургических шлаков, которая отражает как источники вещества, так и применяемые технологии. Основной целью работы стало установление особенностей условий образования для выделенных типов шлаков из археологических памятников бронзового века Южного Урала и Казахстана. Технологические аспекты металлургии бронзового века рассматриваются, главным образом, на основе изучения фазовых диаграмм и последовательности минералообразования.

Материалы и методы

В работе использовано свыше 200 образцов металлургических шлаков. Минералогия шлаков и особенности состава различных минералов установлены методом оптической (Olympus BX 51) и электронной микроскопии (Tescan VEGA 3 sbu, ускоряющее напряжение 20 кВ, живое время 120 с, поглощенный ток на эталоне Со около 260 рА, аналитик И.А. Блинов).

Минералогические типы шлаков

На основе изучения реликтовых и новообразованных минералов металлургических шлаков бронзового века Южного Зауралья и Приуралья, а также Западного и Центрального Казахстана (рис. 1) выделено четыре минералогических типа: оливинный хромитсодержащий, оливинный сульфидсодержащий, стекловатый сульфидсодержащий и пироксеновый. Распространение этих типов на археологических памятниках приведено в таблице 1.

Оливинные хромитсодержащие шлаки представляют собой фрагменты шлаковых лепешек,

образующихся над слитком выплавленной меди (рис. 2а). Верхняя сторона лепешки неровная, на ней часто фиксируются отпечатки растительности и древесины. Нижняя часть (примыкающая к слитку металла) ровная, стекловидная, с большим количеством пор от выходящих газов. Шлаки этого типа имеют характерный бортик (или закраину), образующуюся при медленном стекании расплава. Самые крупные фрагменты этого типа имеют размер 5–7 см, но обычно встречаются обломки величиной 2–3 см. Цвет шлаков темно-бурый, темно-серый до черного. Пористость неравномерная (1–10 % от образца). Текстура микропорфировая.

Этот тип шлаков обнаружен на укрепленных поселениях синташтинской культуры (Сарым-Саклы) и на синташтинских горизонтах многослойных памятников бронзового века (Каменный Амбар, Устье I, Левобережное). На поселениях Левобережное и Устье I найдены практически целые лепешки шлака (Древнее..., 2013; Петров и др., 2018). В Приуралье такой тип зафиксирован на Турганикском поселении, содержащем материалы энеолита, ямного, абашевского и срубного времени, и руднике Кзылоба, относящемуся к срубной культуре. Шлаки сложены оливинном (60–80 %, здесь и далее приведена доля от общего объема образца), магнетитом (10–30 %), стеклом (10–20 %) и реликтивными хромшпинелидами (1 %, редко более). На Турганикском поселении в шлаках также встречаются пироксены (до 30 %). Единичны реликтовые находки обломков серпентинитов и кварца, а также микровключения сульфидов.

Оливин в шлаках образует идиоморфные призматические кристаллы часто с хорошо выраженной зональностью (рис. 3а, б, в) и скелетные кристаллы (рис. 3г, д, е). Минерал представлен фаялитом, однако центральные части кристаллов обогащены форстеритовым миналом, вплоть до соответствия железистому форстериту (Анкушев и др., 2018). В отраженном свете и на BSE снимках на периферии зерен видна более светлая кайма, характеризующаяся повышенным содержанием Fe по сравнению с центральными частями; иногда встречается ступенчатая и ритмичная зональность.

Магнетит образует идиоморфные индивиды размером 0.05–0.2 мм, скелетные кристаллы и мелкие симплектитовые вроски в оливине. Количество магнетита в образцах не более 10–20 %.

Стекло вмещает большое количество мелких цепочечных и перистых кристаллов оливина и магнетита. Оно содержит больше Si и Ca и меньше Fe, чем оливин, а также Al, Na и K. Состав стекла ко-

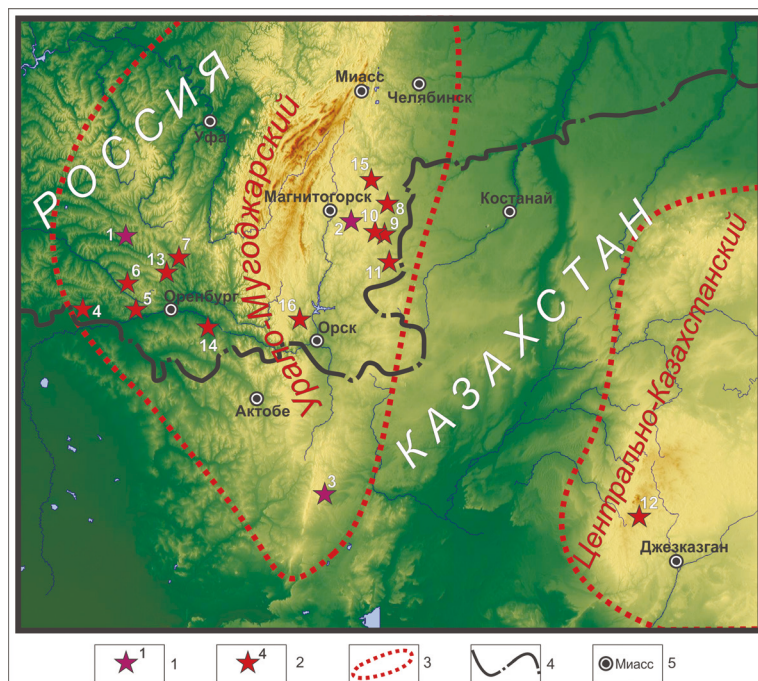


Рис. 1. Схема расположения археологических памятников с изученными шлаками.

1 – археологические микрорайоны; 2 – археологические поселения и рудники; 3 – горно-металлургические центры бронзового века; 4 – современная граница Российской Федерации и Республики Казахстан; 5 – современные города.

Археологические памятники: 1 – Ивановский микрорайон (поселения Ивановка, Токское, Турганик); 2 – Зингейский микрорайон (поселения Сарым-Саклы, Кацбах I, Кацбах VI, рудник Воровская яма); 3 – Сарлыбайский микрорайон (поселение Сарлыбай III, рудник Сарлыбай); 4–12 – поселения: 4 – Кузьминковское II, 5 – Родниковое, 6 – Покровское, 7 – Булановское II, 8 – Устье I, 9 – Каменный Амбар, 10 – Коноплянка, 11 – Левобережное, 12 – Талдысай; 13–16 – рудники: 13 – Ордынский овраг, 14 – Кзылоба, 15 – Новотемирский, 16 – Ишкининский.

Fig. 1. Scheme of archaeological sites with studied slags:

1 – archaeological microregions; 2 – archaeological settlements and mines; 3 – Bronze Age mining and metallurgical centers; 4 – current boundary of Russian Federation and Republic of Kazakhstan; 5 – present-day towns.

Archaeological sites: 1 – Ivanovka microregion (settlements of Ivanovka, Tokskoe, Turganik); 2 – Zingeyka microregion (settlements of Sarym-Sakly, Katzbakh I, Katzbakh VI; Vorovskaya Yama mine); 3 – Sarlybay microregion (settlement of Sarlybay III; Sarlybay mine); 4–12 – settlements: 4 – Kuzminkovskoe II, 5 – Rodnikovoe, 6 – Pokrovskoe, 7 – Bulanovskoe II, 8 – Ust'e I, 9 – Kamenny Ambar, 10 – Konoplyanka, 11 – Levoberezhnoe, 12 – Taldysai; 13–16 – mines: 13 – Orda Ovrage, 14 – Kzyloba, 15 – Novy Temir, 16 – Ishkinino.

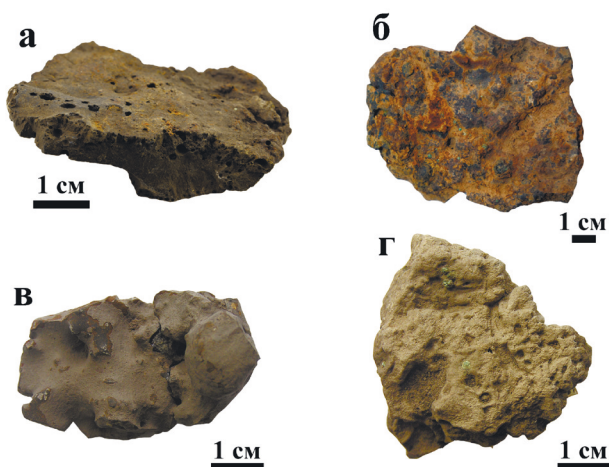


Рис. 2. Фрагменты оливиновых хромитсодержащих (а), оливиновых сульфидсодержащих (б), стекловатых сульфидсодержащих шлаков (в) и пироксеновых (г) шлаков бронзового века.

Fig. 2. Fragments of Bronze Age chromite-bearing olivine (a), sulfide-bearing olivine (b), sulfide-bearing glassy (v) and pyroxene (r) slags.

леблется в шлаках из разных поселений и в разных образцах, в частности, по содержаниям Si, Al, Fe и Ca (табл. 2). В целом, состав стекла хромитсодержащих образцов соответствует основным, редко ультраосновным и средним породам, петрохимический ряд нормальный, редко умеренно щелочной (рис. 4).

Реликтовые минеральные включения представлены хромшпинелидами размером 0.1–0.5 мм,

Таблица 1
 Археологические памятники бронзового века Южного Урала и Казахстана и типы металлургических шлаков
 Bronze Age archaeological sites of the South Urals and Kazakhstan and metallurgical slag types

Археологический памятник	Культурно-исторический период и абсолютный возраст памятника	Тип шлака
Каменный Амбар	Синташтинско-петровский (2030–1870 гг. до н.э.) (Корякова и др., 2011; Erimakhov, Krause, 2013)	Ol-Chr
Сарым-Саклы	Срубно-алакульский (1980–1780 гг. до н.э.) (Корякова и др., 2011; Erimakhov, Krause, 2013)	Ol-Sulf
Левобережное	Синташтинский (Зданович, Батанина, 2007)	Ol-Chr
Устье I	Синташтинский (1930–1770 гг. до н.э.), финал (Петров и др., 2018)	Ol-Chr
Коноплянка	Синташтинский, петровский (2030–1740 гг. до н.э.) (Древнее Устье..., 2013)	Ol-Chr
Кацбах I	Петровский, срубно-алакульский (1920–1745 гг. до н.э.) (Шарапова и др., 2014)	Ol-Sulf
Кацбах VI	Срубно-алакульский, финал (Анкушев и др., 2016)	Px
Рудник Воровская яма	Срубно-алакульский (Анкушев и др., 2016)	Gl-Sulf
	Срубно-алакульский (Зайков и др., 2005)	Px
	<i>Приуральский горно-металлургический центр</i>	
Турганинское	Ямный (3940–3480 гг. до н.э.), абашевский, срубный (Моргунова и др., 2017)	Ol-Chr
Родниковое	Абашевский, срубно-алакульский, финал (Кушцова, Файзуллин, 2012)	Gl-Sulf, Px
Ивановское	Срубный (Моргунова, Порохова, 1989)	Gl-Sulf
Токское	Срубный (Моргунова, Порохова, 1989)	Gl-Sulf
Покровское	Срубный (Порохова, 1989)	Gl-Sulf
Булановское II	Абашевский, синташтинский, срубно-алакульский, финал (Моргунова, Халяпин, 2003)	Gl-Sulf
Кузьминковское II	Срубно-алакульский (Моргунова и др., 2001)	Gl-Sulf
Рудник Ордьинский овраг	Срубно-алакульский (Богданов и др., 2018)	Gl-Sulf
Рудник Кзылоба	Срубно-алакульский (Богданов и др., 2018)	Gl-Sulf
	<i>Западный и Центральный Казахстан</i>	
Сарлыбай III	Срубно-алакульский (Ткачев и др., 2013)	Gl-Sulf
Талдысай	Петровский, алакульский, финал (Ермолаева и др., 2020)	Gl-Sulf, Ol-Sulf

Примечание. Минералогические типы шлаков: Ol-Chr – оловянистый хромитсодержащий, Ol-Sulf – оловянистый сульфидсодержащий, Gl-Sulf – стекловатый сульфидсодержащий, Px – пироксеновый.

Note. Mineralogical types of slags: Ol-Chr – chromite-bearing olivine, Ol-Sulf – sulfide-bearing olivine, Gl-Sulf – sulfide-bearing glassy, Px – pyroxene.

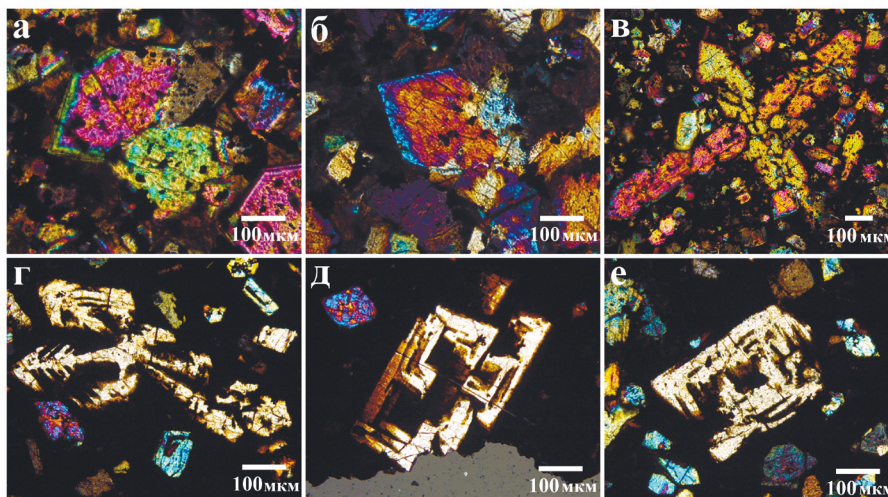


Рис. 3. Морфология кристаллов оливина в хромитсодержащем металлургическом шлаке:
 а, б – зональные призматические кристаллы, поселение Устье I, обр. 161у-10864; в – сросток зональных удлиненных кристаллов, поселение Устье I, обр. 161у-10864; г, д, е – скелетные кристаллы, поселение Каменный Амбар, обр. 718/4027. Шлиф, с анализатором.

Fig. 3. Morphology of olivine crystals in metallurgical chromite-bearing olivine slag:
 а, б – zoned prismatic crystals, settlement of Ust'e I, sample 161у-10864; в – intergrowth of zoned elongated crystals, settlement of Ust'e I, sample 161у-10864; г, д, е – skeletal crystals, settlement of Kamenny Ambar, sample 718/4027. Thin section with analyzer.

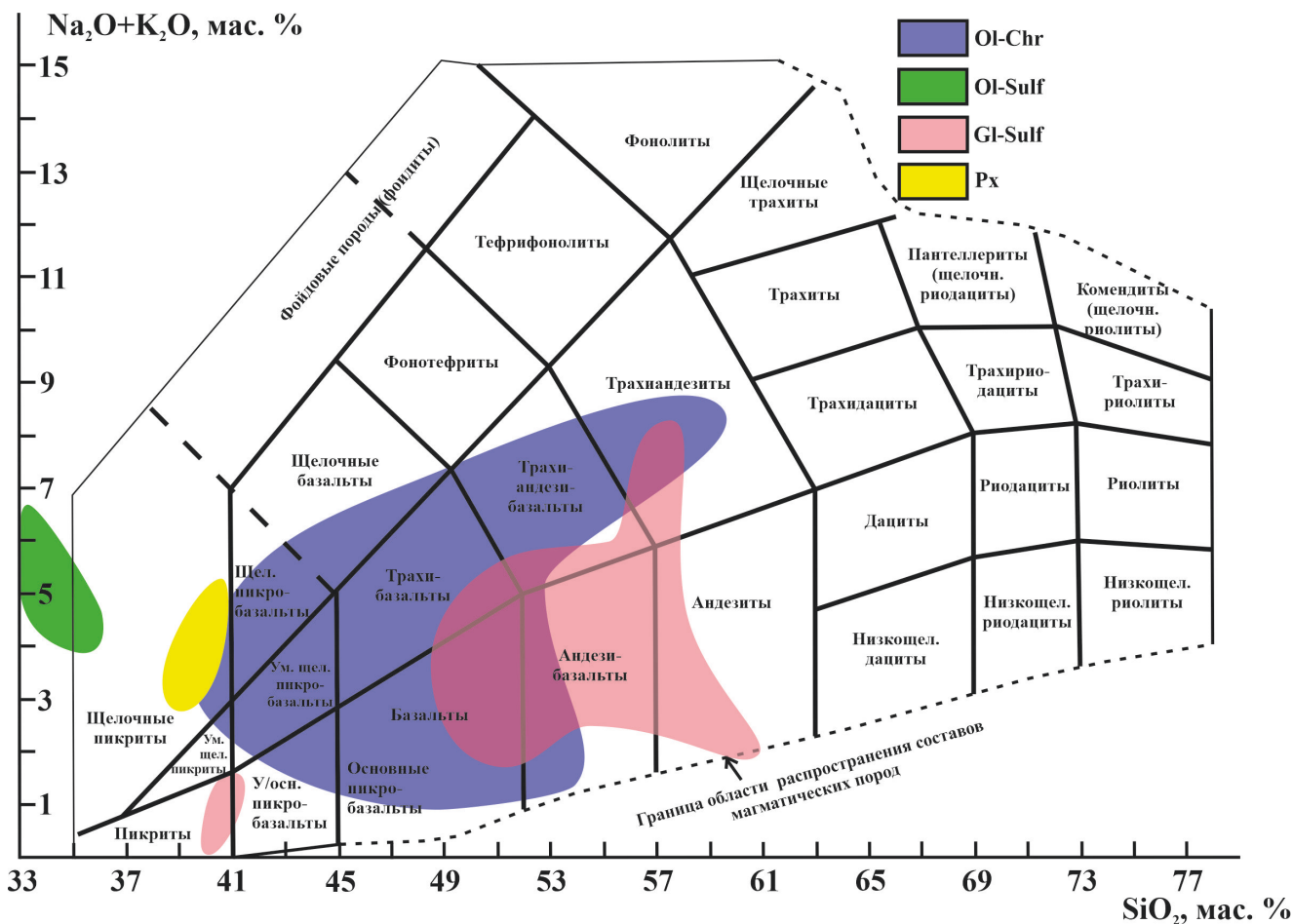


Рис. 4. Поля состава стекла различных типов металлургических шлаков бронзового века на TAS диаграмме.
 Fig. 4. Composition of glass from various Bronze Age metallurgical slags on TAS diagram.

Таблица 2
Table 2

Средний состав стекла в металлургических шлаках поселений бронзового века на Южном Урале (мас. %)

Average composition of glass in metallurgical slags of the Bronze Age settlements of the South Urals (wt. %)

№ п/п	Объект и тип шлака	№ обр.	N	SiO ₂	FeO	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	CuO	Cu ₂ O	SO ₃	MnO	Cl	BaO			
1	Турганинское (OI-Chr)	П25-3ш-1	4	48.0	33.55	2.22	10.47	2.31	0.28	1.07	0.18	0.96	0.72	—	—	—	—	—			
2		П25-6ш	3	47.41	22.47	5.73	17.92	0.19	1.4	—	0.42	2.08	—	—	—	—	—	0.15			
3		3110/718	3	44.70	27.29	10.78	14.02	—	0.78	1.98	1.10	0.13	0.62	—	—	—	—	—	—		
4	Каменный Амбар (OI-Chr)	3260д/718	3	50.82	34.02	7.10	5.25	—	0.47	1.10	0.18	0.65	0.35	—	—	—	—	—	—		
5		342-2	5	34.59	36.15	7.94	9.75	0.12	1.47	3.40	—	5.63	0.28	—	0.18	0.27	—	—	0.22		
6	Каменный Амбар (OI-Sulf)	161у-1677	3	50.36	22.06	14.86	7.02	0.82	0.51	2.42	0.74	0.98	0.18	—	0.07	—	—	—	—		
7		161у-9187	1	50.84	21.02	14.03	5.62	0.82	0.34	4.84	0.25	1.23	—	—	—	—	—	—	—		
8		Устье (OI-Chr)	161у-10472	2	55.59	15.28	17.10	2.69	0.91	0.33	6.90	0.62	0.41	—	—	—	0.07	—	—	—	
9			161у-10656	3	48.11	22.14	13.46	8.34	1.87	0.14	3.27	0.37	1.78	0.14	—	—	0.31	—	—	—	
10		Сарым-Саклы (OI-Chr)	161у-10864	2	42.81	24.73	10.16	15.07	0.29	1.14	3.45	0.21	1.60	0.29	—	—	0.37	—	—	—	
11			w641-10-23	3	49.99	19.74	13.46	10.85	0.40	0.78	1.24	0.63	0.27	—	0.43	—	—	—	—	—	
12			w641-30-55	3	44.63	21.94	13.94	13.24	—	1.33	2.09	0.94	0.68	—	—	0.74	—	—	—	—	
13			w641-30-85	4	51.25	24.75	7.87	11.25	1.53	0.52	1.27	0.43	0.45	—	—	0.55	—	—	—	—	
14			Левобережное (OI-Chr)	Син II 264	4	41.01	29.37	13.86	10.94	—	0.43	2.20	0.76	0.95	0.11	—	0.07	—	—	—	—
15				Син II 529	3	48.47	21.14	17.63	6.19	0.54	0.45	3.25	0.54	0.53	0.16	—	0.45	—	—	—	—
16	Син II 709			3	43.1	24.8	14.55	12.10	0.06	0.44	2.16	0.78	0.99	0.38	—	0.32	—	—	—	0.10	
17	Кацбах I (Px)		w937-20-1s	1	49.43	25.76	2.07	17.59	2.07	0.26	0.59	—	0.37	—	—	—	1.37	—	—	—	
18		Воровская яма (Px)	ВЯ 100-3	2	55.08	3.20	21.00	1.11	0.23	0.66	17.99	0.10	—	—	—	—	—	—	—		
19	Родниковое (Gl-Sulf)*	П-87-1ш	4	39.69	32.13	4.06	5.59	0.49	1.30	2.56	—	0.53	—	—	—	—	0.04	12.65			
20		П-89 ш-1	3	54.22	11.75	8.04	12.56	1.92	2.15	2.75	0.67	0.28	1.80	—	—	—	0.18	3.62			
21		Ивановское (Gl-Sulf)	П-89-6ш	4	52.18	7.55	9.08	10.67	1.61	2.01	2.90	0.43	—	9.50	0.23	—	0.03	4.00			
22	Ордынский овраг (Gl-Sulf)	П-22-1ш	3	57.35	9.17	8.44	9.75	1.53	1.58	1.25	0.39	0.07	0.28	0.40	—	—	0.89	8.89			
23		П-22-2ш	3	54.11	10.6	8.96	7.59	2.33	2.10	1.36	0.83	0.82	0.66	—	0.12	—	0.23	10.38			
24	Кзылбаба (OI-Chr)	П-81ш	3	51.61	17.88	13.70	7.82	2.28	2.06	3.25	0.70	0.81	—	—	—	0.28	—	—	—		

Примечание. Здесь и в табл. 3, прочерк – не обнаружено; N – количество анализов. Суммы анализов в пределах 99–101 %. В составе также присутствует: * – 0.56 мас. % SrO (среднее).

Note. Here and in Table 3, dash - not detected; N – the number of analyses. The total of the analyses in the range of 99–101 %. * – 0.56 wt. % SrO (on average).

Таблица 3

Состав реликтов серпентина в шлаках (мас. %)

Table 3

Composition of serpentinite relics in slags (wt. %)

№	Образец, поселение	Анализ	SiO ₂	MgO	FeO	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	NiO	CaO	Сумма
1	w641-30-85, Сарым-Саклы	16129I	48.25	44.91	4.48	—	—	—	—	—	97.64
2	161у-10864, Устье	16105J	50.72	46.08	2.22	0.46	0.20	—	0.32	—	100*

Примечание. * – нормировано на 100 %.

Note. * – normalized to 100 %.

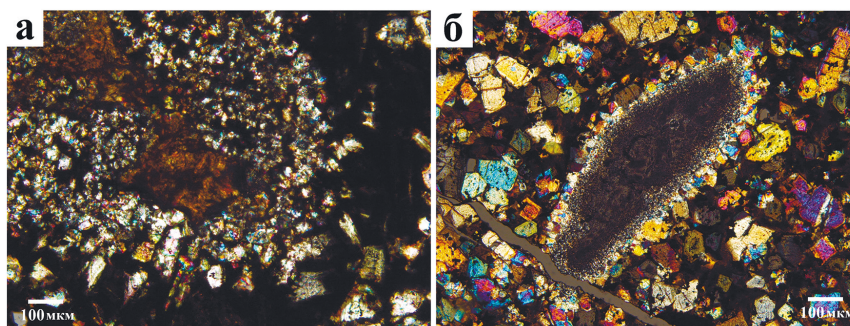
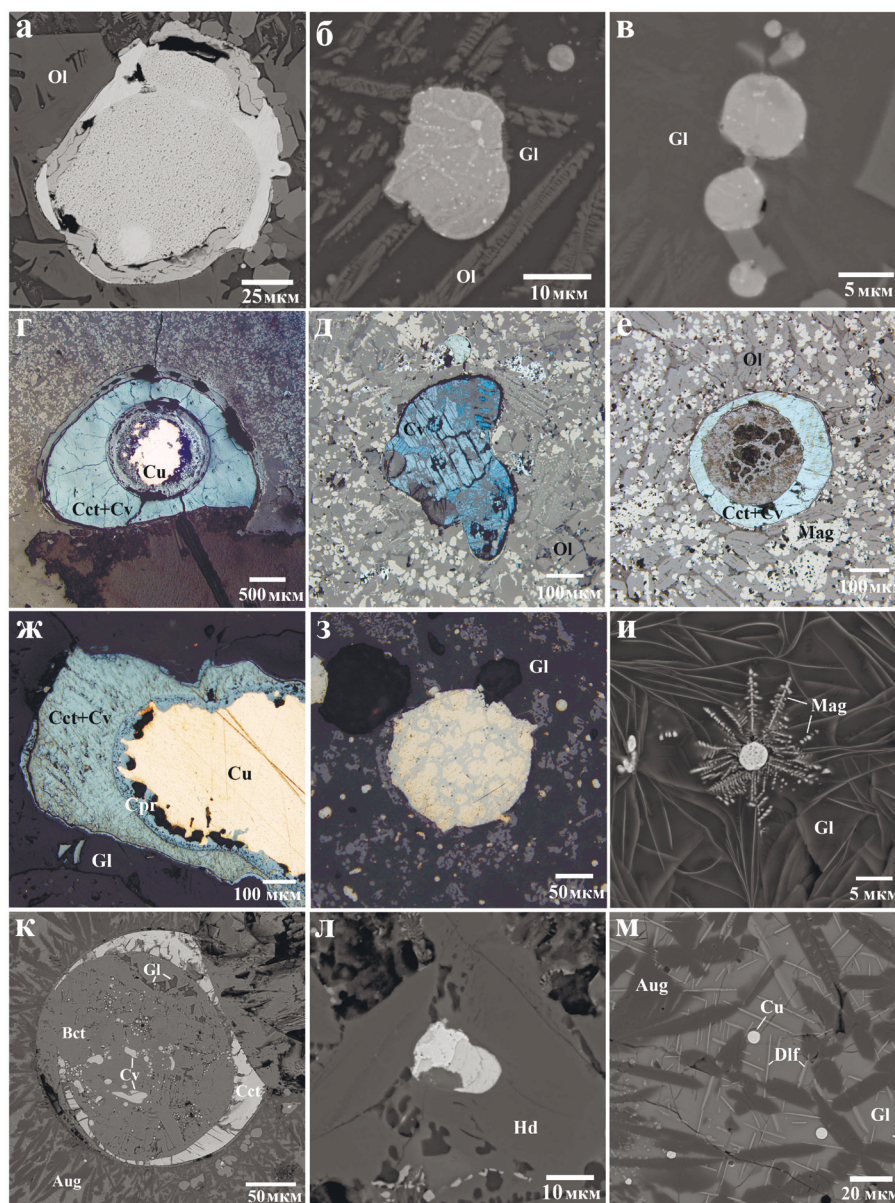


Рис. 5. Реликты серпентина с каймой новообразованного оливина в хромитсодержащем металлургическом шлаке: а – поселение Каменный Амбар, образец 718-3155; б – поселение Устье I, образец – 161y-10864. Шлиф, с анализатором.

Fig. 5. Serpentine relics with a rim of newly formed olivine in metallurgical chromite-bearing olivine slag: а – settlement of Kamenny Ambar, sample 718-3155; б – settlement of Ust'e I, sample 161y-10864. Thin section with analyzer.



которые встречаются как в виде идиоморфных, так и гипидиоморфных кристаллов с изъеденными границами. Зачастую наблюдаются пористые или частично разрушенные зерна. По периферии обычно развивается тонкая (3–5 мкм) сплошная или прерывистая хроммагнетитовая кайма. По составу реликты соответствуют хромиту, редко магнезиохромиту (Зайков и др., 2013).

Среди реликтов вмещающих пород в хромитсодержащих шлаках встречаются обломки серпентинизированных ультрабазитов (рис. 5) и немногочисленные обломки кварца размером от 0.1 мм до 2 мм. Класты серпентинитов имеют оплавленные границы, по их периферии развиты мелкие кристаллы оливина. Серпентинит часто ожелезнен, иногда в обломках фиксируются зерна хромшпинелидов (Чухарева, 2009). Состав реликтов, в целом, соответствует серпентину (табл. 3). Повышенные содержания SiO_2 и MgO могут объясняться снижением содержания воды в серпентине под воздействием высоких температур.

Расплавные включения представлены одно- и многофазными агрегатами меди, мышьяковых бронз, сульфидов и арсенидов. Включения обычно находятся в стекле, в редких случаях мелкие включения оказываются захваченными кристаллами новообразованного оливина. Их форма округлая, изометричная, вытянутая, амёбовидная, размер – от

1–2 мкм до 3–5 мм (рис. 6а–в). Состав металлических, сульфидных и арсенидных расплавных включений в хромитсодержащих шлаках разнообразен и отличается не только в разных поселениях, но и в образцах из одного объекта и даже в одном образце (Ankushev et al., 2020).

Оливиновые сульфидсодержащие шлаки представлены лепешковидными и комковатыми фрагментами, по ним редко можно установить верхнюю и нижнюю часть образца при плавке (рис. 1б). На поверхности часто фиксируются окисленные корольки меди и сульфидов, сложенные вторичными минералами меди. Фрагменты этого типа обычно имеют размер 2–4 см. Цвет шлаков черный, темно-бурый. Пористость неравномерная (1–10 % от образца). Текстура микропорфировая. Этот тип встречен на срубно-алакульском горизонте поселения Каменный Амбар и на многослойном поселении Коноплянка. Минеральный состав образцов представлен оливином (40–60 %), магнетитом (20–30 %), вюститом (15–30 %), стеклом (5–10 %), сульфидами (<1 %).

Кристаллы оливина размером 0.1–0.3 мм имеют удлинённо-призматическую, скелетную форму, образуют цепочки. Состав оливина соответствует фаялиту с небольшими примесями Mg, Ca, Mn (Ankushev et al., 2020). Зональность кристаллов наблюдается, но проявлена обычно значительно

Рис. 6. Расплавные включения в металлургических шлаках бронзового века Южного Урала и Казахстана:

а–в – оливиновые хромитсодержащие шлаки: а – двухфазное Cu-As срастание, б – трехфазное включение с матрицей, ламелями и каплями с разным соотношением Cu-Fe-S-As-Ni, в – Cu-Fe-S включения в стекле шлака; г–е – оливиновые сульфидсодержащие шлаки: г – халькозин-ковеллиновая «рубашка» вокруг королька меди, д – частично оплавленный реликт ковеллиновой руды, е – новообразованное халькозин-ковеллиновое срастание; ж–и – стекловатые сульфидсодержащие шлаки: ж – халькозин-ковеллиновая «рубашка» вокруг королька меди, з – включение двухфазной мышьяковой бронзы, и – скелетные кристаллы магнетита вокруг королька меди; к–л – пироксеновые шлаки: к – халькозиновое обрамление, л – двухфазная медно-сульфидная капля, м – мелкие капли меди. Поселения: Устье I (а–в), Левобережное (б), Сарым-Саклы (в), Каменный Амбар (г), Коноплянка (д, е), Родниковое (ж, и, к, м), Талдысай (з). Рудник Воровская яма (л).

Здесь и далее: Ol – оливин, Hd – геденбергит, Aug – авгит, Mag – магнетит, Dlf – делафоссит, Cct – халькозин, Cv – ковеллин, Cpr – куприт, Bct – брошантит, Gl – стекло, Cu – медь.

Fig. 6. Melt inclusions in the Bronze Age metallurgical slag of the South Urals and Kazakhstan:

а–в – chromite-bearing olivine slags (settlements): а – two-phase Cu-As intergrowth, б – three-phase inclusion with matrix, lamellas and droplets with different Cu-Fe-S-As-Ni ratios, в – Cu-Fe-S inclusions in slag glass; г–е – sulfide-bearing olivine slags: г – chalcocite-covellite rim around Cu regulus, д – partly melted relict of covellite ore, е – newly formed chalcocite-covellite intergrowth; ж–и – sulfide-bearing glassy slags: ж – chalcocite-covellite rim around Cu regulus, з – inclusion of two-phase arsenic bronze, и – skeletal magnetite crystals around Cu regulus; к–л – pyroxene slags: к – chalcocite «crescent», л – two-phase copper-sulfide droplet; м – small Cr droplets. Settlements: Ust'e I (а–в), Levoberezhnoe (б), Sarym-Sakly (в), Kamenny Ambar (г), Konoplyanka (д, е), Rodnikovoe (ж, и, к, м), Taldysay (з). Vorovskaya Yama mine (л).

Hereinafter, Ol – olivine, Hd – hedenbergite, Aug – augite, Mag – magnetite, Dlf – delafossite, Cct – chalcocite, Cv – covellite, Cpr – cuprite, Bct – brochantite, Gl – glass, Cu – copper.

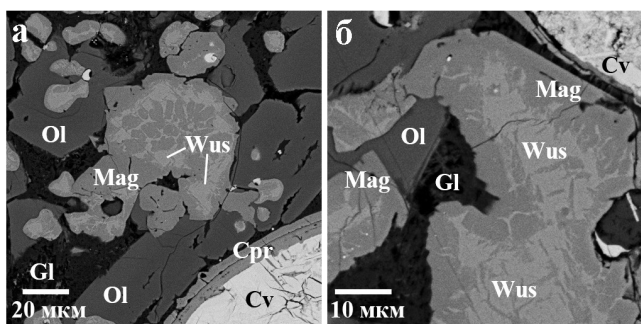


Рис. 7. Срастания магнетита и вюстита в оливинном сульфидсодержащем шлаке.

Поселение Каменный Амбар, обр. 718/2627. Фото в отраженных электронах. Wus – вюстит.

Fig. 7. Intergrowths of magnetite and wüstite in sulfide-bearing olivine slag.

Settlement of Kamenny Ambar, sample 718/2627. BSE image. Wus – wüstite.

слабее, чем в призматических кристаллах хромитсодержащего типа. Удлиненные кристаллы фаялита могут срастаться между собой, образуя паркетовидные текстуры. Подобная морфология кристаллов свидетельствует о более быстром процессе кристаллизации, чем у хромитсодержащей разновидности.

Образцы содержат большое количество новообразованного магнетита (19–28 %) и вюстита (15–27 %) (Анкушев, 2019). На BSE фото эти минералы образуют сложные срастания каплевидной и амебовидной формы размером 0.1–0.2 мм (рис. 7). Как правило, периферическая зона таких сростков представлена магнетитом, что свидетельствует о росте степени окисленности расплава по мере падения температуры.

Стекло присутствует в интерстициях оливина и оксидов железа. По составу стекло низкокремнистое и высокожелезистое нормального ряда (рис. 4). Стекла хромитсодержащих образцов содержат больше SiO_2 и Al_2O_3 , в стекле сульфидсодержащих шлаков содержится больше FeO и P_2O_5 . Эти значения полностью согласуются с валовым составом образцов и их минералогическими особенностями.

В оливинном сульфидсодержащем типе реликтовые включения представлены обломками медных сульфидных руд. Обломки имеют разнообразную форму, их размер достигает 1 мм. Морфология включений позволяет отличать реликтовые нерасплавленные (или частично оплавленные) обломки сульфидов, сохранившие первичные текстуры руд и новообразованные сульфиды, которые часто фиксируются вокруг капель меди. Сульфиды

меди характеризуются варьирующими соотношениями $\text{Cu} : \text{S}$, соответствующими минералам ряда халькозина-ковеллина, и примесями Fe, Co, Ni, As, Se, Te, Sb, Ag, Pb и Bi (Artemyev, Ankushev, 2019). В образцах этого типа встречаются также многофазные срастания меди, сульфидов, различных бронз, медистого золота (рис. 6г–е) (Зайков и др., 2013).

Стекловатые сульфидсодержащие шлаки имеют комковатую форму и размер фрагментов до 7–10 см, в них широко распространены поры и пустоты. Цвет шлаков черный, темно-бурый, темно-серый (рис. 2в). Поверхность матовая стекловидная, пористость средняя, структура микропорфировая. Этот тип широко распространен на многослойных археологических памятниках Приуралья: поселениях Родниковом, Ивановском, Токском, Покровском, Кузьминковском II, Булановском II и руднике Ордынский овраг. В Зауралье этот тип отмечен на срубно-алакульском поселении Кацбах VI и руднике Воровская яма. Образцы зафиксированы также на памятниках Центрального Казахстана: Сарлыбай III и Талдысай. Шлаки этой группы состоят из стекла (50–80 %), реликтового кварца (20–40 %), реликтового плагиоклаза (1–5 %), сульфидов (1–5 %), единичных зерен барита и апатита.

Основным компонентом является стекло. В соответствии с диаграммой TAS состав стекла средний, петрохимический ряд нормальный. Состав стекла шлаков зауральского поселения Кацбах VI концентрируется в области пикритов, приуральские объекты образуют большое поле значений в области базальтов-андезитов (рис. 3). В матрице стекла находится большое количество зерен кварца размером до 0.2 мм, часто трещиноватых. По трещинам иногда развиты вторичные минералы меди, также иногда в них встречаются включения апатита. В стекловатых шлаках установлены большое количество обломков барита, частично оплавленные реликты плагиоклаза, вокруг которых фиксируются ореолы нестехиометричных мозговидных новообразований барий-алюмосиликатного состава. В редких случаях в стекле образуются скелетные кристаллы волластонита.

Расплавные включения представлены каплями металлической меди размером до 3 мм и сульфидов размером до 0.1 мм (см. рис. 6ж–и). Иногда встречаются также сульфидные обломки размером до 50 мкм. Медь образует внутреннюю часть корольков, окруженную сульфидной «рубашкой», в которой встречаются субмикронные включения серебра. Также в крупных корольках меди выявлены

мелкие включения сульфидов размером до 5 мкм. Характерным для приуральских памятников является присутствие в медной матрице субмикронных металлических включений фаз свинца и серебра.

Пироксеновые шлаки встречаются реже других, они имеют комковатую форму и размер фрагментов до 2–3 см (рис. 2г). Цвет образцов черный, темно-бурый, темно-серый. Поверхность матовая стекловидная, пористость низкая и средняя, структура микропорфировая. Этот тип зафиксирован на поселении Кацбах I и руднике Воровская яма, которые относятся к алакульскому времени. В Приуралье они обнаружены на Родниковом поселении срубного времени (Анкушев и др., 2019). Ранее аналогичные шлаки были описаны на поселении срубного времени Горный I (Каргалы, 2004). Этот тип сложен преимущественно пироксенами и/или волластонитом (50–80 %), стеклом (20–40 %), магнетитом (5–10 %).

Основную массу составляют минералы группы пироксенов и пироксеноидов: авгит, пижонит, геденбергит, волластонит, Fe-волластонит. Пироксены образуют перистые, скелетные и цепочечные кристаллы. Иногда на поверхности образца фиксируется корочка закалки, представленная отдельными срастаниями перистых кристаллов пироксена размером до 0.2 мм. Волластонит (иногда с примесью железа) представлен удлиненными призматическими ящичными кристаллами размером до 0.2 мм, зачастую образующими радиально-лучистые сростки. В шлаках этого типа присутствует небольшое количество магнетита и расплавные включения меди и сульфидов. Матрицей является стекло, состав которого может сильно варьировать (Ankushev et al., 2020). Реликтовые минералы установлены только в образцах рудника Воровская яма, где они представлены редкими цинксодержащими хромшпинелидами и обломками кварца (Анкушев и др., 2018). Расплавные включения представлены корольками меди (иногда с примесями мышьяка, свинца) и сульфидов (рис. 6 к–м).

Оценка температуры расплава и динамики ее изменений

Для установления температуры и особенностей кристаллизации проведены эксперименты по плавлению шлаков в муфельной печи с силитовыми нагревателями в воздушной среде. По экспериментальным данным температура плавления оливиновых хромитсодержащих и оливиновых сульфидсодержащих шлаков оказалась сходной и составила

1250–1285 °С (Анкушев и др., 2013). При остывании на открытом воздухе образец интенсивно растрескивался на фрагменты размером 0.1–1.0 см. При медленном остывании расплава в печи в тигле образовывалась плотная масса. Учитывая, что найденные образцы на поселениях бронзового века достигают 10 см и более, можно предположить, что древние металлурги также оставляли шлак в печи до полного остывания. На это также указывает хорошая раскristализация оливина и пироксенов.

Однако, получая расплав, мы лишь примерно можем оценить температурные интервалы, так как работа проводится со шлаком, а не протолитом, состоящем из рудного концентрата и флюсов. К тому же, большая часть меди и, возможно, других металлов в ходе металлургического процесса осаждается в виде слитков. Летучие компоненты, такие как сера, мышьяк и многие другие возгоняются. Также в металлургический шлак могут не переходить многие легкоплавкие компоненты флюсов и рудовмещающих пород, образуя текучие, побочные продукты металлургии (пористые разности), которые могут сплавляться с обмазкой печей. Костные флюсы, применявшиеся в бронзовом веке (Григорьев, 2013; Анкушев и др., 2018), при высоких температурах также будут выгорать. Таким образом, эксперименты по плавлению не могут полностью соответствовать древнему процессу плавки, а температура плавления может отличаться.

Оценить температуру начального расплава оливиновых шлаков, а также динамику их остывания можно с помощью фазовых диаграмм состояния. Эта работа была проведена для образцов наиболее изученного поселения Каменный Амбар. Исходя из минералого-геохимических данных, полученные результаты можно аппроксимировать и на другие объекты. На диаграмме MgO-SiO₂-FeO (Bowen, Shairer, 1935) валовый состав оливиновых хромитсодержащих шлаков попадает в высокотемпературную область 1300–1500 °С (рис. 8), что объясняется высоким количеством стекла, и, соответственно, повышенным содержанием SiO₂. Однако использованная диаграмма относится к системам, не включающим щелочные и щелочноземельные металлы, понижающие температуру плавления силикатных систем.

Состав оливинового сульфидсодержащего типа с меньшим количеством кремнезема попадает в область 1200–1300 °С, что лучше согласуется с нашими экспериментальными данными. Повышенные содержания SiO₂ в шлаках увеличивают температуру плавления до поля тридимита – 1400–

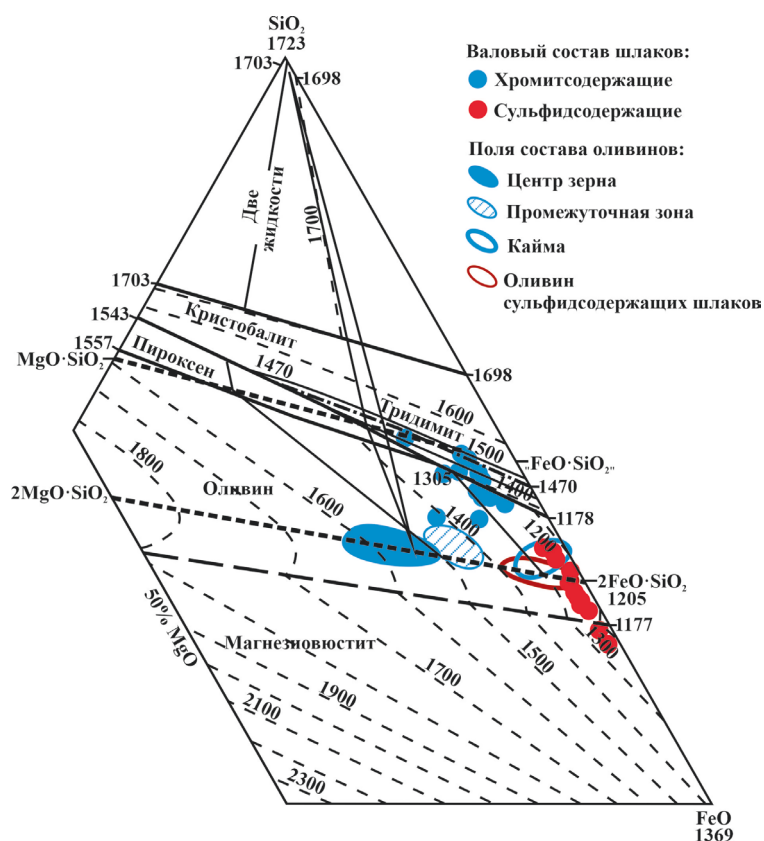


Рис. 8. Фазовая диаграмма MgO-SiO₂-FeO (Bowen, Shairer, 1935) с точками состава шлаков и оливина поселения Каменный Амбар.

Здесь и на рис. 11 цифры на изотермах означают градусы Цельсия.

Fig. 8. MgO-SiO₂-FeO phase diagram (Bowen, Shairer, 1935) with composition of slag and olivine from settlement of Kamenny Ambar.

Here and in Fig. 11, the numbers on isotherms indicate degrees of Celsius.

1500 °C, хотя в реальных системах она была ниже. Это связано с присутствием в стекле большого количества примесей, понижающих температуру, таких как CO₃²⁻, Na₂O, K₂O, P₂O₅ и других. По отдельности содержания этих компонентов весьма малы, поэтому на диаграммах они слабо сдвигают точки состава, но суммарно могут значительно снижать температуру плавления.

Состав ядер кристалла оливина соответствует высокотемпературной области 1650–1500 °C, промежуточной зоны – 1500–1400 °C, каймы – 1350–1200 °C, цепочечных и скелетных оливинов сульфидсодержащих шлаков – 1400–1200 °C. Как и в случае с валовыми составами, температуры здесь могут быть завышены вследствие того, что мы рассматриваем лишь систему из трех компонентов MgO-SiO₂-FeO без оксидов щелочных металлов, снижающих температуру плавления.

Разница химического состава зон оливина напрямую зависит от магнезиальности/железистости исходного расплава, а мощность, контрастность

и ритмичность зон – от температурного режима металлургического процесса. На бинарной фазовой диаграмме (Bowen, Shairer, 1932) состав центральной части наиболее магнезиальных кристаллов оливина соответствует температуре кристаллизации из расплава с температурой 1380–1520 °C (рис. 9), промежуточной зоны – 1290–1350 °C, периферической существенно фаялитовой каймы – 1200–1270 °C, что в целом, учитывая наличие флюсов, согласуется с данными эксперимента, а также температурами 1380–1290 °C, полученными для средневековых металлургических шлаков медного производства Западных Альп (Tuimati et al., 2005). Несколько более низкие температуры плавления (около 1200 °C) получены для образцов средневековых медных шлаков на юго-западе Польши (Kierczak, Pietranik, 2011) и позднего бронзового века Италии (Addis et al., 2016). В шлаках при производстве свинца и серебра в средневековой Чехии зафиксированы температуры 800–1200 °C (Ettler et al., 2009).

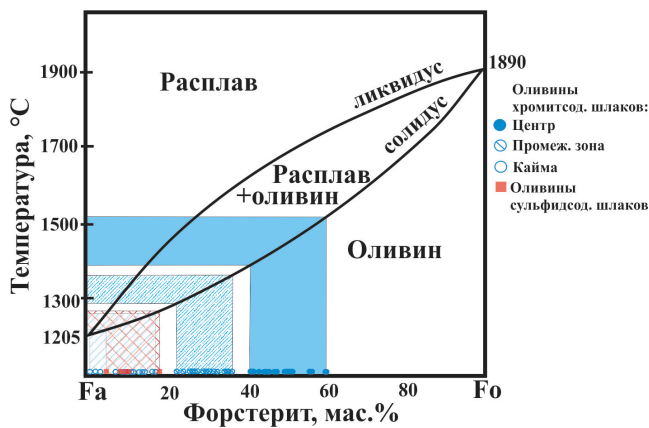


Рис. 9. Состав оливина древних металлургических шлаков на диаграмме плавкости в системе форстерит-фаялит при давлении 1 атм (Bowen, Shairer, 1932).

Fig. 9. Composition of olivine of ancient metallurgical slags on diagram of melting of the forsterite-fayalite system at 1 atm (Bowen, Shairer, 1932).

Таким образом, оценка температуры кристаллизации шлаков хромитсодержащего оливинового типа при помощи фазовых диаграмм дает максимальный верхний предел около 1600 °C, оцененный по составу наиболее магнезиальных оливинов. Факт достижения столь высоких температур в древности подтвержден успешными экспериментальными реконструкциями с достижением температур 1200–1300 и даже 1400–1600 °C (Caneva, Giardino, 1994; Woelk et al., 1998; Григорьев, 2013).

Скорость остывания расплава оливиновых шлаков рассмотрена на примере базальтовых расплавов (Donaldson, 1976). Этим автором установлено, что близкие к изометричным зональные кристаллы могут формироваться при скорости остывания медленнее, чем 5 °C/ч. Однако, в более поздних работах (Faure et al., 2003, Ettler et al., 2009) отмечено, что скорость охлаждения в природных условиях может отличаться от систем, в которых преобладает фаялит. Логично предположить, что при металлургическом переделе в древности процесс остывания был значительно более быстрым (рис. 10).

Оценка температур кристаллизации по валовому составу шлаков и стекла на фазовой диаграмме CaO-SiO₂-FeO (Bowen, Posnjak, 1933; Osborn, Muan, 1960) показывает сходные результаты (рис. 11). Валовой состав хромитсодержащих образцов находится в высокотемпературной области 1200–1600 °C, а сульфидсодержащий тип с малым количеством кремнистого стекла – в области 1100–1200 °C.

Основными железосодержащими компонентами в шлаках являются оливин, магнетит, вюстит,

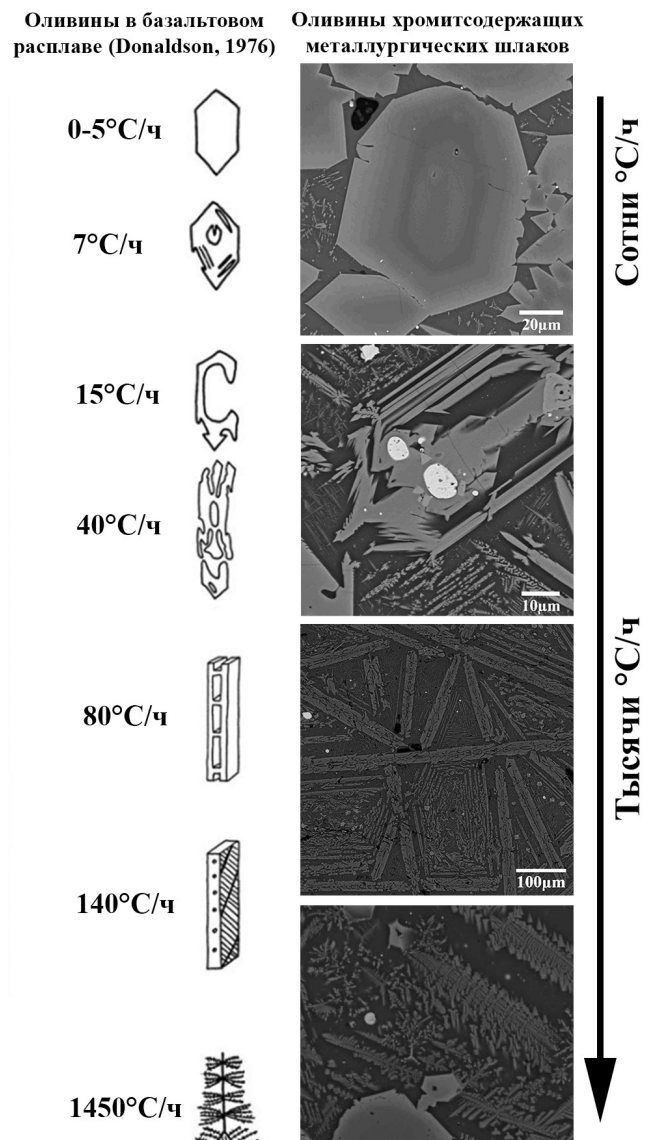


Рис. 10. Морфология кристаллов оливина и скорость остывания расплава базальтов и древних оливиновых шлаков Южного Зауралья.

Fig. 10. Morphology of olivine crystals and cooling rate of basalt melt and ancient olivine slags of the South Transuralia.

пироксен. За счет низких содержаний железа точки анализов стекла попадают в более высокотемпературные области, при этом они также хорошо разделяются по минералогическим типам, образуя компактные поля. Содержание SiO₂ в оливиновых шлаках Зауралья значительно ниже, чем в стекловатых и пироксеновых приуральских аналогах, рудным протолитом для которых являлись медистые песчаники, состоящие, в основном, из кварца и полевых шпатов (Каргалы, 2004; Hauptmann, 2007). Наиболее высокотемпературную область занимает поле стекловатых сульфидсодержащих

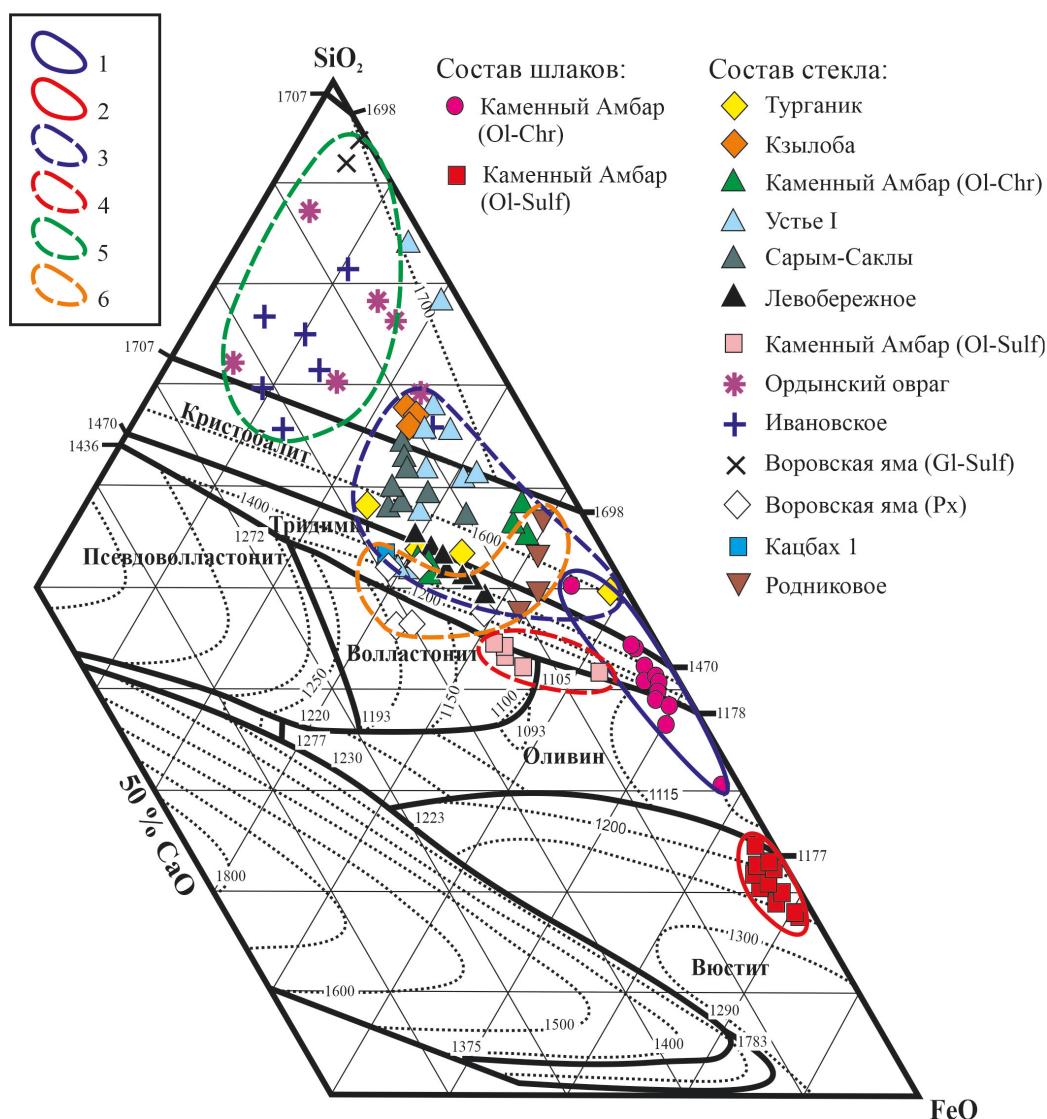


Рис. 11. Составы древних металлургических шлаков на фазовой диаграмме CaO-SiO₂-FeO (Bowen, Posnjak, 1933; Osborn, Muan, 1960).

1, 2 – валовый состав оливиновых хромитсодержащих (1) и сульфидсодержащих (2) шлаков поселения Каменный Амбар; 3–6 – состав стекла оливиновых хромитсодержащих шлаков (поселения Каменный Амбар, Устье I, Сарым-Саклы, Левобережное, Турганик; рудник Кзылоба) (3), оливиновых сульфидсодержащих шлаков (поселение Каменный Амбар) (4), стекловатых сульфидсодержащих шлаков (поселение Ивановское, рудники Воровская яма и Ордынский овраг) (5) и пироксеновых шлаков (поселения Кацбах I, Родниковое, рудник Воровская яма) (6).

Fig. 11. Composition of ancient metallurgical slags on phase diagram CaO-SiO₂-FeO (Bowen, Posnjak, 1933; Osborn, Muan, 1960).

1, 2 – bulk composition of chromite-bearing (1) and sulfide-bearing (2) olivine slags from settlement of Kamenny Ambar; 3–6 – composition of glass of chromite-bearing olivine slags (settlements of Kamenny Ambar, Ust'e I, Sarym-Sakly, Levoberezhnoe, Turganik; Kzyloba mine) (3), sulfide-bearing olivine slags (settlement of Kamenny Ambar) (4), sulfide-bearing glassy slags (settlement of Ivanovka; Vorovskaya Yama and Orda Ovrage mine) (5) and pyroxene slags (settlements Katzakh 1 and Rodnikovoe; Vorovskaya Yama mine) (6).

шлаков поселения Ивановское и рудника Ордынский овраг. Экспериментальные исследования по выплавке меди из медистых песчаников Приуралья показали, что максимальные температуры соответствовали 1200–1300 °С (Богданов, 2019).

Последовательность кристаллизации металлургических шлаков бронзового века

По результатам экспериментальных работ и оценки температуры кристаллизации могут быть

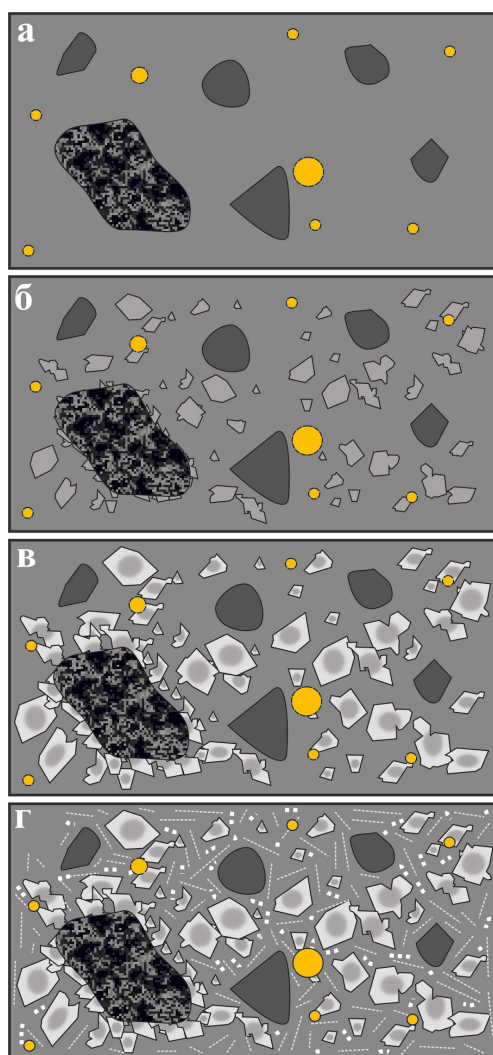


Рис. 12. Схема кристаллизации оливинового хромитсодержащего шлака.

Fig. 12. Crystallization scheme of chromite-bearing olivine slag.

предложены следующие схемы кристаллизации металлургических шлаков бронзового века.

Кристаллизация оливинового хромитсодержащего шлака. При температуре >1250 °С система представляет высокожелезистый ультраосновной расплав, в котором находятся реликты хромшпинелидов, серпентинизированных ультрабазитов и капли расплавленной меди (рис. 12а). Температурная устойчивость серпентинита составляет около 900 °С, поэтому он реагирует с расплавом на всем протяжении прогрева и остывания, реликты оставались только в результате наличия крупных фрагментов. При температуре 1200–1150 °С происходит кристаллизация высокомагнезиальных оливинов состава Fo_{30-50} в зависимости от состава расплава/протолита (рис. 12б). На границе релик-

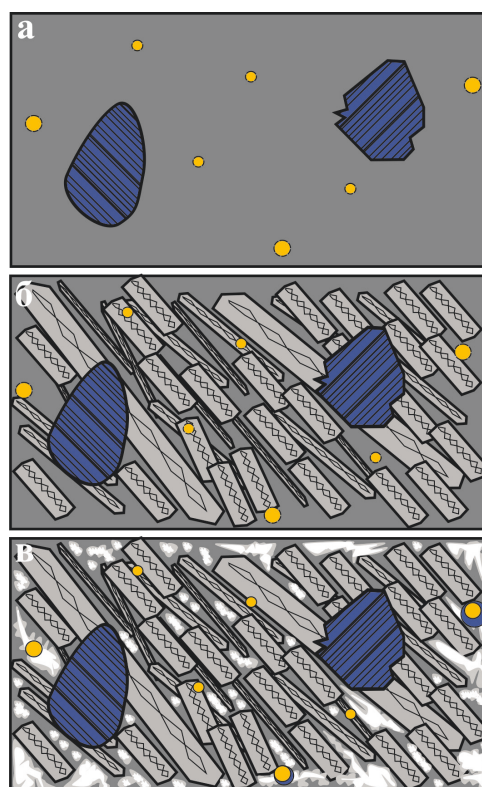


Рис. 13. Схема кристаллизации оливинового сульфидсодержащего шлака.

Fig. 13. Crystallization scheme of sulfide-bearing olivine slag.

тов серпентинитов образуются мелкие кристаллы оливина. На этой стадии большая часть Mg и частично Fe из расплава переходит в оливин. При температуре 1150–1100 °С образуется фаялитовая кайма и скелетные кристаллы оливина состава Fo_{5-30} в зависимости от состава расплава/протолита (рис. 12в). Этап проходит довольно быстро, поэтому при росте оливинов захватывает включения расплава, позднее застывающие в стекло. При температуре 1100–1050 °С формируются мелкие идиоморфные зерна и скелетные кристаллы магнетита (рис. 12г). Завершается формирование кристаллов оливина. Последним этапом кристаллизации является затвердевание стекла и металлических фаз.

Кристаллизация оливинового сульфидсодержащего шлака. Расплав этого типа по данным фазовых диаграмм имел более низкую температуру, а его кристаллизация проходила быстрее, чем в хромитсодержащей разновидности. При температуре >1150 °С фиксируется низкокремнистый крайне высокожелезистый расплав, в котором находятся реликты вторичных сульфидов (халькозина и ковеллина) и капли расплавленной меди (рис. 13а).

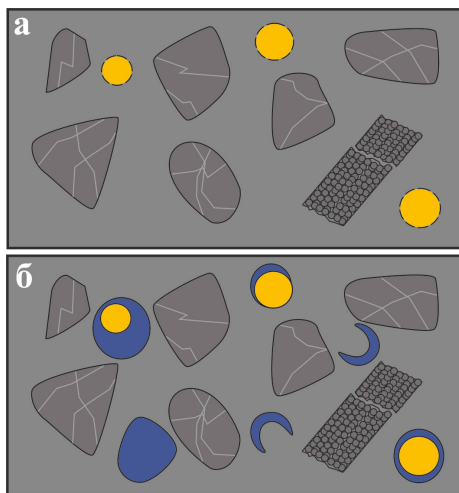


Рис. 14. Схема кристаллизации стекловатого сульфидсодержащего шлака.

Fig. 14. Crystallization scheme of sulfide-bearing glassy slag.

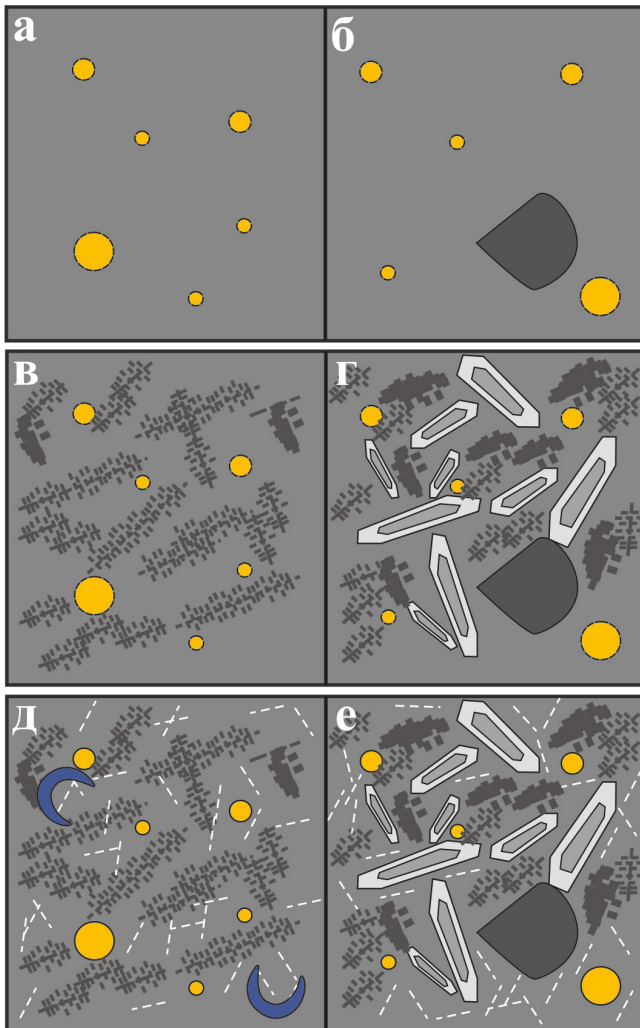


Рис. 15. Схема кристаллизации пироксенового шлака.

Fig. 15. Crystallization scheme of pyroxene slag.

Учитывая низкую температуру плавления сульфидов, реликты в расплаве оставались только в результате наличия крупных фрагментов. При температуре 1150–1100 °С происходит быстрая кристаллизация цепочечных и скелетных кристаллов фаялита, зачастую ориентированных субпараллельно (рис. 13б). Более низкая начальная температура, низкое содержание Mg в расплаве, а также быстрое остывание расплава препятствует возникновению призматических зональных кристаллов. При температуре 1100–1050 °С продолжается рост цепочечных кристаллов оливина (рис. 13в). Железо, не вошедшее в оливин, выпадает в виде скелетных и амбовидных агрегатов магнетита и вюстита. Процесс идет с повышением степени окисления расплава из-за его контакта с воздухом. На финальных этапах затвердевает стекло и металлические фазы. Из-за присутствия серы формируются халькозин-ковеллиновые оторочки вокруг капель меди.

Кристаллизация стекловатого сульфидсодержащего шлака. Расплав этого типа по данным фазовых диаграмм имел более высокую температуру, чем оливиновые разновидности. Остывание и затвердевание шлаков проходило быстрее, чем у других типов. При температуре >1200 °С фиксируется низко железистый расплав основного-среднего состава, в котором находятся реликтовые трещиноватые зерна кварца и реликты окремненной древесины (рис. 14а). Реликты не реагируют с расплавом (или реагируют крайне слабо). В расплаве также находятся капли расплавленной меди. При температуре 1100–1050 °С в редких случаях формируются скелетные и перистые кристаллы пироксенов (рис. 14б). Затем затвердевает стекло. На финальном этапе затвердевают капли меди и вокруг них формируются каймы из тонких срастаний ковеллина и халькозина. Ковеллин и халькозин также образуют капли различной формы и «полумесяцы». Происходит застывание стекла.

Кристаллизация пироксенового шлака. Пироксеновый тип весьма разнороден по своему минеральному и химическому составу, а образцы сильно отличаются друг от друга на разных памятниках. Условия их образования и температурный режим также могли значительно отличаться. Судя по минеральному составу, пироксен мог кристаллизоваться и в шлаках стекловатого сульфидсодержащего типа при условии более продолжительного остывания расплава. При температуре >1150 °С образуется ультраосновной-основной высокожелезистый расплав, в котором находятся капли меди

(рис. 15а, б). В образцах Зауральского ГМЦ (рис. 15б) иногда присутствуют реликты хромшпинелидов. При температуре 1150–1100 °С в образцах Приуралья (рис. 15в) происходит быстрая кристаллизация скелетных кристаллов авгита, а в Зауральских шлаках (рис. 15г) кристаллизуются ящичные кристаллы волластонита, а позднее – пироксен (геденбергит). При температуре 1100–1050 °С железо, не вошедшее в пироксен, выпадает в виде скелетных кристаллов магнетита и входит в состав делафоссита (рис. 15д, е). Происходит затвердевание стекла и металлических фаз. В Приуральских шлаках образуются халькозин-ковеллиновые капли и «полумесяцы» (рис. 15д).

Выводы

Изученные типы шлаков из памятников бронзового века Южного Урала и Казахстана отличаются друг от друга по ряду параметров (минеральный состав, химический состав, реликтовые включения и др.) и не образуют смешанных типов. Оливиновые хромитсодержащие шлаки отличаются крупными зональными кристаллами фаялита, в центре кристаллов переходящими в железистый форстерит; а также присутствием реликтов хромшпинелидов и серпентинитов. Оливиновый сульфидсодержащий тип выделяется наличием цепочечных кристаллов фаялита, срастаний магнетита с вюститом, присутствием реликтовых обломков сульфидов. Стекловатые сульфидсодержащие характеризуются многочисленными реликтовыми обломками кварца и барита в стекле. Наиболее разнородными по составу являются пироксеновые шлаки, основными минералами которых являются авгит, геденбергит и волластонит, обладающий специфической ящичной морфологией. Стекловатые сульфидсодержащие и пироксеновые шлаки Приуралья могут быть результатом кристаллизации одного расплава в зависимости от скорости снижения температуры. Об этом свидетельствует присутствие этих типов на одном памятнике (Горный 1, Родниковое).

Изучение фазовых диаграмм, новообразованных минералов и экспериментальные исследования показали, что в оливиновых хромитсодержащих шлаках из расплава сначала формировался фаялит с большим количеством форстеритового минала, образуя центральную часть зерен, при этом температура могла превышать 1500 °С. При снижении температуры вокруг зерен образуется фаялитовая кайма, затем ксеноморфные и скелетные агрегаты магнетита, последним происходит

затвердевание стекла и металлических фаз меди. Процесс кристаллизации оливиновых сульфидсодержащих шлаков проходил быстрее и при более низких температурах (1200–1300 °С). Сначала из расплава формировались цепочки скелетных кристаллов фаялита, затем ксеноморфные агрегаты вюстита и магнетита, в конце проходило затвердевание стекла и металлических фаз. При остывании расплава стекловатого сульфидсодержащего типа происходило затвердевание стекла, формировались капли меди и сульфидного расплава в виде тонких халькозин-ковеллиновых срастаний. Максимальная температура расплава составляла 1300 °С. Расплав пироксеновых шлаков содержал меньше Si и больше Fe, чем в стекловатых шлаках, а процесс охлаждения шел медленнее благодаря чему из расплава кристаллизовались пироксены и волластонит.

Сравнение минералогических особенностей шлаков показывает, что оливиновый хромитсодержащий тип соответствует ямной или абашевской культуре Южного Приуралья и синташтинской культуре Зауральских памятников, оливиновые сульфидсодержащие шлаки встречены только в срубно-алакульском горизонте поселений Каменный Амбар и Коноплянка, стекловатый сульфидсодержащий и пироксеновый тип соответствуют срубной культуре Приуралья и срубно-алакульской культуре Зауральских памятников, а также Западного и Центрального Казахстана. Образование различных типов шлаков связано с широким спектром производственных критериев: наличием определенных месторождений в регионе, типом используемой руды, технологией выплавки металла, применяемыми флюсами. На одной территории особенности горного дела и металлургии могут меняться с течением времени (Григорьев, 2013; Анкушев, 2019), при этом с миграцией населения металлургические технологии могли распространяться на другие территории, модифицируясь с учетом разработки новых месторождений (Григорьев, 2013). Фиксация преобразования и распространения этих особенностей с помощью изучения металлургических шлаков наиболее надежна.

Авторы благодарны Е.В. Белогуб за ценные консультации, а также выражают признательность С.В. Богданову, Н.Б. Виноградову, А.С. Ермолаевой, Л.Н. Коряковой, Н.Л. Моргуновой, Ф.Н. Петрову, В.В. Ткачеву, И.А. Файзуллину, А.В. Фомичеву, И.В. Чечушкову, С.В. Шариповой, А.М. Юминову за предоставление образцов металлургических шлаков.

Исследование проведено в рамках проекта РФФИ № 18-01-00036 (К) (18-00-00030 КОМФИ).

Литература

Аванесова Н.А. (1991) Культура пастушеских племен эпохи бронзы азиатской части СССР (по металлическим изделиям). Ташкент, Фан, 200 с.

Анкушев М.Н. (2019) Минералогия и источники сырья древних металлургических шлаков Южного Урала. *Металлогения древних и современных океанов-2019. Четверть века достижений в изучении субмаринных месторождений*. Миасс, ИМин ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН, 270–274.

Анкушев М.Н., Аласва И.П., Медведева П.С., Чечушков И.В., Шаранов Д.В. (2016) Минеральные микровключения в металлургических шлаках поселений бронзового века в долине р. Зингейка (Южный Урал). *Геоархеология и археологическая минералогия*. Миасс, ИМин УрО РАН, 116–120.

Анкушев М.Н., Артемьев Д.А., Блинов И.А. (2018) Элементы-примеси в зональных оливинах металлургических шлаков бронзового века на Южном Урале. *Минералогия*, 4(1), 55–67.

Анкушев М.Н., Рыжков В.М., Зайков В.В., Котляров В.А. (2013) Экспериментальные исследования по плавлению древних шлаков бронзолитейного производства из поселения Каменный Амбар (Южный Урал). *Минералы: строение, свойства, методы исследования*. Екатеринбург, ИГТ УрО РАН, 18–21.

Анкушев М.Н., Файзуллин И.А., Блинов И.А. (2019) Металлургические шлаки поселения позднего бронзового века Родниковое. *Геоархеология и археологическая минералогия*. Миасс, ИМин ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН, 98–102.

Анкушев М.Н., Юминов А.М., Зайков В.В., Носкевич В.В. (2018) Медные рудники бронзового века в Южном Зауралье. *Известия Иркутского государственного университета. Серия Геоархеология. Этнология. Антропология*, 23, 87–110.

Богданов С.В. (2019) Триада В.А. Городцова в аспекте преемственности традиций горно-металлургического производства Восточной Европы. *Древности Восточной Европы, Центральной Азии и Южной Сибири в контексте связей и взаимодействий в евразийском культурном пространстве (новые данные и концепции) Мат. междунар. конф. к 100-летию отечеств. акад. археол.* Санкт-Петербург, ИИМК РАН, 143–146.

Богданов С.В., Ткачев В.В., Юминов А.М., Авраменко С.В. (2018) Геоархеологическая система исторических медных рудников Приуралья (Каргалинского) степного ГМЦ. *Геоархеология и археологическая минералогия*. Миасс, ИМин УрО РАН, 121–133.

Григорьев С.А. (2013) Металлургическое производство в Северной Евразии в эпоху бронзы. Челябинск, Цицеро, 660 с.

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

Древнее Устье: укрепленное поселение бронзового века в Южном Зауралье (2013) Отв. ред. Н.Б. Виноградов. Челябинск, Абрис, 482 с.

Ермолаева А.С., Кузьминых С.В., Пак Д.С., Дубягина Е.В. (2020) Предметы вооружения позднего бронзового века из мастерских литейщиков поселения Талдысай в Центральном Казахстане. *Stratum plus. Археология и культурная антропология*, 2, 109–120.

Зайков В.В., Юминов А.М., Дунаев А.Ю., Зданович Г.Б., Григорьев С.А. (2005) Геолого-минералогические исследования древних медных рудников на Южном Урале. *Археология, этнография и антропология Евразии*, 24(4), 101–114.

Зайков В.В., Юминов А.М., Анкушев М.Н., Ткачев В.В., Носкевич В.В., Епимахов А.В. (2013) Горно-металлургические центры бронзового века в Зауралье и Мугоджарах. *Известия Иркутского государственного университета. Серия. Геоархеология. Этнология. Антропология*, 1, 174–195.

Зданович Г.Б., Батанина И.М. (2007) Аркаим – «Страна городов». Пространство и образы. Челябинск, Крокус, 260 с.

Каргалы, том III: Селище Горный: Технология горно-металлургического производства: Археобиологические исследования (2004) Сост. и науч. ред. Е.Н. Черных. М., Языки славянской культуры, 320 с.

Корякова Л.Н., Краузе Р., Епимахов А.В., Шаранова С.В., Пантелеева С.Е., Берсенева Н.А., Фортнасье Й., Кайзер Э., Молчанов И.В., Чечушков И.В. (2011) Археологическое исследование укрепленного поселения Каменный Амбар (Ольгино). *Археология, этнография и антропология Евразии*, 48(4), 61–74.

Купцова Л.В., Файзуллин И.А. (2012) Родниковое поселение позднего бронзового века в Западном Оренбуржье. *Археологические памятники Оренбуржья*. Оренбург, ОГПУ, 70–100.

Моргунова Н.Л., Порохова О.И. (1989) Поселения срубной культуры в Оренбургской области. *Поселения срубной общности*, Воронеж, ВГУ, 160–172.

Моргунова Н.Л., Халяпин М.В. (2003) Новые исследования памятников эпохи бронзы в Центральном Оренбуржье. *Абашевская культурно-историческая общность: истоки, развитие, наследие. Материалы международной научной конференции*. Чебоксары, ЧГИГН, 225–229.

Моргунова Н.Л., Васильева И.Н., Кулькова М.А., Рослякова Н.В., Салугина Н.П., Турецкий М.А., Файзуллин А.А., Хохлова О.С. (2017) Турганикское поселение в Оренбургской области. Оренбург, ОГАУ, 300 с.

Моргунова Н.Л., Халяпин М.В., Халяпина О.А. (2001) II Кузьминковское поселение эпохи бронзы. *Археологические памятники Оренбуржья*. Оренбург, ОГПУ, 99–126.

- Петров Ф.Н., Анкушев М.Н., Медведева П.С.** (2018) Материальные свидетельства технологических процессов в культурном слое поселения левобережное (Синташта II): опыт функционального подхода. *Magistra Vitae: электронный журнал по историческим наукам и археологии*, 1, 112–147.
- Порохова О.И.** (1989) Срубно-алакульское Покровское поселение в Западном Оренбуржье. *Материалы по эпохе бронзы и раннего железного века Южного Приуралья и Нижнего Поволжья*. Уфа, БНЦ УрО АН СССР, 60–71.
- Ткачев В.В., Байтлеу Д.А., Юминов А.М., Анкушев М.Н., Жалмаганбетов Ж.М., Калиева Ж.С.** (2013) Новые исследования памятников горной археологии в Южных Мугалжарах. *Труды филиала Института археологии им. А.Х. Маргулана в г. Астана*. Астана, Издательская группа ФИА им. А.Х. Маргулана, 264–288.
- Черников С.С.** (1960) Восточный Казахстан в эпоху бронзы. *Материалы и археологические исследования в СССР*. М., АН СССР, 285 с.
- Черных Е.Н.** (1970) Древнейшая металлургия Урала и Поволжья. М. Наука, 181 с.
- Чухарева Н.С.** (2009) Сравнительный анализ хромшпинелидов из обломков пород и металлургических шлаков поселений бронзового века (Южный Урал). *Уральский минералогический сборник*, 16, 182–185.
- Шарапова С.В., Краузе Р., Молчанов И.В., Штоббе А., Солдаткин Н.В.** (2014) Междисциплинарные исследования поселения Коноплянка в Южном Зауралье: предварительные результаты. *Вестник Новосибирского государственного университета. Серия: История, филология*. 13(3), 101–109.
- Addis A., Angelini I., Nimis P., Artioli G.** (2016) Late Bronze age copper smelting slags from Luserna (Trentino, Italy): interpretation of the metallurgical process. *Archaeometry*, 58(1), 96–114.
- Ankushev M.N., Artemyev D.A., Blinov I.A., Bogdanov S.V.** (2020) Bronze Age metallurgical slags from the South Urals: types, mineralogy and copper sources. *Periodica di mineralogia* (в печати).
- Artemyev D.A., Ankushev M.N.** (2019) Trace elements of Cu-(Fe)-sulfide inclusions in Bronze Age copper slags from South Urals and Kazakhstan: ore sources and alloying additions. *Minerals*, 9(12), 746.
- Bowen N.L., Schairer J.F.** (1932) The system FeO-SiO₂. *American Journal of Science*, 24, 177–213.
- Bowen N.L., Posnjak D.E.** (1933) The system CaO-FeO-SiO₂. *American Journal of Science*, 26, 193–284.
- Bowen N.L., Schairer J.F.** (1935) The system MgO-FeO-SiO₂. *American Journal of Science*, 26, 151–217.
- Caneva C., Giardino C.** (1994) Extractive techniques and alloying in prehistoric Central Anatolia: experimental methods in archaeometallurgy. *Archaeometry* 94, *Proceedings of the 29th International Symposium on Archaeometry*. Ankara, 451–459.
- Donaldson C.H.** (1976) An experimental investigation of olivine morphology. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 57, 187–195.
- Epimakhov A., Krause R.** (2013) Relative and absolute chronology of the settlement Kamennyi Ambar. *Multidisciplinary investigations of the Bronze Age settlements in the Southern Trans-Urals (Russia)*. Bonn, *Frankfurter Archäologische Schriften* 23, 129–146.
- Ettler V., Cervinka R., Johan Z.** (2009) Mineralogy of medieval slags from lead and silver smelting (Bohutin, Pribram district, Czech Republic): towards estimation of historical smelting conditions. *Archaeometry*, 51(6), 987–1007.
- Faure F., Troliard G., Nicollet C., Montel J.M.** (2003) A developmental model of olivine morphology as a function of the cooling rate and the degree of undercooling. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 145, 251–263.
- Hauptmann A.** (2007) The archaeometallurgy of copper – evidence from Faynan, Jordan. Springer, Berlin, 388 p.
- Kierczak J., Pietranik A.** (2011) Mineralogy and composition of historical Cu slags from the Rudawy Janowickie mountains, Southwestern Poland. *Canadian Mineralogist*, 49(5), 1281–1296.
- Osborn E.F., Muan F.A.** (1960) Phase equilibrium diagrams of oxide systems. American Ceramic Society with the Edward Orton Jr. Ceramic Foundation, Columbus, Ohio.
- Tumiati S., Casartelli P., Mambretti A. Martin S., Frizzo P. Rottoli M.** (2005) The ancient mine of Servette (Saint-Marcel, Val d'Aosta, Western Italian Alps): a mineralogical, metallurgical and charcoal analysis of furnace slags. *Archaeometry*, 47(2), 317–340.
- Woelk G., Gelhoit P., Bunk W.** (1998) Reconstruction and operation of a Bronze Age copperreduction furnace. *Metallurgica Antiqua: in honour of Hans-Gert Bachmann and Robert Maddin*. Bochum, Deutschen Bergbaumuseum, 72, 263–277.

References

- Addis A., Angelini I., Nimis P., Artioli G.** (2016) Late Bronze age copper smelting slags from Luserna (Trentino, Italy): interpretation of the metallurgical process. *Archaeometry*, 58(1), 96–114.
- [Ancient Ust'e: a fortified Bronze Age settlement in the Southern Transurals] (2013) Ed. N.B. Vinogradov. Chelyabinsk, Abris, 482 p. (in Russian)
- Ankushev M.N.** (2019) [Mineralogy and raw material sources of the South Urals ancient metallurgical slag]. *Metallogeniya drevnikh i sovremennykh okeanov-2019. Chetvert veka dostisheniy v izuchenii submarinnaykh mestorozhdeniy [Metallogeny of ancient and modern oceans-2019. Twenty five years of study of submarine deposits]*. Miass, IMin YuU FNTS MiG UrO RAN, 270–274. (in Russian)
- Ankushev M.N., Alaeva I.P., Medvedeva P.S., Chechushkov I.V., Sharapov D.V.** (2016) [Mineral

- microinclusions in metallurgical slags of the Bronze Age settlements in the Zingeyka River valley (South Urals)]. *Geoarkheologiya i arkheologicheskaya mineralogiya [Geoarchaeology and archaeological mineralogy]*. Miass, IMin UrO RAN, 116–120. (in Russian)
- Ankushev M.N., Artemyev D.A., Blinov I.A.** (2018) [Trace elements in zonal olivine of the Bronze Age metallurgical slags, South Urals]. *Mineralogiya [Mineralogy]*, (4)1, 55–67. (in Russian)
- Ankushev M.N., Artemyev D.A., Blinov I.A., Bogdanov S.V.** (2020) Bronze Age metallurgical slags from the South Urals: types, mineralogy and copper sources. *Periodica di mineralogia* (in press).
- Ankushev M.N., Fayzullin I.A., Blinov I.A.** (2019) [Metallurgical slags of the late Bronze Age settlement of Rodnikovoe]. *Geoarkheologiya i arkheologicheskaya mineralogiya [Geoarchaeology and archaeological mineralogy]*. Miass, IMin YuU FNTS MiG UrO RAN, 98–102. (in Russian)
- Ankushev M.N., Ryzhkov V.M., Zaykov V.V., Kotlyarov V.A.** (2013) [Experimental melting of ancient slag of bronze production from the settlement of Kamenny Ambar (South Urals)]. *Mineraly: stroenie, svoystva, metody issledovaniya [Minerals: structure, properties, analytical methods]*, Yekaterinburg, IGG UrO RAN, 18–21. (in Russian)
- Ankushev M.N., Yuminov A.M., Zaykov V.V., Noskevich V.V.** (2018) [Bronze Age copper mines in the South Transurals]. *Izvestiya Irkutskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya Geoarkheologiya. Etnologiya. Antropologiya [Reports of Irkutsk State University. Series Geoarchaeology. Ethnology. Anthropology]*, 23, 87–110. (in Russian)
- Artemyev D.A., Ankushev M.N.** (2019) Trace elements of Cu-(Fe)-sulfide inclusions in Bronze Age copper slags from South Urals and Kazakhstan: ore sources and alloying additions. *Minerals*, 9(12), 746.
- Avanesova N.A.** (1991) [Culture of Bronze Age pastoralist tribes of the Asian part of the USSR (after metal products)]. Tashkent, Fan, 200 p. (in Russian)
- Bogdanov S.V.** (2019) [Triad of V.A. Gorodtsov from the viewpoint of the continuity of the traditions of mining and metallurgical production in the Eastern Europe]. *Drevnosti Vostochnoy Evropy, Tsentral'noy Azii i Yuzhnoy Sibiri v kontekste svyazey i vzaimodeystviy v evraziyskom kul'turnom prostranstve (novyye dannyye i kontseptsii). Materialy mezhdunarodnoy konferentsii k 100-letiyu otechestvennoy akademicheskoy arkheologii [Antiquities of Eastern Europe, Central Asia and Southern Siberia in the context of relations and interactions in the Eurasian cultural space (new data and concepts). Materials of the International Conference on the 100th anniversary of Russian academic archeology]*. Saint-Petersburg, IIMK RAN, 143–146. (in Russian)
- Bogdanov S.V., Tkachev V.V., Yuminov A.M., Avramenko S.V.** (2018) [Geoarchaeological system of the Cis-Urals (Kargaly) steppe MMC historical copper mines]. *Geoarkheologiya i arkheologicheskaya mineralogiya [Geoarchaeology and archaeological mineralogy]*. Miass, IMin UrO RAN, 121–133. (in Russian)
- Bowen N.L., Schairer J.F.** (1932) The system FeO-SiO₂. *American Journal of Science*, 24, 177–213.
- Bowen N.L., Posnjak D.E.** (1933) The system CaO-FeO-SiO₂. *American Journal of Science*, 26, 193–284.
- Bowen N.L., Schairer J.F.** (1935) The system MgO-FeO-SiO₂. *American Journal of Science*, 26, 151–217.
- Caneva C., Giardino C.** (1994) Extractive techniques and alloying in prehistoric Central Anatolia: experimental methods in archaeometallurgy. *Archaeometry 94, Proceedings of the 29th International Symposium on Archaeometry*. Ankara, 451–459.
- Chernikov S.S.** (1960) [East Kazakhstan in the Bronze Age]. *Materialy i arkheologicheskiye issledovaniya v SSSR [Materials and archaeological studies in the USSR]*. Moscow, AN SSSR, 285 p. (in Russian)
- Chernykh E.N.** (1970) [Ancient metallurgy of the Urals and Volga region]. M. Nauka, 181 p. (in Russian)
- Chukhareva N.S.** (2009) [Comparative analysis of chromites from rock fragments and metallurgical slags of the Bronze Age settlements (South Urals)]. *Ural'skiy mineralogicheskii sbornik [Ural Mineralogical Collection]*, 16, 182–185. (in Russian)
- Donaldson C.H.** (1976) An experimental investigation of olivine morphology. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 57, 187–195.
- Ermolaeva A.S., Kuzminykh S.V., Park D.S., Dubyagina E.V.** (2020) [Late Bronze Age weapons from the foundry manufactory of the settlement of Taldysay in Central Kazakhstan]. *Stratum plus. Arkheologiya i kulturnaya antropologiya [Stratum plus. Archeology and Cultural Anthropology]*, 2, 109–120. (in Russian)
- Epimakhov A., Krause R.** (2013) Relative and absolute chronology of the settlement Kamennyi Ambar. *Multidisciplinary investigations of the Bronze Age settlements in the Southern Trans-Urals (Russia)*. Bonn, Frankfurter Archäologische Schriften 23, 129–146.
- Ettler V., Cervinka R., Johan Z.** (2009) Mineralogy of medieval slags from lead and silver smelting (Bohutin, Pribram district, Czech Republic): towards estimation of historical smelting conditions. *Archaeometry*, 51(6), 987–1007.
- Faure F., Troiliard G., Nicollet C., Montel J.M.** (2003) A developmental model of olivine morphology as a function of the cooling rate and the degree of undercooling. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 145, 251–263.
- Grigoryev S.A.** (2013) [Metallurgical production in the Northern Eurasia in the Bronze Age]. Chelyabinsk, Tsitsero, 660 p. (in Russian)
- Hauptmann A.** (2007) The archaeometallurgy of copper – evidence from Faynan, Jordan. Springer, Berlin, 388 p.
- [Kargaly, Vol. III: settlement of Gorny: technology of mining and metallurgical production: archeobiological

- Research] (2004) Compiled and edited by E.N. Chernykh. M., Yazyki slavyanskoy kultury, 320 p. (in Russian)
- Kierczak J., Pietranik A.** (2011) Mineralogy and composition of historical Cu slags from the Rudawy Janowickie mountains, Southwestern Poland. *Canadian Mineralogist*, **49**(5), 1281–1296.
- Koryakova L.N., Epimakhov A.V., Sharapova S.V., Panteleyeva S.E., Berseneva N.A., Molchanov I.V., Krause R., Fornasier J., Kaiser E., Chechushkov I.V.** (2011) Archaeological studies of the Kamenny Ambar (Olgino) fortified settlement. *Archaeology, Ethnology and Anthropology of Eurasia*, **39**(4), 61–74.
- Kuptsova L.V., Fayzullin I.A.** (2012) [Late Bronze Age settlement of Rodnikovoe in the Westn Orenburg region]. *Arkheologicheskiye pamyatniki Orenburzh'ya* [Archaeological Sites of the Orenburg Region]. Orenburg, OGPU, 70–100. (in Russian)
- Morgunova N.L., Khalyapin M.V., Khalyapina O.A.** (2001) [Bronze Age II settlement of Kuzminkovskoe]. *Arkheologicheskiye pamyatniki Orenburzhya* [Archaeological Sites of the Orenburg Region]. Orenburg, OGPU, 99–126. (in Russian)
- Morgunova N.L., Khalyapin M.V.** (2003) [New study of Bronze Age sites in the Central Orenburg region]. *Abashevskaya kulturno-istoricheskaya obshchnost: istoki, razvitie, nasledie. Materialy mezhdunarodnoy nauchnoy konferentsii* [Abashevo cultural and historical community: origin, development, heritage. Materials of the international scientific conference]. Cheboksary, ChGIGN, 225–229. (in Russian)
- Morgunova N.L., Porokhova O.I.** (1989) [Srubna culture settlements in the Orenburg region]. *Poseleniya srubnoy obshchnosti* [Srubna community settlements]. Voronezh, VGU, 160–172. (in Russian)
- Morgunova N.L., Vasilyeva I.N., Kulkova M.A., Roslyakova N.V., Salugina N.P., Turetsky M.A., Fayzullin A.A., Khokhlova O.S.** (2017) [Settlement of Turganik in the Orenburg region]. Orenburg, OGAU, 300 p. (in Russian)
- Osborn E.F., Muan F.A.** (1960) Phase equilibrium diagrams of oxide systems. American Ceramic Society with the Edward Orton Jr. Ceramic Foundation, Columbus, Ohio.
- Petrov F.N., Ankushev M.N., Medvedeva P.S.** (2018) [Material evidence of technological processes in a cultural layer of the settlement of Levoberezhnoye (Sintashta II): a functional approach]. *Magistra Vitae: elektronnyy zhurnal po istoricheskim naukam i arkeologii* [Magistra Vitae: an Electronic Journal for Historical Sciences and Archeology], **1**, 112–147. (in Russian)
- Porokhova O.I.** (1989) [Srubna-Alakul settlement of Pokrovskoe in the West Orenburg region]. *Materialy po epokhe bronzy i rannego zhelezhnogo veka Yuzhnogo Priural'ya i Nizhnego Povolzh'ya* [Materials on the Bronze Age and the Early Iron Age of the South Urals and Lower Volga region]. Ufa, BNTs UrO AN SSSR, 60–71. (in Russian)
- Sharapova S.V., Krause R., Molchanov I.V., Shtobbe A., Soldatkin N.V.** (2014) [Interdisciplinary study of the settlement of Konoplyanka in the South Transurals: preliminary results]. *Vestnik Novosibirskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Istoriya, filologiya* [Bulletin of Novosibirsk State University. Series: History, Philology]. **13**(3), 101–109. (in Russian)
- Tkachev V.V., Baytleu D.A., Yuminov A.M., Ankushev M.N., Zhalmaganbetov Zh.M., Kalieva Zh.S.** (2013) [New study of mining archeology sites in Southern Mugodzhary]. *Trudy filiala Instituta arkeologii im. A.Kh. Margulana* [Proceedings of the A. Kh. Margulan Astana Branch of the Institute of Archeology]. Astana, Izdatel'skaya gruppa FIA in A.Kh. Margulan, 264–288. (in Russian)
- Tumiati S., Casartelli P., Mambretti A. Martin S., Frizzo P. Rottoli M.** (2005) The ancient mine of Servette (Saint-Marcel, Val d'Aosta, Western Italian Alps): a mineralogical, metallurgical and charcoal analysis of furnace slags. *Archaeometry*, **47**(2), 317–340.
- Woelk G., Gelhoit P., Bunk W.** (1998) Reconstruction and operation of a Bronze Age copperreduction furnace. *Metallurgica Antiqua: in honour of Hans-Gert Bachmann and Robert Maddin*. Bochum, Deutschen Bergbaumuseum, 72, 263–277.
- Zaykov V.V., Yuminov A.M., Dunaev A.Yu., Zdanovich G.B., Grigoriev S.A.** (2005) [Geological and mineralogical study of the South Urals ancient copper mines]. *Arkheologiya, etnografiya i antropologiya Yevrazii* [Archaeology, Ethnography and Anthropology of Eurasia], **24**(4), 101–114. (in Russian)
- Zaykov V.V., Yuminov A.M., Ankushev M.N., Tkachev V.V., Noskevich V.V., Epimakhov A.V.** (2013) [Bronze Age mining metallurgical centers in the Transurals and Mugodzhary]. *Izvestiya Irkutskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya Geoarkheologiya. Etnologiya. Antropologiya* [Izvestiya of Irkutsk State University. Series Geoarchaeology. Ethnology. Anthropology], **1**, 174–195. (in Russian)
- Zdanovich G.B., Batanina I.M.** (2007) [Arkaim – a «country of towns». Space and images]. Chelyabinsk, Crocus, 260 p. (in Russian)

Статья поступила в редакцию 28 июня 2020 г.

УДК: 550.42:552.321.1:552.42(470.5)

DOI: 10.35597/2313-545X-2020-6-3-6

ГЕОХИМИЯ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПОРОДООБРАЗУЮЩИХ МИНЕРАЛАХ ГНЕЙСОВ И ГРАНИТОВ МУРЗИНСКОГО ГРАНИТНОГО АРЕАЛА, СРЕДНИЙ УРАЛ**С.В. Прибавкин, Н.С. Бородина, М.В. Червяковская***Институт геологии и геохимии УрО РАН, ул. Академика Вонсовского Екатеринбург, 620016 Россия; pribavkin@igg.uran.ru***GEOCHEMISTRY OF TRACE ELEMENTS IN ROCK-FORMING MINERALS OF GNEISSES AND GRANITES OF THE MURZINKA GRANITE AREA, CENTRAL URALS****S.V. Pribavkin, N.S. Borodina, M.V. Chervyakovskaya***Institute of Geology and Geochemistry UB RAS, ul. Akademika Vonsovskogo 15, Yekaterindurg, 620016 Russia; pribavkin@igg.uran.ru*

В Мурзинском гранитном ареале (Средний Урал), объединяющем Мурзинский гранитный массив и подстилающие его породы мурзинско-адуйского метаморфического комплекса (ММК), ранее была выявлена четкая геохимическая зональность магматизма, выраженная в росте концентраций Rb, Li, Nb и Ta, и уменьшении содержаний Ba и Sr и отношений K/Rb, Zr/Hf и Nb/Ta с запада на восток от жильных гранитов южаковского комплекса к гранитам ватихского и далее к гранитам мурзинского комплекса (Ферштатер и др., 2019). В развитии представлений о геохимической зональности гранитного магматизма Мурзинского ареала, а также роли гнейсов мурзинско-адуйского метаморфического комплекса в гранитообразовании нами исследовано распределение редких элементов в биотите и полевых шпатах гнейсов и гранитов. В биотите накапливаются Li, Rb, Cs, Nb, Ga, Zn, Mn, Sc, Sn и Tl и снижаются содержания V, Cr, Co, Ni, Y, Zr и Ba с запада на восток от жильных биотитовых гранитов южаковского к двуслюдяным гранитам мурзинского комплексов. В этом же направлении закономерно меняется и состав полевых шпатов: плагиоклазы обогащаются Li, Rb, Cs, Be, Zn, калиевые полевые шпаты обогащаются Rb и обедняются Sr, Ba. Причиной вариативности редкоэлементного состава породообразующих минералов гнейсов и гранитов является изменение с запада на восток состава корового протолита, а также условий гранитообразования.

Илл. 6. Табл. 4. Библ. 18.

Ключевые слова: гранит, гнейс, биотит, полевой шпат, геохимия, редкие элементы, Мурзинка.

The Murzinka granite area (Central Urals), which combines Murzinka granite pluton and underlying rocks of the Murzinka-Adui metamorphic complex, exhibits an evident WE-trending geochemical zonation of magmatism with increasing of Rb, Li, Nb and Ta contents and decreasing Ba and Sr contents and K/Rb, Zr/Hf and Nb/Ta ratios from vein granites of the Yuzhakovo complex to granites of the Vatikha complex and further to granites of the Murzinka complex (Fershtater et al., 2019). To develop the ideas about geochemical zonation of the Murzinka granite magmatism, as well as about the role of gneisses of the Murzinka-Adui metamorphic complex in the formation of granites, we studied the distribution of trace elements in biotite and feldspars of gneisses and granites. Biotite shows an increase in Li, Rb, Cs, Nb, Ga, Zn, Mn, Sc, Sn and Tl contents and a decrease in V, Cr, Co, Ni, Y, Zr and Ba contents from vein biotites of the Yuzhakovo granites to two-

mica granites of the Murzinka complex. The composition of feldspars also changes in this direction: plagioclase is enriched in Li, Rb, Cs, Be, Zn and depleted in Sr, Ba, Ga and Pb and K-feldspar is enriched in Rb and depleted in Sr and Ba. The varying trace element composition of rock-forming minerals of gneisses and granites is explained by WE-trending change in the composition of a crustal protolith, as well as the formation conditions of granites.

Figures 6. Tables 4. References 18.

Key words: granite, gneiss, biotite, feldspar, geochemistry, rare elements, Murzinka.

Введение

Мурзинский гранитный ареал (Средний Урал) объединяет позднепалеозойский Мурзинский межформационный гранитный массив (ММ), падающий на восток, и подстилающие его допалеозойские породы (RF₂) мурзинско-адуйского метаморфического комплекса (ММК). Последние представляют собой фрагмент древней коры, находящийся среди осадочно-вулканогенных толщ (S–C), сформированных в процессе закрытия уральского палеоокеанического бассейна (Ферштатер, Бородина, 2018). Предыдущие исследования пород мурзинского ареала выявили четкую латеральную (с запада на восток) геохимическую зональность от гранитов корневой зоны Мурзинского массива к его кровле, выраженную в росте концентраций Rb, Li, Nb и Ta и уменьшении содержаний Ba и Sr и отношений K/Rb, Zr/Hf и Nb/Ta (Орогенный..., 1994; Ферштатер, Бородина, 2018; Прибавкин и др., 2019; Ферштатер и др., 2019). Также было показано, что в процессе гранитообразования в этом направлении снижалось давление при обособлении эвтектического гранитного расплава от 6–7 до 3 кбар и возрастало содержание воды от 4–5 до 8 %, приближаясь к водонасыщенной гранитной эвтектике. Изменение этих параметров выразилось в закономерном уменьшении меланократовости пород, росте кислотности, калиевой щелочности, уменьшении основности плагиоклаза, исчезновении антипертитов и появлении мусковита. В то же время наличие изотопной гетерогенности гранитов Мурзинского ареала, различий в параметрах генерации магмы не позволяют объяснить наблюдаемую геохимическую зональность процессом частичного плавления единого субстрата и вариациями в степени фракционной кристаллизации единого магматического очага. В этой связи и в продолжение работ Г.Б. Ферштатера нами предпринято дальнейшее изучение гранитного магматизма и роли гнейсов ММК в гранитообразовании. Целью исследования является изучение поведения редких элементов в

породообразующих минералах гнейсов и гранитов в зависимости от состава пород вкрест простирания структур ММК и ММ и получение новых данных по геохимии минералов и минерагенической специализации пород Мурзинского ареала.

Геологическая позиция

Изучение состава пород ММК позволило выделить в составе метаморфических толщ пара- и ортогнейсы (Коровко и др., 2002; Ферштатер, Бородина, 2018; Ферштатер и др., 2019). Первые были сформированы по известково-песчано-глинистым осадкам с заметной долей органогенного вещества. Их накопление происходило в прибрежно-морской обстановке. Вторые – по вулканитам кислого и среднего состава, их туфам и туффидам, накопившимся в той же обстановке морского мелководья.

Граниты Мурзинского ареала образуют три комплекса (с запада на восток): южакровский, ватихский и мурзинский (Орогенный..., 1994). Первый представлен биотитовыми гранитами ММК с антипертитовым плагиоклазом и пертитовым ортоклазом, образующими многочисленные жильные тела, нередко преобладающие по объему над вмещающими метаморфитами. Геологическая позиция гранитов этого комплекса позволяет рассматривать их в качестве корневой зоны Мурзинского массива. Второй комплекс слагает основание Мурзинского массива и представлен также биотитовыми гранитами, во многом близкими по составу гранитам южаковского комплекса. Эти граниты подразделены на два подкомплекса: западно- и восточно-ватихский. Первый близок по особенностям химического состава и минералогии к южаковским гранитам, а второй по всем признакам приближается к гранитам мурзинского комплекса, формирующего апикальную часть массива. Последние сложены двуслюдяными, преимущественно микроклиновыми гранитами, в которых к востоку возрастает количество жил аплитов и пегматитов. Контакт между последними двумя комплексами гранитов

интрузивный. Граниты южаковского и ватихского комплекса характеризуются «коровыми» изотопными характеристиками, тогда как мурзинские – «мантийными».

Методы исследования

Состав породообразующих минералов из гнейсов и гранитов изучен в шести образцах, отобранных поперек простирания структур ММК и ММ (рис. 1, табл. 1). Содержание 52 редких элементов в минералах определено в шлифах методом ЛА-ИСП-МС на приборе NexION 300S (PerkinElmer) с приставкой для LA NWR213 (ESI) в помещении класса чистоты ИСО 7, ЦКП «Геоаналитик» (Институт геологии и геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург). Параметры анализа: энергия лазерного излучения – 10.5–11.5 Дж/см², частота повторений импульсов – 10 Гц, диаметр кратера – 25 мкм, расход транспортирующего потока He – 400 мл/мин, время работы лазера – 50 с, время прогрева лазера перед измерением – 20 с; расход пробоподающего потока Ar – 0.94 л/мин, мощность радиочастотного генератора – 1100 Вт, время задержки на массе – 10 мс, число циклов сканирования – 1, число реплик – 500. Результаты анализа обработаны в программе GLITTER V4.4. с использованием внутреннего стандарта SiO₂. В качестве внешнего первичного стандарта использовалось стандартное стекло NIST SRM 610 (в качестве вторичного – стандартное стекло NIST SRM 612), измеренного методом «взятия в вилку» через 10–12 измерений. Погрешность измерения стандартного стекла NIST SRM 610 для измеренных элементов варьирует от 3 до 7 % (1σ). Пределы обнаружения элементов (г/т): Li – 0.09, Rb – 0.18, Cs – 0.04, Be – 0.37, Sr – 0.3, Ba – 0.68, Sc – 0.25, Y – 0.05, Zr – 0.28, Nb – 0.23, Sn – 0.31, W – 0.1, Tl – 0.04, Pb – 0.05, V – 0.15, Cr – 6.89, Co – 0.08, Ni – 0.31, Zn – 44, Ga – 0.18, Eu – 0.04.

Содержания редких элементов в породах проанализированы методом ИСП-МС на масс-спектрометре ELAN 9000 с индуктивно-связанной плазмой по стандартной методике. Химический состав пород определен на волновом спектрометре XRF 1800, а содержания FeO и потери при прокаливании определены методом «мокрой» химии (аналитики Н.П. Горбунова, Л.А. Татарина, Г.С. Неупокоева, Г.А. Аввакумова).

Состав минералов исследован на сканирующем электронном микроскопе JSM-6390LV с ЭДС

приставкой INCA Energy 450 X-Max 80 фирмы Oxford Instruments при ускоряющем напряжении 20 кВ и времени набора спектра 30–60 с. Используются сертифицированные стандартные образцы: диопсид, жадеит, ортоклаз, рутил, родонит, Fe₂O₃. Полученные результаты измерений состава нормализованы к 100 % (аналитик И.А. Готтман).

Минеральный состав изученных пород

Гнейсы ММК, рассматриваемые в работе, представлены следующими разновидностями: 1) гранат-биотитовым гнейсом (обр. 220) гранодиоритового состава, который содержит примерно в равных долях кварц, биотит, ортоклаз, альбит-олигоклаз, в небольшом количестве (менее 4 %) присутствует гранат; 2) пироксен-амфибол-биотитовым диоритогнейсом (обр. 134), отобранным восточнее первого, и состоящим из 45 % олигоклаза, 12 % ортоклаза, 15 % кварца, 18 % биотита, 10 % клинопироксена и амфибола; и 3) биотитовым гнейсом (обр. 93), расположенным в самой восточной части ММК и сложенным олигоклазом (35 %), ортоклазом (29 %), кварцем (28 %) и биотитом (8 %). Этот гнейс сохранился в виде ксенолита адамеллитового состава среди гранитов западного эндоконтакта Мурзинского массива. Акцессорные минералы гнейсов: апатит, циркон, титанит, монацит, ильменит, пирит.

Граниты представлены жильными гранитами южаковского комплекса (обр. 163) и двуслюдяными гранитами мурзинского комплекса одноименного массива (обр. 21, 26). Минеральный состав южаковского гранита: олигоклаз 26 %, ортоклаз 37 %, кварц 30 %, биотит 5 %. Состав мурзинского гранита: альбит-олигоклаз 37–40 %, ортоклаз 24–27 %, кварц 33 %, биотит 3 %, мусковит 1 %. Акцессорные минералы гранитов: апатит, циркон, монацит, магнетит.

Геохимия пород

На диаграммах ФАК (Предовский, 1980) и Al–(Na₂O + K₂O), FM–(Na₂O + K₂O) (Юдович и др., 1996) образец гнейса 220 располагается в поле метаграувакк-метааркозов, что характеризует его как парагнейс. Он обладает высокоглиноземистым составом и повышенным содержанием Si, указывающими на значительную долю в осадке как глинистой, так и кремнистой составляющей (табл. 1). Повышенная сумма Fe + Mg и концентрации Cr,

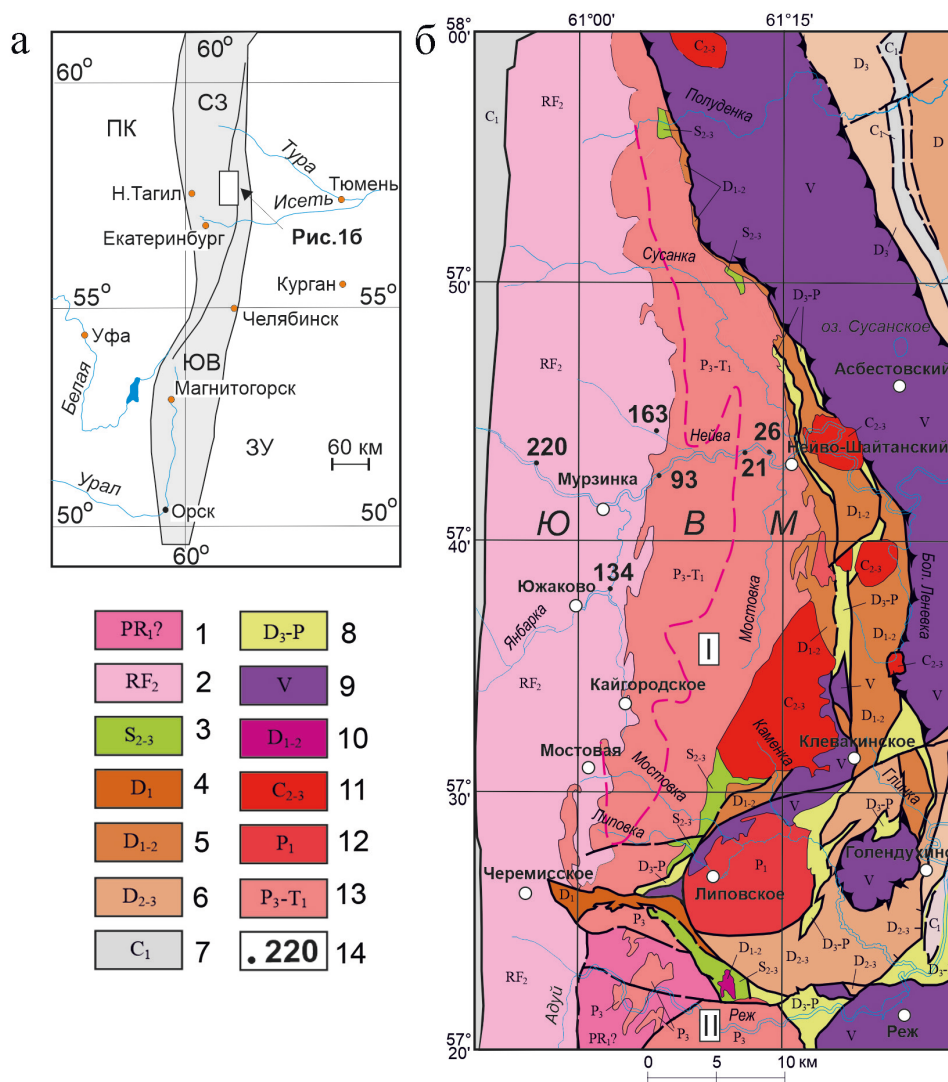


Рис. 1. Географическое положение исследуемого района (а) и геолого-тектоническая схема северной части мурзинско-адуйского метаморфического комплекса по (Казиков и др., 2016) с изменениями (б).

Метаморфические и магматические ассоциации: 1 – мигматит-гнейсовая; 2 – кристаллических сланцев, пара- и ортогнейсов с телами жильных гранитов южакского комплекса; 3 – терригенно-кремнистая; 4 – терригенно-карбонатная; 5 – карбонатно-терригенно-базальт-андезит-риолитовая; 6 – кремнисто-базальт-андезиобазальтовая; 7 – карбонатно-терригенно-базальт-риолитовая; 8 – меланж полимиктовый; 9 – дунит-гарцбургит-габбровая; 10 – диорит-плагиогранитовая; 11 – гранодиорит-гранитовая; 12 – монцодиорит-граносиенит-лейкогранитовая; 13 – гранитовая, гранит-лейкогранитовая; 14 – места отбора проб и их номера.

Пунктирная линия разделяет примерные области развития гранитов ватихского и мурзинского комплекса по материалам (Коровко и др., 2002; Орогенный, 1994; Ферштатер, Бородина, 2018). Ю, В, М – области развития гранитов южакского, ватихского, мурзинского комплексов, соответственно. I – Мурзинский массив, II – Адуйский массив.

Fig. 1. Geographical position of the studied area (a) and geological-tectonic scheme of the northern part of the Murzinka-Aduy metamorphic complex modified after (Kazakov et al., 2016) (b).

Metamorphic and magmatic associations: 1 – migmatite gneiss; 2 – crystal schist, para- and orthogneiss with vein granite bodies of the Yuzhakovo complex; 3 – terrigenous-siliceous; 4 – terrigenous-carbonate; 5 – carbonate-terrigenous-basalt-andesite-rhyolite; 6 – siliceous-basalt-basaltic andesite; 7 – carbonate-terrigenous-basalt-rhyolite; 8 – polymictic mélange; 9 – dunite-harzburgite-gabbro; 10 – diorite-plagiogranite; 11 – granodiorite-granite; 12 – monzodiorite-granosyenite-leucogranite; 13 – granite, granite-leucogranite; 14 – sampling areas and sample numbers.

The dotted line divides the approximate areas of granites of the Vatikha and Murzinka complexes based on materials (Korovko et al., 2002; Orogenny, 1994; Fershtater, Borodina, 2018). Ю, В, М – granites of the Yuzhakovo, Vatikha, and Murzinka complexes, respectively. I – Murzinka pluton, II – Aduy pluton.

Таблица 1

Содержание петрогенных (мас. %) и редких (г/т) элементов в породах Мурзинского гранитного ареала

Table 1

Content of major oxides (wt. %) and trace elements (ppm) in rocks of the Murzinka granite halo

№ обр.	220	134	93	163	21	26	Ю	В	М
SiO ₂	67.66	62.5	68.94	72.8	74.15	74.15	72.49	73.70	72.58
TiO ₂	0.85	0.98	0.38	0.14	0.09	0.10	0.19	0.12	0.16
Al ₂ O ₃	13.25	16.09	15.34	12.39	14.04	14.23	14.39	14.21	14.37
Fe ₂ O ₃	0.70	2.17	0.35	1.08	0.38	0.23	0.56	0.25	0.33
FeO	5.60	3.00	3.58	1.00	1.28	2.14	1.33	1.74	1.97
MnO	0.05	0.10	0.05	0.01	0.05	0.05	0.06	0.06	0.04
MgO	2.37	2.64	0.66	0.27	0.11	0.14	0.30	0.15	0.44
CaO	0.48	4.77	1.50	1.06	0.69	0.80	1.50	0.88	1.09
Na ₂ O	2.39	4.36	4.03	2.64	3.77	3.64	3.41	4.01	3.76
K ₂ O	5.30	2.00	3.65	6.46	4.76	4.54	4.71	4.13	4.52
P ₂ O ₅	0.11	0.31	0.12	0.06	0.05	0.05	0.06	0.05	0.06
п.п.п.	1.00	0.80	0.39	1.70	н.о.	н.о.	0.78	н.о.	н.о.
Сумма	99.8	99.7	99.0	99.6	99.4	100.1	99.8	99.3	99.3
<i>f</i>	0.59	0.51	0.76	0.80	0.89	0.90	0.75	0.77	0.88
A/CNK	1.16	0.60	0.96	0.82	1.01	1.03	0.89	1.00	0.96
Li	25.7	25.4	16.1	10.7	22.5	36.0	10.4	25.0	42.0
Rb	73.8	66.7	67.3	98.1	246.0	266.0	64.8	129.6	204.6
Cs	2.30	2.10	1.00	0.60	1.00	2.00	0.70	1.60	2.50
Be	1.78	2.21	1.89	1.32	3.00	3.00	1.70	2.00	2.90
Sr	70.8	345.1	287.7	216.9	115.0	106.0	446.6	187.9	118.5
Ba	185.6	358.8	1455.0	800.2	355.0	343.0	1031.0	603.0	294.6
Sc	45.2	14.6	3.50	4.00	2.00	8.00	3.60	6.10	7.20
Y	7.90	16.9	2.20	2.30	17.5	6.90	3.00	5.00	8.80
Zr	26.1	21.2	105.2	50.3	104.0	106.0	95.4	112.4	90.2
Nb	3.00	14.2	4.50	8.80	15.0	19.4	3.90	10.6	18.5
Ta	0.10	1.00	0.20	0.30	–	2.20	0.20	2.20	1.80
Sn	2.40	2.50	2.40	0.50	3.50	3.00	0.80	1.80	4.10
W	0.30	1.90	1.10	–	–	–	–	–	–
Tl	2.60	0.40	0.60	–	1.30	2.80	0.40	1.60	6.90
Pb	9.00	12.4	25.8	28.2	–	27.6	–	–	–
V	435.0	102.4	44.8	13.3	10.0	5.00	13.2	9.20	5.20
Cr	191.9	94.0	17.8	2.05	1.00	0.00	4.00	6.30	2.00
Co	24.8	16.8	4.70	1.60	1.00	1.00	1.90	1.40	0.90
Ni	57.3	124.9	14.7	2.20	2.00	0.00	4.30	8.70	3.70
Zn	83.7	64.4	70.5	53.6	38.0	26.0	43.7	26.5	27.7
Ga	33.5	18.6	19.6	19.8	20.0	20.0	16.7	16.6	20.2

Примечание. Средние составы пород Южаковского (Ю), Ватихского (В) и Мурзинского (М) комплексов приведены по данным работ [Gerdes et al., 2002; Ферштатер, Бородин, 2018; Ферштатер и др., 2019]; $f = \text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Mg})$, A/CNK = Al/(2Ca + Na + K), мол. %; прочерк – содержание компонента ниже предела обнаружения; н.о. – элемент не определялся.

Note. The average composition of rocks of the Yuzhakovo (Ю), Vatikha (В) and Murzinka (М) complexes are given after (Gerdes et al., 2002; Fershtater, Borodina, 2018; Fershtater et al., 2019); $f = \text{A}/\text{CNK} = \text{Al}/(2\text{Ca} + \text{Na} + \text{K})$, mol. %; dash – the content of the component is below detection limit; н.о. – element was not analyzed.

Ni, Co, V и Sc предполагают наличие в продуктах размыва вещества ультраосновных пород. По отношению Al к K + Na и фемическому модулю состав гнейсов образцов 134 и 93 соответствуют андезидацитам, риодацитам или их туфам, что позволяет

относить их к ортогнейсам. Они существенно отличаются от образца 220 пониженными содержаниями Si, K, Li, Cr, V и Co, индексом глиноземистости и повышенными содержаниями Ca, Sr и Ba. По рассмотренным критериям протолитом боль-

шинства гнейсов, составы которых приведены в работах (Ферштатер, 1994; Ферштатер и др., 2019), являлись андезиты, дациты, риолиты и их туфы.

Между жильными гранитами южаковского комплекса и гранитами ММ имеются отчетливые геохимические различия (Ферштатер и др., 2019). Первые не образуют единого геохимического тренда и характеризуются слабыми корреляционными связями SiO_2 с Ва, Sr и Nb и отсутствием таковых с Rb, Y и Zr. Вторые, напротив, демонстрируют четкий тренд возрастания содержаний Rb, Li и Nb и снижения содержаний Ва и Sr с повышением содержаний SiO_2 . Еще одним отличием между этими комплексами является наличие положительной аномалии Eu в большинстве образцов южаковских гранитов и отрицательной аномалии – в ватихских и мурзинских (Gerdes et al., 2002; Ферштатер и др., 2019). Отличны и изотопные отношения Sr и Nd в гранитах этих комплексов.

Образец 163 южаковского гранита характеризуется отношениями K/Na (1.6) и K/Rb (273), высокой железистостью ($f = 0.80$) и низкой глиноземистостью ($A/\text{CNK} = 0.82$). Относительно среднего состава пород одноименного комплекса (табл. 1) он обладает повышенным содержанием Rb и отношением K/Na, пониженными содержаниями Sr и Ва и отношения K/Rb, характерными для поздних фаз гранитов этого комплекса. Помимо этого, он имеет высокую сумму РЗЭ, а в спектре распределения РЗЭ отсутствует Eu максимум, тем не менее, этот образец является типичным представителем поздних гранитов данного комплекса.

Образцы гранитов 21 и 26 мурзинского комплекса характеризуются преобладанием К над Na, но в отличие от южаковских они имеют более низкие отношения K/Na (0.82) и K/Rb (70–80), повышенную железистость ($f = 0.90$) и умеренную глиноземистость ($A/\text{CNK} = 1.02$). Содержания редких элементов близки среднему составу комплекса и отличаются от среднего состава южаковского комплекса повышенными содержаниями Rb, Li, Cs, Zr, Nb и Y.

Геохимия породообразующих минералов

Биотит является главным фемическим минералом пород ММК и гранитов ММ. Его химический состав отвечает анниту-сидерофиллиту, железистость которого возрастает от 0.4 в ортогнейсах повышенной основности до 0.8 в двуслюдяных гранитах (табл. 2, рис. 2а). В последних растет и

доля сидерофиллитового компонента. Исключением из общего тренда является биотит парагнейса, состав которого богат истонитовым компонентом. Температура образования биотита согласно геотермометру (Henry et al., 2005) составляет 760–650 °С для гнейсов ММК и 720–620 °С для гранитов ММ (рис. 2б). Полученные значения температур находятся в полном соответствии с температурными зависимостями составов полевых шпатов (Ферштатер и др., 2019) и циркона (Шардакова и др., 2020).

Полевые шпаты являются основными калиевыми минералами, которые, как и биотит, несут важную информацию о составе и условиях формирования пород. В ортогнейсах преобладает плагиоклаз среднего состава – Ab_{70-74} , тогда как в парагнейсе развит кислый плагиоклаз – Ab_{87} (табл. 3). Состав плагиоклаза из гранитов изменяется от Ab_{74} в южаковском комплексе до Ab_{83-87} – в мурзинском; в последнем также появляется альбит. Состав калиевого полевого шпата варьирует в диапазоне Or_{75-86} и слабо зависит от типа рассматриваемых пород (табл. 4).

В соответствии с кристаллохимическими особенностями, биотит является концентратором Rb, Cs и Ва, занимающих позицию межслоевых катионов, наряду с К, а также Li, Sc, Zn, Ga, Nb, V, Cr и Ni, входящих в октаэдрическую позицию вместе с Mg, Fe и Al (Rieder et al., 1998). В случае отсутствия в породах ильменита, магнетита или их очень небольшого количества, биотит может рассматриваться как главный, а для Zn, Ga, Ti, Nb, V, Cr, Ni – единственный концентратор этих элементов, маркирующий их поведение в процессе метаморфизма и гранитообразования (Макрыгина, 2011). Плагиоклаз является основным концентратором Sr и Eu^{2+} , находящихся внутри каркаса из SiO_4 и AlO_4 тетраэдров, вместе с Ca, Na, Ва и К. Калиевый полевой шпат в этой позиции концентрирует Rb и Pb вместе с К, Na и Ва. Концентрации редких элементов в этих минералах приведены в таблицах 2–4.

Литий. Кларк Li в кислых магматических породах составляет 40 г/т (кларки здесь и далее даны по (Виноградов, 1962)), что несколько выше содержаний в биотитовых гранитах ММК и ММ (табл. 1). Основным концентратором Li является биотит. Его содержание в биотите гнейсов и южаковском граните колеблется от 90 до 160 г/т. Значительно более высокое содержание Li отмечается в биотитовых и, особенно, двуслюдяных гранитах ММ, достигающее в последних 1280 г/т (табл. 2). Для полевых шпатов Li является несовместимым элементом, и

Таблица 2

Содержание главных оксидов (мас. %) и редких элементов (г/т) в биотите Мурзинского гранитного ареала

Table 2

Content of major oxides (wt. %) and trace elements (ppm) in biotite of the Murzinka granite halo

№ обр.	220			134		93		163		21			26
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
SiO ₂	37.24	37.37	37.24	38.86	38.57	37.73	35.95	36.58	38.94	36.25	36.25	38.25	39.24
TiO ₂	3.53	3.88	2.27	5.36	4.28	4.33	3.93	4.12	3.57	2.92	2.84	2.46	2.64
Al ₂ O ₃	20.17	20.86	20.95	14.48	14.53	16.17	16.00	16.61	15.72	19.08	19.03	17.39	17.21
FeO	19.80	19.14	21.44	20.10	21.27	23.36	25.19	26.91	26.75	27.15	27.16	26.33	24.49
MnO	–	–	0.06	0.26	0.29	0.34	0.26	0.26	0.24	0.72	0.79	0.69	0.68
MgO	9.20	8.74	8.62	11.06	11.36	8.37	8.61	5.88	5.44	3.77	3.78	3.91	3.84
CaO	–	–	0.26	–	0.03	–	0.03	–	0.53	–	–	0.54	1.20
Na ₂ O	–	–	0.47	–	0.08	–	0.17	–	0.51	0.30	0.31	0.87	1.88
K ₂ O	10.07	10.01	8.70	9.88	9.59	9.70	9.87	9.63	8.31	9.81	9.83	9.56	8.81
Сумма	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
<i>f</i>	0.54	0.55	0.58	0.50	0.51	0.61	0.62	0.72	0.73	0.80	0.80	0.79	0.78
Li	161.1	159.4	167.1	110.0	93.7	92.2	100.6	123.6	139.8	430.6	486.3	638.9	1274
Rb	467.1	480.2	438.7	427.8	346.3	748.8	228.4	817.6	851.5	1549	1419	1709	1750
Cs	8.65	9.26	9.54	12.79	10.16	8.45	3.05	10.78	7.52	16.25	12.4	16.26	33.27
Be	0.43	0.42	1.25	0.16	0.29	1.53	–	–	–	0.98	0.64	–	–
Sr	0.713	1.58	1.66	3.75	113.9	2.86	196.3	1.89	–	1.73	1.37	–	–
Ba	137	149	163	1777	1140	1578	483	541	518	194	196	284	216
Ga	50.25	49.57	39.67	30.26	23.74	57.87	40.75	63.94	68.64	114.1	108.5	104.6	100.8
Tl	2.41	2.33	3.01	2.67	2.43	4.5	1.28	4.19	5.08	9.06	8.41	15.15	15.53
Sn	6.40	6.16	6.54	5.17	6.56	22.55	12.27	5.41	5.62	95.23	92.81	109.5	56.52
Pb	0.525	0.706	1.11	3.06	3.52	6.42	42.83	2.09	5.13	4.05	3.08	3.68	3.27
W	1.13	1.48	1.78	1.63	1.08	0.46	1.34	1.90	–	1.62	2.93	0.92	1.11
Cu	1.57	3.65	1.21	2.84	14.23	10.79	18.55	1.69	3.94	2.99	0.65	–	–
Zn	99.18	148.4	121.0	385.7	144.4	557.5	375.1	542.4	525.2	652.7	557.4	743.5	836.9
Sc	49.98	48.98	91.43	15.53	9.4	33.28	16.85	46.00	42.61	54.14	48.85	61.92	60.52
Y	0.11	0.08	0.36	0.14	1.26	0.99	2.62	0.13	–	0.11	0.13	0.07	–
Zr	3.38	3.68	2.18	3.52	12.6	8.97	40.62	0.63	–	0.21	2.04	0.56	–
Nb	8.60	8.68	5.64	69.09	44.68	50.68	27.06	186.0	157.9	470.1	452.1	518.7	402.3
Ta	0.52	0.52	0.37	3.50	1.30	2.20	0.63	5.80	4.10	26.3	23.1	34.5	34.9
V	661.7	651.1	480.6	454.6	293.2	458.3	278.4	173.0	174.8	106.2	94.13	109.7	97.57
Cr	325.5	360.4	239.8	218.4	116.7	51.19	149.8	25.88	–	33.08	31.6	32.31	18.33
Mn	190.0	181.4	148.5	1883	1297	2279	1655	1856	1676	5718	5750	6149	5345
Co	41.78	39.34	36.16	70.68	52.71	43.41	27.7	22.31	20.24	16.09	15.04	17.95	13.89
Ni	96.8	97.49	82.63	152.8	116.3	21.67	13.75	18.01	19.07	6.73	3.41	7.61	–

Примечание. Здесь и в табл. 3, 4: прочерк – не определено.

Note. Here and in Tables 3 and 4: dash – not determined.

его концентрации в гнейсах и гранитах ММК не превышают 3 г/т. Исключение составляют двуслюдяные граниты ММ, содержание Li в плагиоклазе которых достигает 62 г/т, а в калиевом полево шпате – 12 г/т (табл. 3, 4). Впрочем, столь высокие концентрации этого элемента в полевых шпатах, возможно, связаны с включениями светлых слюд.

Рубидий. Основными концентраторами Rb являются минералы К – калиевый полевой шпат и слюды. В калиевом полево шпате двуслюдяных гранитов ММ его содержание превышает 500 г/т,

тогда как в калиевом полево шпате гнейсов и гранитов ММК содержится не более 300 г/т. Сходная картина наблюдается и в биотите. Биотит двуслюдяных гранитов содержит 1500–1800 г/т Rb, а биотитовых гранитов южаковского комплекса – порядка 800 г/т. Слюдам гнейсов соответствуют содержания Rb менее 500 г/т.

Цезий. В калиевом полево шпате содержание Cs не превышает 3 г/т, а в плагиоклазе – 0.2 г/т. В тоже время отметим высокую (около 4 г/т) концентрацию Cs в плагиоклазе обр. 26, а также

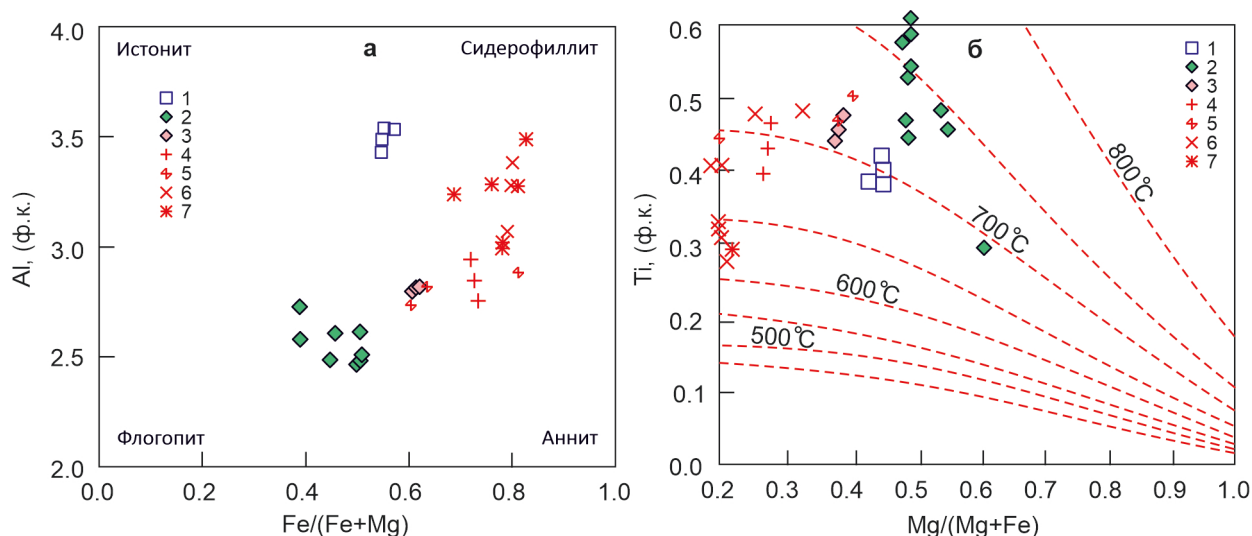


Рис. 2. Состав биотита из пород Мурзинского гранитного ареала на диаграммах Al–Fe/(Fe + Mg) (а) и Ti–Mg/(Mg + Fe) (б).

Здесь и на рис. 3–6: 1 – парагнейс (обр. 220); 2 – диоритогнейс (обр. 127, 134); 3 – гранитогнейс (обр. 93); 4 – жильный гранит южаковского комплекса (обр. 163); 5 – граниты ватихского комплекса, западная часть Мурзинского массива (обр. 57, 63, 104); 6 – граниты мурзинского комплекса, восточная часть Мурзинского массива (6 – обр. 19, 21, 7 – 26, 27, 44, 46). Наряду с авторскими данными использован состав биотита из работ (Орогенный, 1994; Ферштатер и др., 2019). Температурные зависимости определены в соответствии с работой (Henry et al., 2005).

Fig. 2. Composition of biotite from rocks of the Murzinka granite area on Al–Fe/(Fe + Mg) (a) and Ti–Mg/(Mg + Fe) (b) diagrams.

Here and in Figs. 3–6: 1 – paragneiss (sample 220); 2 – diorite gneiss (samples 127, 134); 3 – granite gneiss (sample 93); 4 – vein granite of the Yuzhakovo complex (sample 163); 5 – granite of the Vatikha complex, the western part of Murzinka pluton (samples 57, 63, 104); 6 – granite of the Murzinka complex, the eastern part of the Murzinka pluton (6 – samples 19, 21, 7 – samples 26, 27, 44, 46). Original data are supplemented by the composition of biotite from (Orogenic, 1994; Fershtater et al., 2019). Temperatures are determined in accordance with (Henry et al., 2005).

аномально высокие концентрации в этом образце Li и Rb, что может быть связано с включениями светлых слюд. В биотите максимальное количество Cs установлено в двуслюдяных гранитах – 33 г/т, минимальное – в биотите диоритогнейса – 3 г/т. В целом, содержание Cs в слюдах гнейсов и биотитовых гранитов сопоставимы.

Бериллий. Содержания Be, как Li, Rb и Cs в гнейсах близки его содержанию в биотитовых гранитах, но несколько понижены относительно двуслюдяных разностей. Концентрация Be в исследованных гранитах составляет 1.3–3 г/т, что ниже кларка для кислых пород, равного 5.5 г/т. В плагиоклазе, калиевом полевом шпате и биотите за редким исключением содержится менее 1 г/т Be. Эти данные подтверждают отсутствие высокотемпературных поглотителей Be, например, таких как ортит, и возможность его концентрации в остаточных флюидах, приводящей к развитию берилловой минерализации. Данное предположение согласуется с результатом работы (Ферштатер, Бородина, 2018), в которой приведены содержания Li, Rb, Cs и Be

в пегматите и контактирующем с ним граните; показано, что содержания этих элементов в процессе пегматитообразования возрастают почти на порядок, что и приводит к формированию в пегматитах топаз-берилловой минерализации.

Стронций – типичный рассеянный литофильный элемент. Чаще всего Sr изоморфно замещает Ca. В магматических породах Sr рассеивается в плагиоклазах, калишпатах, ортите, апатите. Его содержание в жильных гранитах ММК варьирует от 100 до 800 г/т, в гранитах ММ – от 90 до 300 г/т, в гнейсах – от 70 до 1300 г/т (табл. 1 и данные из работ (Орогенный..., 1994; Ферштатер, Бородина, 2018; Ферштатер и др., 2019)). Содержание Sr в биотите ниже 2 г/т за исключением биотита ортогнейсов, содержащего до 200 г/т Sr, что связано с наличием микровключений ортита. Содержание Sr в плагиоклазе гнейсов не опускается ниже 500 г/т, а в плагиоклазе гранитов его содержания резко снижаются от биотитовых к двуслюдяным разностям от 600 до 20 г/т. Подобная картина наблюдается и в калиевом полевом шпате из этих пород.

Таблица 3

Содержание главных оксидов (мас. %) и редких элементов (г/т) в плагиоклазе Мурзинского гранитного ареала

Table 3

Content of major oxides (wt. %) and trace elements (ppm) in plagioclase of the Murzinka granite halo

№ обр. № п/п	220		134			93			163			21			26					
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
SiO ₂	65.56	61.40	61.50	60.46	61.40	62.92	63.33	61.81	62.37	62.38	63.16	63.62	64.78	64.87	67.15	65.11	67.84	67.24	65.36	64.94
Al ₂ O ₃	21.80	24.36	24.30	24.13	23.93	23.42	23.13	22.99	23.13	22.68	23.18	21.47	22.11	22.17	19.13	22	19.69	20.1	21.78	22.0
FeO	—	0.12	—	0.09	0.08	—	—	0.05	0.06	0.05	—	0.02	—	—	0.18	—	—	—	—	—
CaO	2.29	5.82	5.82	5.98	5.73	4.63	4.27	4.46	4.59	4.33	4.40	4.97	3.03	3.09	1.30	2.84	1.53	1.98	2.52	2.85
Na ₂ O	10.03	7.78	7.91	8.19	8.33	8.78	8.71	9.35	9.28	9.51	8.66	8.77	9.59	9.53	10.85	9.89	10.7	10.56	9.92	9.72
K ₂ O	0.33	0.53	0.47	0.53	0.49	0.25	0.54	0.52	0.23	0.50	0.60	0.72	0.49	0.34	0.22	0.15	0.24	0.12	0.42	0.48
Сумма	100	100	100	99	100	100	100	99	100	99.0	100	100	100	100	99.0	100	100	100	100	100
An (%)	11.0	28.0	28.0	28.0	27.0	22.0	21.0	20.0	21.0	20.0	21.0	23.0	14.0	15.0	6.00	13.0	7.00	9.00	12.0	14.0
Ab (%)	87.1	68.6	69.2	69.2	70.5	76.3	76.2	76.9	77.5	77.7	75.4	73.2	82.8	83.1	92.6	85.6	91.4	90.0	85.6	83.7
Or (%)	2.60	3.80	3.30	3.60	3.40	1.80	4.00	3.60	1.60	3.50	4.40	5.00	3.70	2.60	1.80	0.90	1.30	0.70	2.40	3.70
Li	1.61	0.49	0.43	1.09	0.90	2.39	2.04	2.73	1.40	1.92	1.28	1.24	2.14	1.97	3.96	2.13	2.72	62.85	64.76	63.96
Rb	5.81	0.86	0.48	2.67	2.31	8.18	0.66	5.10	5.47	4.20	4.43	1.64	18.58	21.28	25.11	25.18	28.09	70.94	73.15	70.47
Cs	0.05	—	—	0.03	0.34	0.15	—	0.07	0.09	0.04	0.06	0.02	0.10	0.11	0.18	0.12	0.09	4.20	4.02	4.06
Be	—	3.31	3.14	—	1.70	2.06	3.14	2.66	—	3.60	—	1.10	—	—	—	—	0.43	4.03	4.08	4.97
Sr	741.5	612.7	562.3	716.1	733.1	530.4	581.2	629.2	720.2	682.0	689.1	449.7	68.44	70.15	51.41	74.50	73.38	22.15	23.20	22.46
Ba	62.06	128.4	116.9	103.1	94.38	95.07	117.2	109.1	63.71	99.12	57.43	54.50	68.41	64.09	36.73	64.88	62.47	19.80	23.53	23.02
Ga	2.01	17.77	21.59	11.93	11.58	25.28	26.80	20.58	1.80	20.21	2.30	21.29	1.54	2.39	27.64	2.04	2.03	2.94	3.26	3.03
Tl	0.01	0.03	—	0.07	—	0.03	—	0.10	—	0.03	0.07	0.02	—	0.03	2.67	—	0.02	0.18	0.18	0.22
Sn	5.26	—	—	15.32	15.23	0.29	—	3.07	6.12	4.43	5.94	1.40	0.43	0.41	—	—	—	2.06	2.38	2.16
Pb	0.71	18.02	17.79	11.12	10.04	24.89	23.06	18.56	1.28	21.14	1.16	14.53	0.89	2.28	32.52	2.01	1.47	2.43	2.28	2.25
Zn	131.7	125.8	80.62	3.08	4.47	93.21	124.2	9.94	3.42	20.84	114.3	3.44	90.71	63.06	50.51	118.1	92.08	80.64	59.82	86.43
Sc	1.13	0.68	0.55	—	0.69	1.04	0.67	—	—	0.78	1.02	—	1.01	2.31	—	0.85	0.91	1.07	0.96	0.95
Y	1.70	0.24	0.08	1.27	0.80	0.11	—	0.56	1.52	1.07	1.66	0.57	1.41	1.23	—	1.33	1.26	1.99	1.93	1.96
Zr	78.30	—	—	35.37	36.62	0.59	—	19.62	72.47	69.48	53.48	16.33	85.41	62.02	6.99	63.47	63.61	51.14	52.16	52.02
Nb	4.48	0.06	0.03	2.26	2.35	0.03	0.03	1.49	4.30	1.40	3.51	0.82	7.06	8.02	—	7.66	8.19	1.68	1.63	1.78
Eu	0.10	1.26	1.01	0.70	0.61	0.64	0.88	0.69	0.13	0.72	0.08	0.78	0.03	0.05	—	0.08	0.02	0.10	0.07	0.07

Примечание. An (%), Ab (%) и Or (%) — доли анортитового, альбитового и ортоклазового компонента, соответственно.

Note. An (%), Ab (%), and Or (%) — amount of anorthite, albite, and orthoclase components, respectively.

Таблица 4

Содержание главных оксидов (мас. %) и редких элементов (г/т) в калиевом полевом шпате Мурзинского гранитного ареала

Table 4

Content of major oxides (wt. %) and trace elements (ppm) in K-feldspar of the Murzinka granite halo

№ обр.	220					93		163		26
№ п/п	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO ₂	65.34	65.27	65.13	65.03	67.41	64.69	64.82	65.34	64.11	64.98
Al ₂ O ₃	19.07	19.11	19.15	19.1	17.54	18.79	18.79	18.85	16.61	16.71
FeO	–	–	–	–	0.16	–	–	–	0.05	–
CaO	–	–	–	–	0.72	–	–	–	0.81	0.57
BaO	–	0.25	0.19	0.24	–	0.65	0.65	0.24	–	–
Na ₂ O	2.11	2.36	2.49	2.05	2.77	1.21	1.81	2.27	2.41	2.45
K ₂ O	13.48	13.02	13.05	13.59	11.40	14.65	13.93	13.3	12.9	13.93
Сумма	100	100	100	100	100	100	100	100	97.0	99.0
An (%)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.10	0.00	0.00	0.00	0.10	0.10
Ab (%)	0.20	0.20	0.20	0.20	0.30	0.10	0.20	0.20	0.20	0.20
Or (%)	0.80	0.80	0.80	0.80	0.70	0.90	0.80	0.80	0.70	0.70
Li	4.11	3.32	4.00	4.44	2.89	8.36	7.07	5.41	2.09	12.29
Rb	132.5	131.1	138.7	139.1	107.1	254.0	270.7	264.0	198.5	527.9
Cs	0.32	0.52	0.30	0.34	0.26	0.79	0.90	0.43	0.31	2.77
Be	0.24	0.45	0.80	0.14	–	0.22	0.33	–	–	0.80
Sr	123.3	127.6	144.8	146.6	189.1	437.1	480.4	305.3	555.9	78.21
Ba	778.3	788.4	960.2	939.9	913.7	3479	3830	1528	1630	669.4
Ga	10.88	9.40	12.29	10.73	9.67	14.72	16.70	21.26	10.78	13.35
Tl	0.50	0.51	0.66	0.51	0.73	1.14	1.24	1.10	0.92	3.63
Sn	1.25	1.59	1.52	1.39	1.94	0.28	0.36	0.84	2.52	1.33
Pb	32.14	32.63	35.50	35.35	45.67	67.86	66.12	54.76	52.71	55.49
Zn	168.7	163.6	216.3	192.5	1.67	451.7	446.5	210.0	3.58	2.44
Sc	1.29	1.46	1.12	1.07	0.52	0.95	1.10	1.28	–	0.98
Y	0.53	0.13	0.05	0.11	0.37	0.22	0.31	0.07	0.82	0.33
Zr	0.21	0.50	–	–	3.15	0.22	–	–	26.14	7.76
Nb	0.07	0.16	–	0.02	0.20	0.04	–	–	1.57	–
Eu	1.55	1.52	1.62	1.56	1.71	0.89	1.09	0.88	1.04	0.30

Барий наиболее близок по свойствам Sr и значительно отличается от Ca. Наиболее высокие концентрации Ba отмечаются в гранитах ММК и содержащихся в них ксенолитах гнейсов (обр. 93). В этих же породах максимально обогащен барием калиевый полевой шпат и биотит. Высокие концентрации Ba отмечены и в биотите диоритогнейса (обр. 134), что связано с отсутствием в породе калиевого полевого шпата. Низкие концентрации Ba характерны для двуслюдяных гранитов ММ и слагающих их минералов.

Галлий. Количество Ga в изученных породах – на уровне кларка в земной коре (19 г/т). Исключением является богатый биотитом парагнейс, содержащий около 33 г/т Ga. В полевых шпатах Ga присутствует в количестве 1.5–27 г/т, а в биотите – более 23 г/т (до 114 г/т в биотите двуслюдяных гранитов).

Олово. В гнейсах ММК и гранитах ММ содержания Sn близки кларковому (около 3 г/т), тог-

да как в гранитах ММК оно составляет 0.8 г/т. Содержание Sn в биотите из гранитов ММК около 5 г/т, а в биотите двуслюдяных гранитов ММ – 100 г/т. В плагиоклазе из всех изученных пород его содержание не превышает 15 г/т.

Свинец. Содержание свинца в гранитах ММК и ММ в среднем составляет 25 г/т (при кларке в кислых породах 20 г/т), в гнейсах снижается до 6 г/т. Его главным концентратором является калиевый полевой шпат, содержащий около 36 г/т Pb в парагнейсе и 50–70 г/т – в остальных породах. В плагиоклазе содержание Pb снижается от ортогнейсов (10–25 г/т) к гранитам (1–15 г/т) в зависимости от основности плагиоклаза, коррелируясь с Ga. Содержание Pb в биотите гнейсов и гранитов не превышает 4 г/т.

Цинк в кислых породах содержится в количестве 60 г/т. От гранитов ММК к гранитам ММ наблюдается снижение концентраций Zn (53–26 г/т). Содержание Zn в гнейсах несколько выше, чем в

гранитах, что совпадает с их более основным составом. В биотите отмечается рост содержания Zn от ортогнейсов к двуслюдяным гранитам от 100 до 840 г/т, коррелирующий с возрастанием железистости слюд. Содержание Zn в плагиоклазе и калиевом полево шпате при отсутствии сильной корреляции Zn с другими элементами и составом минералов меняются не закономерно от 0 до 450 г/т, определяясь, по-видимому, наличием микровключений цинковых минералов.

Скандий – типичный литофильный элемент. В кислых магматических породах кларк Sc составляет 3 г/т. Содержание Sc в ортогнейсах кислого состава и гранитах ММК и ММ близки (2–8 г/т). Парагнейс, содержащий 45 г/т Sc, по-видимому, является исключением, а такое содержание может быть объяснено сорбцией этого элемента глинами (Макрыгина, 2011). Его содержание в полевых шпатах составляет менее 1.5 г/т, тогда как в биотите – более 10 г/т, достигая 62 г/т в биотите двуслюдяных гранитов.

Цирконий содержится в большинстве гранитов в концентрациях около 100 г/т, в гнейсах – 20–100 г/т. Содержание Zr в биотите и полевых шпатах колеблется в широком диапазоне значений от 0.2 до 85 г/т, что обусловлено неравномерным присутствием микровключений циркона. При этом средние содержания Zr в плагиоклазе колеблются от 35 до 78 г/т, в биотите и калиевом полево шпате – от 0 до 25 г/т.

Ниобий. В исследуемых гнейсах и гранитах его содержание колеблется от 3 до 19 г/т, что сопоставимо с кларком элемента в кислых изверженных породах и верхней коре, равным 20 г/т. Ниобий концентрируется в биотите. Его наибольшие содержания установлены в двуслюдяных гранитах, в которых биотит содержит до 520 г/т Nb. В биотите жильных гранитов ММК его содержание не превышает 200 г/т, в ортогнейсах – не более 70 г/т, минимальные содержания фиксируются в биотите парагнейса (менее 10 г/т). В полевых шпатах содержания Nb достигают 8 г/т и связаны, по-видимому, с микровключениями слюд и акцессорных минералов.

Ванадий, хром. Кларк V в кислых породах 40 г/т, Cr – 25 г/т. В исследуемых гранитах содержание V не превышает 15 г/т, а Cr – 6 г/т, тогда как в ортогнейсах диоритового и гранодиоритового состава колеблется от 40–110 г/т V и 18–95 г/т Cr, отвечая кларку элементов в породах среднего состава. В парагнейсе содержание V составляет

435 г/т и Cr – 192 г/т, что отражает присутствие в терригенном осадке органического вещества (ванадий) и продуктов размыва ультраосновных пород (хром). Содержание V в биотитах варьирует от 90 г/т в двуслюдяных до 170 г/т в биотитовых гранитах; биотит ортогнейсов содержит 270–460 г/т V, а парагнейса – до 660 г/т V. В полевых шпатах содержание V не превышает 4 г/т. Концентрация Cr в биотите гранитов составляет менее 33 г/т, а ортогнейсов – 50–220 г/т. Биотит парагнейса содержит 240–360 г/т Cr.

Обсуждение результатов

Содержания редких элементов в биотите (табл. 2) демонстрируют накопление Li, Rb, Cs, Nb, Ga, Zn, Mn, Sc, Sn и Tl и снижение концентраций V, Cr, Co, Ni, Y, Zr и Ba в зависимости от величины железистости минерала (рис. 3). Исключение составляет биотит парагнейса, который, как и на классификационной диаграмме (рис. 2а), отличается от остальных. В частности, его концентрации Li, Ba, Cr, V и Sc не вписываются в наблюдаемый тренд биотита пород первичного магматогенного происхождения (ортогнейсы, граниты). В этой связи, можно предположить, что микропримесный состав биотита обусловлен составом и происхождением породы. Это подтверждается ростом концентраций Rb, Nb и Ga и снижением концентраций Ba, Cr, Ni и Co как в породах, так и в биотите (рис. 4) от диоритогнейсов к жильным гранитам ММК и далее к двуслюдяным гранитам ММ. Иной корреляционной связью характеризуются такие элементы, как Zn и Sc. Их концентрации снижаются от диоритогнейсов к гранитам, но возрастают в биотите из этих пород. Последнюю зависимость можно объяснить расширением изоморфной емкости биотита в отношении этих элементов с ростом железистости, а также возрастающей активности F, с которым связан перенос Sc и Zn (Щекина, Граменицкий, 2008). В случае Zr, Y, Li, Cs и Be корреляционные зависимости между породой и биотитом слабы или отсутствуют, что может быть связано с появлением других минералов-концентраторов этих элементов в процессе гранитообразования, например, таких как циркон, ксенотим и мусковит.

Содержания редких элементов в полевых шпатах демонстрируют наличие зависимости между концентрациями Ba, Pb, Eu, Ga, Sc и Zn и долей анортитового компонента в плагиоклазе, а также долей альбитового компонента в калиевом полево

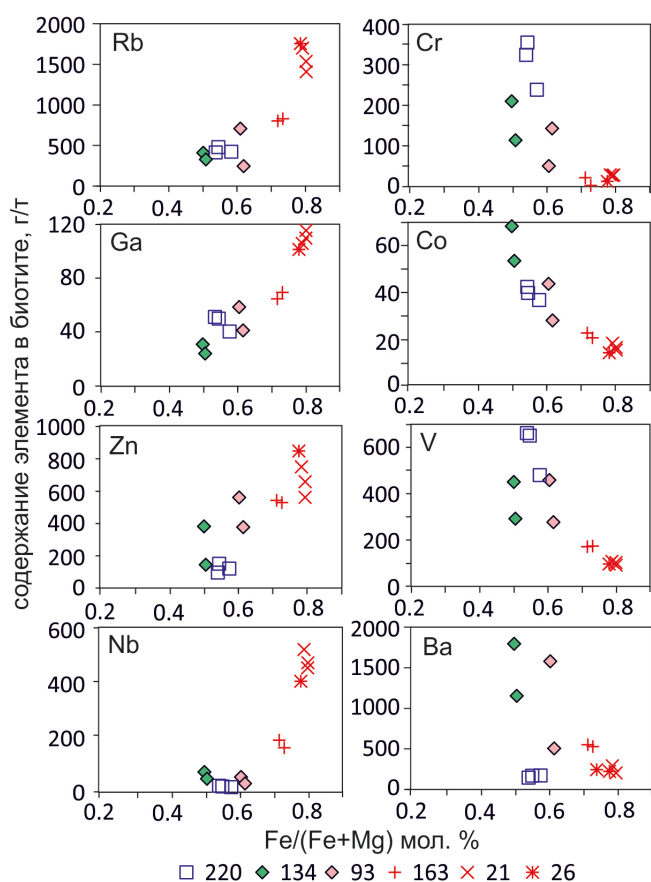


Рис. 3. Соотношение между содержанием редких элементов и железистостью биотита пород Мурзинского гранитного ареала.

Fig. 3. Correlation between trace element contents and Fe/(Fe+Mg) value of biotite of rocks of the Murzinka granite area.

шпате (табл. 4, рис. 5). В то же время зависимости между концентрациями редких элементов в полевых шпатах и породе слабы или отсутствуют. По нашему мнению, эти факты скорее указывает на доминирование кристаллохимического контроля концентраций этих элементов в структуре полевых шпатов, нежели контроля со стороны геохимического состава пород.

Ранее выявленная зональность гранитного магматизма (Орогенный..., 1994; Ферштатер, Бородин, 2018; Ферштатер и др., 2019), фиксируемая в составах пород и слагающих их минеральных парагенезисах, подтверждается полученными данными геохимии породообразующих минералов гранитов и гнейсов (рис. 6). С запада на восток от гранитов южакковского к гранитам мурзинского комплекса в биотите отмечается рост концентраций Li, Rb, Cs, Ga, Tl, Zn, Sc, Nb, Ta. В этом направлении плагиоклазы обогащаются Li, Rb, Cs, Ве и обедняются Sr, Ba. В калиевом полевом шпате растут концен-

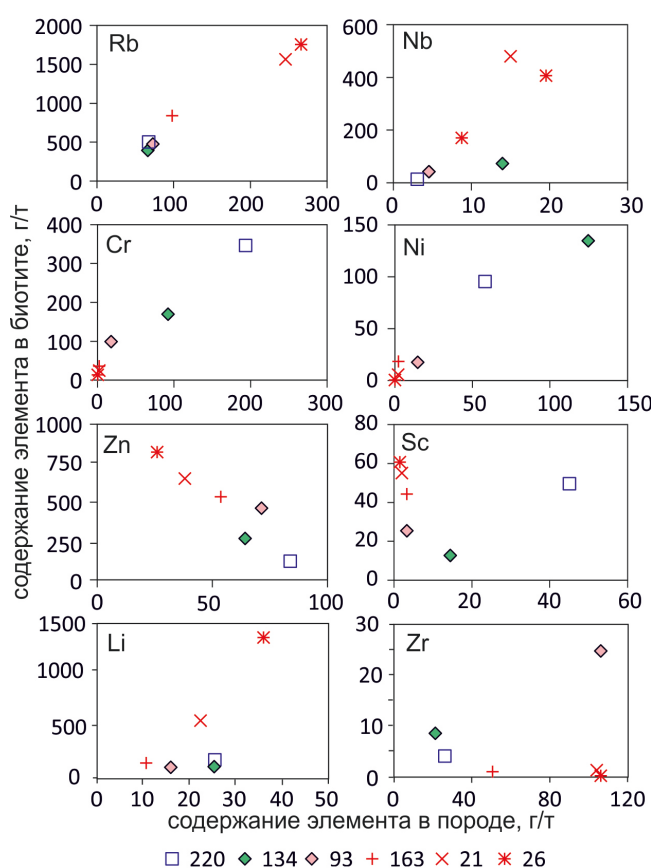


Рис. 4. Соотношение между средним содержанием редких элементов в биотите и породе Мурзинского гранитного ареала.

Fig. 4. Correlation between average trace element content of biotite and rocks of the Murzinka granite area.

трации Li, Rb и Cs и падают – Sr, Ba и Zn. В ортогнейсах также отмечается изменение состава минералов в этом направлении: в биотите к востоку снижаются концентрации Cr, Ni, Co, V и Ba и возрастают концентрации Rb, Zn и Ga; в плагиоклазе растут содержания Rb, Li и Ga, что может быть обусловлено более сиалическим составом гнейсов на востоке.

Выявленные закономерности изменения микроэлементного состава минералов гранитов с запада на восток от жильных биотитовых гранитов в корневой зоне ММ к двуслюдяным гранитам кровли массива предполагают генетическую связь описываемых комплексов в результате флюидно-магматической эволюции единого расплава. В этом направлении возрастают кремнекислотность пород и содержания несовместимых элементов (Li, Cs, Rb, Nb, Ta, Y) и снижается K/Rb отношение. В то же время эти изменения в составе пород и минералов могут быть объяснены и иными причинами,

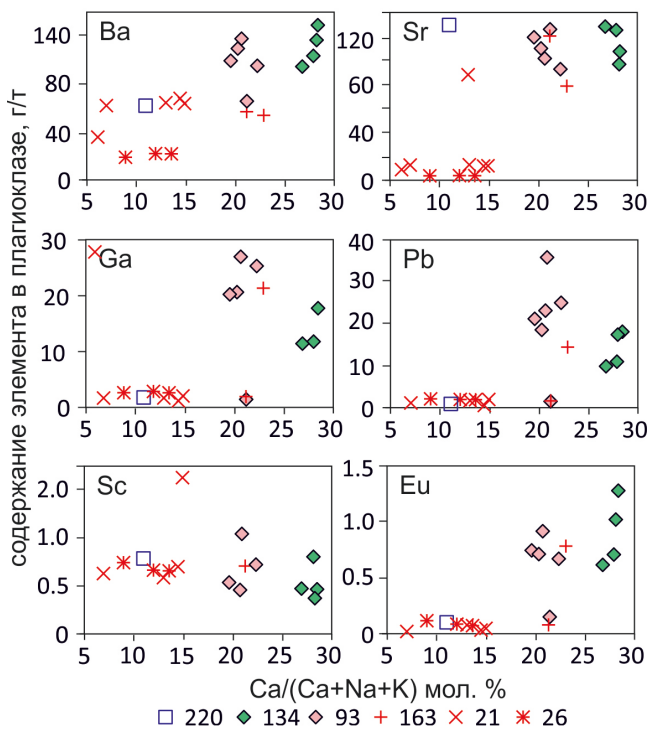


Рис. 5. Соотношение между содержанием редких элементов и величиной анортитового компонента в плагиоклазе пород Мурзинского гранитного ареала.

Fig. 5. Correlation between trace element content and anorthite content in plagioclase of rocks of the Murzinka granite area.

в частности, возрастанием кремнекислотности протолита, увеличением степени частичного плавления и более водным характером анатексиса. Наиболее веским аргументом в пользу обусловленности геохимических особенностей гранитов составом протолита может служить изотопная гетерогенность магматизма, выраженная в отличии первичных изотопных отношений Sr и Nd в гранитах южакковского ($(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i = 0.709\text{--}0.730$, $(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_i = 0.5116\text{--}0.5114$) и мурзинского комплекса ($(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i = 0.704$, $(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_i = 0.5123\text{--}0.5125$) (Gerdes et al., 2002; Ферштатер и др., 2019).

Полученные данные по составу редких элементов в породообразующих минералах магматической стадии кристаллизации гранитов могут быть использованы для определения металлогенической специализации описываемых комплексов. Например, содержание элемента ниже кларка может указывать на отсутствие высокотемпературно-

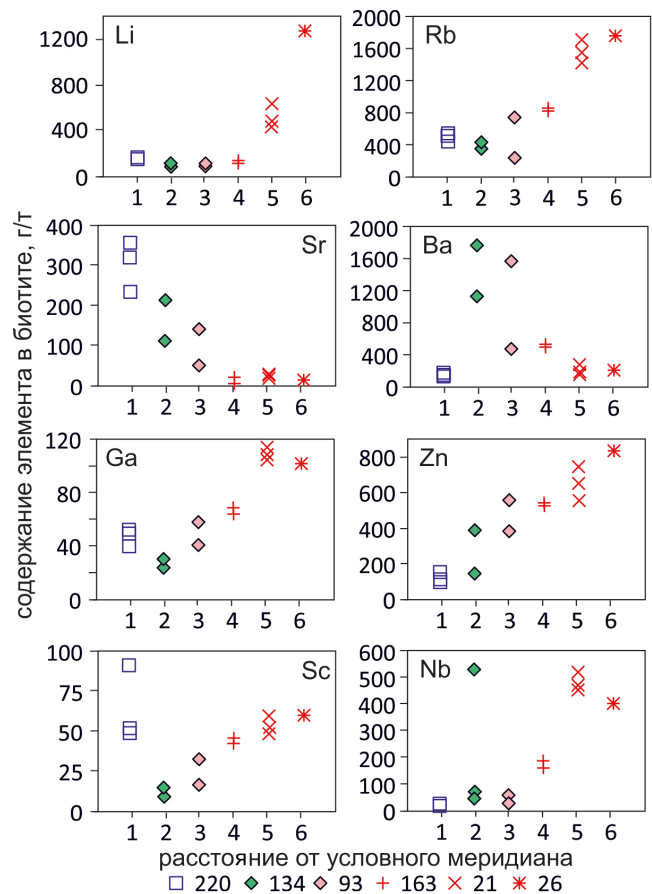


Рис. 6. Латеральная зональность с запада на восток от условного меридиана, выраженная в составе биотита пород Мурзинского гранитного ареала.

Fig. 6. WE-trending zonation from a conventional meridian expressed in the composition of biotite of the Murzinka granite area.

го минерала-концентратора и возможность накопления элемента на пневматолит-гидротермальной стадии с формированием рудных концентраций. Наиболее показательны в этом отношении Be, Ta и Nb, концентрации которых в исследованных гранитах и породообразующих минералах низкие, что может быть связано с высоким содержанием F, способствующего экстракции этих компонентов из расплава во флюидную фазу (Холоднов, Бушляков, 2002). Это хорошо показано в работе (Ферштатер, Бородина, 2018) на примере пегматитовой жилы Мокруша, в которой концентрации Be, Nb, Ta и Sn на порядок превышают концентрации в контактирующем граните. С накоплением Be, Ta и Nb в остаточном расплаве-флюиде связано формирование в апикальной части ММ месторождений редкометалльных пегматитов и грейзенов (Золоев и др., 2004). Рудная специализация последних обусловлена, в том числе, и извлечением металлов из

биотита и полевых шпатов при их преобразовании в мусковит и альбит.

Выводы

Впервые определены содержания редких элементов в породообразующих минералах гранитов южакского и мурзинского комплекса в составе Мурзинского гранитного ареала на Среднем Урале. Установлено изменение состава биотита широтного профиля мурзинского метаморфического комплекса и Мурзинского массива. Полученные данные демонстрируют рост железистости и концентраций Rb, Li, Cs, Sc, Sn, Mn, Zn, Ga с запада на восток. В этом направлении закономерно меняется и состав полевых шпатов: плагиоклазы обогащаются Zn и обедняются Sr, Ba, Ga, Pb, калиевые полевые шпаты обогащаются Rb и обедняются Sr, Ba. Предполагается, что главной причиной направленного изменения концентраций редких элементов в минералах гранитов является смена состава корового протолита (гнейсов) в области магмагенерации, а также условий гранитообразования. Сходные изменения редкоэлементного состава минералов с запада на восток наблюдается и в изученных ортогнейсах метаморфического комплекса. Полученные данные не противоречат модели Г.Б. Ферштатера (Ферштатер и др., 2019) согласно которой указанные гранитные комплексы являются независимыми, образованными плавлением гнейсов разного состава и возраста. Показана редкометалльная специализация, особенно гранитов мурзинского комплекса, на Be, Ta, Nb и обоснована связь с ними редкометалльных пегматитов и грейзенов.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИГГ УрО РАН, №№ госрегистрации АААА-А18-118052590034-0, АААА-А18-118052590029-6 и АААА-А18-118053090045-8.

Литература

Виноградов А.П. (1962) Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных пород земной коры. *Геохимия*, 7, 555–571.

Золотов К.К., Левин В.Я., Мормиль С.И., Шардакова Г.Ю. (2004) Минерагенез и месторождения редких металлов, молибдена, вольфрама Урала. Екатеринбург, Министерство природных ресурсов РФ, ГУПР по Свердловской области, ИГГ УрО РАН, ОФО УГСЭ, 336 с.

Казаков И.И., Стороженко Е.В., Харитонов И.Н., Стефановский В.В. (2016) Отчет о результатах работ по объекту ГДП-200 Лист О-41-XX (Алапаевская площадь)

за 2014–2016 гг. Книга 1. Екатеринбург, ОАО УГСЭ, 306 с. (ФБУ ТФГИ по УРФО).

Коровко А.В., Кузовков, Г.Н., Бурнатная Л.Н., Мананкова Г.П., Пуртов В.А., Брусницин В.Д., Ведерников В.В. (2002) Информационный отчет по прогнозно-поисковым работам на золото на Алапаевской площади. Отчет Исетской ГСП за 2000–2002 гг. Книга 1. Верхняя Пышма, РГФ, ТГФ, ОАО СУГРЭ, 282 с. (ФБУ ТФГИ по УРФО).

Макрыгина В.А. (2011) Геохимия отдельных элементов: Учебное пособие. Новосибирск, Гео, 195 с.

Предовский А.А. (1980) Реконструкция условий седиментогенеза и вулканизма раннего докембрия. Л., Наука, 152 с.

Прибавкин С.В., Бородин Н.С., Червяковская М.В. (2019) Геохимия редких элементов в биотитах и биотитсодержащих породах Мурзинского ареала. *Ежегодник-2018. Труды ИГГ УрО РАН*, (166), 122–126.

Орогенный гранитоидный магматизм Урала (1994) Ред. Г.Б. Ферштатер. Миасс–Екатеринбург, ИГГ УрО РАН, 250 с.

Ферштатер Г.Б., Бородин Н.С. (2018) Мурзинский массив на Среднем Урале как пример межформационного гранитного плутона: магматические источники, геохимическая зональность, особенности формирования. *Литосфера*, 18(5), 672–691.

Ферштатер Г.Б., Краснобаев А.А., Монтеро П., Беа Ф., Бородин Н.С., Вишнякова М.Д., Солошенко Н.Г., Стрелецкая М.В. (2019) Возраст и изотопно-геохимические особенности мурзинско-аудуйского метаморфического комплекса в связи с проблемой формирования Мурзинского межформационного гранитного плутона. *Геология и геофизика*, 60(3), 342–365.

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

Шардакова Г.Ю., Прибавкин С.В., Краснобаев А.А., Бородин Н.С., Червяковская М.В. (2020) Цирконы из пород мурзинско-аудуйского метаморфического комплекса (Средний Урал): геохимия, термометрия, генетические следствия. *Геодинамика и тектонофизика*.

Щекина Т.И., Граменицкий Е.Н. (2008) К геохимии скандия в магматическом процессе по экспериментальным данным. *Геохимия*, (4), 387–402.

Юдович Я.Э., Мерц А.В., Кетрис М.П. (1996) Петрохимическая диагностика метааркозов и метариолитов в древних толщах Приполярного Урала. *Доклады Академии наук*, 351(3), 383–386.

Gerdes A., Montero P., Bea F., Fershtater G., Borodina N., Osipova T., Shardakova G. (2002) Peraluminous granites frequently with mantle-like isotope compositions: the continental-type Murzinka and Dzhabyk batholith of the Eastern Urals. *International Journal of Earth Science*, 91, 3–19.

Henry D.J., Guidotti C.V., Thomson J.A. (2005) The Ti-saturation surface for low-to-medium pressure metapelitic biotites: Implications for geothermometry and Ti-substitution mechanisms. *American Mineralogist*, **90**(2–3), 316–328.

Rieder M., Cavazzini G., D'yakonov Y.S., Frank-Kamenetskii V.A., Gottardi G., Guggenheim S., Koval' P.V., Müller G., Neiva A.M.R., Radoslovich E.W., Robert J.-L., Sassi F.P., Takeda H., Weiss Z., Wones D.R. (1998) Nomenclature of the micas. *Mineralogical Magazine*, **63**, 267–279.

References

Gerdes A., Montero P., Bea F., Fershtater G., Borodina N., Osipova T., Shardakova G. (2002) Peraluminous granites frequently with mantle-like isotope compositions: the continental-type Murzinka and Dzhabyk batholith of the Eastern Urals. *International Journal of Earth Science*, **91**, 3–19.

Fershtater G.B., Borodina N.S. (2018) [Murzinka pluton, Central Urals, as example of interformational granite pluton: magmatic sources, geochemical zoning, and formation features]. *Litosfera [Lithosphere]*, **18**(5), 672–691. (in Russian)

Fershtater G.B., Krasnobaev A.A., Montero P., Bea F., Borodina N.S., Vishnyakova M.D., Soloshenko N.G., Streletskaia M.V. (2019) [Age and isotope-geochemical features of the Murzinka-Adui metamorphic complex in connection with the problem of formation of the Murzinka interformational granite pluton]. *Russian Geology and Geophysics*, **60**(3), 342–365.

Henry D.J., Guidotti C.V., Thomson J.A. (2005) The Ti-saturation surface for low-to-medium pressure metapelitic biotites: Implications for geothermometry and Ti-substitution mechanisms. *American Mineralogist*, **90**(2–3), 316–328.

Kazakov I.I., Storozhenko E.V., Kharitonov I.N., Stefanovsky V.V. (2016) [Report on results of work at GDP-200 Sheet O-41-XX (Alapaevsk area) for 2014–2016. Book 1]. Yekaterinburg, OAO UGSE, 306 p. (in Russian)

Kholodnov V.V., Bushlyakov I.N. (2002) [Halogens in endogenous ore formation]. Yekaterinburg, UB RAS, 392 p. (in Russian)

Korovko A.V., Kuzovkov G.N., Burnatnaya L.N., Manankova G.P., Purtov V.A., Brusnitsyn V.D., Vedernikov V.V. (2002) Information report on prospecting for gold in the Alapaevsk area. Report of the Iset Survey Party for 2000–2002. Book 1. Verkhnyaya Pyshma, RGF, TGF, OAO SUGRE, 282 p. (in Russian)

Makrygina V.A. (2011) [Geochemistry of some elements: educational guide]. Novosibirsk, Geo, 195 p. (in Russian)

[Orogenic granitoid magmatism of the Urals] (1994) / Ed. G.B. Fershtater. Miass–Yekaterinburg, IGG UrO RAN, 250 p. (in Russian)

Predovsky A.A. (1980) [Conditions of sedimentogenesis and volcanism of the Early Precambrian]. Leningrad, Nauka, 152 p. (in Russian)

Pribavkin S.V., Borodina N.S., Chervyakovskaya M.V. (2019) [Geochemistry of trace elements in biotite and biotite-bearing rocks of the Murzinka area]. *Ezhegodnik-2018. Trudy IGG UrO RAN [Yearbook-2018. Proceedings of the Institute of Geology and Geochemistry UB RAS]*, (166), 122–126 (in Russian)

Rieder M., Cavazzini G., D'yakonov Y.S., Frank-Kamenetskii V.A., Gottardi G., Guggenheim S., Koval' P.V., Müller G., Neiva A.M.R., Radoslovich E.W., Robert J.-L., Sassi F.P., Takeda H., Weiss Z., Wones D.R. (1998) Nomenclature of the micas. *Mineralogical Magazine*, **63**, 267–279.

Shardakova G.Y., Pribavkin S.V., Krasnobaev A.A., Borodina N.S., Chervyakovskaya M.V. (2020) Zirconium from rocks of the Murzinka-Adui metamorphic complex: geochemistry, thermometry, genesis. *Geodynamics and Tectonophysics*. (in press)

Shchekina T.I., Gramenitsky E.N. (2008) Geochemistry of Sc in the magmatic process: experimental evidence. *Geochemistry International*, (4), 351–366.

Vinogradov A.P. (1962) [Average content of chemical elements in main types of igneous rocks of the Earth's crust]. *Geokhimiya [Geochemistry]*, **7**, 555–571. (in Russian)

Yudovich Ya.E., Merts A.V., Ketris M.P. (1996) [Petrochemical analysis of meta-arcoses and metarhyolites in ancient strata of the Subpolar Urals]. *Doklady Akademii Nauk [Reports of Earth Sciences]*, **351**(3), 383–386. (in Russian)

Zoloev K.K., Levin V.Ya., Mormil S.I., Shardakova G.Y. (2004) [Minerageny and deposits of rare metals, molybdenum, and tungsten of the Urals]. Yekaterinburg, Ministerstvo prirodnih resusov RF, IGG UrO RAN, UGSE, 336 p. (in Russian)

Статья поступила в редакцию 1 марта 2020 г.

УДК 549.211, 523.681.8

DOI: 10.35597/2313-545X-2020-6-3-7

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПРЕОБРАЗОВАНИЙ
В СЛАБОУПОРЯДОЧЕННОМ УГЛЕРОДНОМ ВЕЩЕСТВЕ ПРИ ИМПАКТНОМ
ВОЗДЕЙСТВИИ****В.В. Уляшев¹, Т.Г. Шумилова¹, Б.А. Кульницкий², С.И. Исаенко¹, В.Д. Бланк²**¹*Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, ул. Первомайская 54, г. Сыктывкар, 167610 Россия;
vaskom77@mail.ru*²*Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов (ТИСНУМ),
ул. Центральная 7а, г. Троицк, г. Москва, 108840 Россия***EXPERIMENTAL MODELING OF PHASE TRANSFORMATIONS IN A WEAKLY
ORDERED CARBON SUBSTANCE UNDER IMPACT TREATMENT****V.V. Ulyashev¹, T.G. Shumilova¹, B.A. Kulnitskiy², S.I. Isaenko¹, V.D. Blank²**¹*Institute of Geology Komi SC UB RAS, ul. Pervomayskaya 54, Syktyvkar, 167610 Russia;
vaskom77@mail.ru*²*Technological Institute of Superhard and Novel Carbon Materials, ul. Tsentral'naya 7a, Troitsk,
Moscow, 108840 Russia*

В статье представлены результаты экспериментального моделирования ударного (импактного) преобразования слабоупорядоченного углеродного вещества на примере воздействия короткоимпульсным лазерным излучением на стеклоуглерод. В процессе экспериментов достигнуты экстремально высокая температура ~14500 К и давление ~300 ГПа, соизмеримые с температурами и давлениями, сопровождавшими образование крупных метеоритных кратеров на поверхности Земли. На основе анализа продуктов преобразования вещества мишени установлено плавление стеклоуглерода, его последующая солидификация, частичная кристаллизация при остывании и формирование полифазных композитов, содержащих гексагональный нанокристаллический графит, полые луковичноподобные и одно- и двухслойные фуллереноподобные структуры. Полученные продукты синтеза, в том числе, высокобарические углеродные полимеры и полые луковичные фуллереноподобные структуры представляют интерес в качестве углеродных материалов, образовавшихся при ультравысоких давлениях и температурах. Результаты экспериментального моделирования могут быть также использованы для сравнения с продуктами природного происхождения с целью объяснения механизмов образования природных высокобарических углеродных композитов по неграфитовому прекурзору.

Илл. 7. Табл. 1. Библ. 64.

Ключевые слова: импактный метаморфизм, короткоимпульсное лазерное воздействие, трансформация, плавление углерода, стеклоуглерод, графитизация, высокоразрешающая просвечивающая электронная микроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния света.

The results of experimental modeling of impact transformation of weakly ordered carbon substance by short-pulse laser radiation on glassy carbon are presented. The experiments yielded extremely high temperatures of ~14500 K and pressures of ~300 GPa, which are comparable

with temperatures and pressure of the formation of large Earth's meteorite craters. The analysis of the transformation products of a target substance showed melting of glassy carbon, its further solidification, partial crystallization upon cooling and formation of polyphase composites, which contain hexagonal nanocrystalline graphite and hollow onion-like and one- and two-layer fullerene-like structures. The synthetic products, including high-pressure carbon polymers and hollow onion-like multi-layer fullerene-like structures are of interest as carbon materials, which form at ultrahigh pressures and temperatures. The results of experimental modeling can also be used for the comparison with natural products to explain the formation of natural high-pressure carbon composites after non-graphite precursor.

Figures 7. Tables 1. References 64.

Key words: impact metamorphism, short-pulse laser exposure, transformation, carbon melting, glassy carbon, graphitization, high-resolution transmission electron microscopy, Raman spectroscopy.

Введение

Падение крупных космических тел на поверхность Земли приводит к образованию больших метеоритных кратеров (астроблем). Ударная волна создает огромный скачок давления и температуры, приводя к деформации, трансформации, плавлению и испарению вещества мишени (Melosh, 1989; French, 1998; French, Koeberl, 2010; Kenkmann et al., 2014). Результаты воздействия ударных волн на силикатные горные породы и породообразующие минералы изучены весьма детально (Stoffler, 1971; Stoffler, Langenhorst, 1994; Wackerle, 1962), в том числе изучено образование высокобарических фаз – коэсита и стишовита (Chao et al., 1960; Масайтис и др., 1979; Соболев, 2006; Лютоев, Тихомирова, 2008).

Особый интерес к процессам ударного метаморфизма вызывает возможность образования из углеродистого вещества импактных алмазов (Вишневецкий, 2007; Масайтис и др., 1998), имеющих ценные механические свойства – аномально высокую твердость и высокий коэффициент истирания. В связи с этим они рассматриваются как ценный технический материал. Существует множество работ, посвященных механизму их образования в импактных структурах (Melosh, 1989; Масайтис и др., 1979; Вишневецкий, 2007; Масайтис и др., 1998; Масайтис и др., 1972; Вишневецкий и др., 1997; Langenhorst, Deutsch, 1998). Благодаря детальным исследованиям природных продуктов импактного метаморфизма и экспериментальным исследованиям принято считать, что импактные алмазы являются результатом твердофазной трансформации графита (по бездиффузионному механизму) при давлениях более 30 ГПа (Курдюмов и др., 2012).

Однако в процессе импактного метаморфизма воздействию и изменению может подвергаться

не только графит, но и слабоупорядоченное углеродное вещество осадочных пород (в т.ч. угли, углистое, углефицированное и рассеянное органическое вещество), что было установлено в связи с импактитами Карской астроблемы (Езерский, 1982, 1986). На данный момент известны лишь две астроблемы – Карская и Усть-Карская (Пай-Хой, Россия), в которых выявлены апоугольные алмазы, активно изучавшиеся в 80-х годах XX века (Езерский, 1982, 1986). Детальные исследования апоугольной разновидности алмазов и сопутствующей углеродной минерализации на современном уровне аналитических исследований возобновлены только в последние годы (Shumilova et al., 2018, 2019; Shumilova, Isaenko, 2019, 2020; Уляшев и др., 2018а, 2018б). При этом механизмы преобразования угля в ходе импактного воздействия и особенности формирования алмаза из слабоупорядоченных углеродистых веществ на данный момент не до конца ясны. Имеющиеся экспериментальные работы показывают, что давления для преобразования слабоупорядоченного углерода до алмазной фазы должны превышать 60 ГПа (Боримчук и др., 1991; Корочанцев, 2004; Мартиросян, 2014), что существенно выше, чем требуется для трансформации графита в алмаз.

Воспроизведение импактного процесса в лабораторных условиях дает возможность смоделировать механизм преобразования вещества природных объектов, подверженных интенсивному воздействию. Эксперименты по ударному сжатию в условиях лаборатории, как правило, производятся посредством ударных процессов с использованием в качестве стартовых материалов взрывчатых веществ (Корочанцев, 2004), а также путем механического импульса. В то же время, аналогом природных импактных процессов на микроуровне мо-

жет служить локальное лазерное воздействие на поверхность исследуемого образца. Подобное экспериментальное моделирование широко применяется в зарубежной практике (Langenhorst, Stoffler, 1994; Langenhorst, 2002; Boustie et al., 2008; Langenhorst, Deutsch, 2012), особенно активно в последние годы.

Лазерная обработка относится к локальным методам термического воздействия с помощью высококонцентрированных источников нагрева. При воздействии короткоимпульсного лазерного излучения на поверхности вещества создаются сверхвысокие температуры (порядка нескольких десятков тысяч К) за счет большой плотности энергии излучения $\geq 10^8$ Вт/см² и кратковременного воздействия импульса – 10^{-6} с. Возникает чрезвычайно высокая концентрация энергии в микрообъеме приповерхностного слоя, что приводит к переходу вещества в плазменное состояние. При сверхскоростном расширении плазмы в приповерхностной области могут возникать очень большие давления – до 500 ГПа и выше, как при взрыве (Григорьянц, Сафонов, 1987; Gerasimov et al., 1999; Бурдонский и др., 2013). Таким образом, создаваемые экспериментальные условия близки по своим физическим параметрам к ударному метаморфизму, происходящему при падении крупных космических тел, сопровождающихся формированием гигантских метеоритных кратеров (Melosh, 1989).

Данная работа направлена на изучение продуктов воздействия высокоэнергетического лазерного излучения на стеклоуглерод, использованный в качестве модельного стартового вещества с известными физико-механическими параметрами и физическими свойствами, необходимыми для расчетов условий преобразования. Полученные результаты важны для понимания процессов преобразования слабопорядоченного углеродного вещества в ходе импактного метаморфизма в природных условиях и использования продуктов синтеза в качестве потенциальных углеродных материалов. Конечные продукты изучались высокоразрешающими локальными методами исследования.

Объект исследования и методика эксперимента

В качестве материала мишени для экспериментальных работ использовался стеклоуглерод (СУ) – синтетический аналог природного шунгитового материала (СУ-2000). Данное вещество обладает разупорядоченной структурой и достаточно высо-

кой чистотой, содержание примесей < 1 мас. % (Haris, 1997; 2004; 2005; Pesin, 2002). Дополнительным фактором в пользу выбора этого модельного вещества является всесторонняя изученность его физических параметров, что позволяет рассчитать параметры температуры и давления ударного воздействия.

Стеклоуглерод представляет собой твердое вещество с очень низкой пористостью, что придает ему химическую инертность к активным окислителям при высоких температурах в агрессивных средах (Jenkins, Kawamura, 1971; Shiraishi, 1984; Pesin, 2002). Основным структурным мотивом СУ являются стопки узких графитоподобных слоев, образующих извилистые, связанные между собой ленты, замкнутые образования (Haris, 1997). Поровые пространства образуются лишь между стопками графеновых слоев или внутри замкнутых луковичноподобных фрагментов структуры. При этом первичная внутренняя структура СУ отражает особенности строения исходной фенолформальдегидной смолы, которая используется в качестве прекурсора при производстве стеклоуглерода. Пространственное расположение графитоподобных лент определяется ориентацией первичной цепи исходного полимера, не меняется даже при воздействии очень высоких температур (до 3300 К) и делает СУ устойчивым к термообработке, что позволяет отнести его к неграфитизируемому веществу (Jenkins, Kawamura, 1971; Shiraishi, 1984).

Для экспериментальной работы изготавливались пластины размером около 1.5×1.5 см². Чтобы исключить возможность окисления во время воздействия лазерного излучения, образцы помещались в сосуд, заполненный инертной средой аргона, который устанавливали на кронштейн на расстоянии 0.5 м от источника излучения. Далее модельный материал облучался рубиновым лазером ГОР-100М с интенсивностью плотности потока излучения порядка 6×10^8 Вт/см² однократным импульсом длительностью $\sim 5 \times 10^{-4}$ с. После облучения комплексом методов детально анализировались не только участки, подвергшиеся высокоэнергетическому воздействию, но и незатронутые воздействием лазера области пластин стеклоуглерода.

Методы исследования

Изучение продуктов синтеза первоначально проводилось на базе ЦКП «Геонаука» (Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН) методами рамановской спектроскопии, сканирующей электрон-

ной и атомно-силовой микроскопии. Образцы исследованы на высокоразрешающем рамановском спектрометре LabRam HR800 (HoribaJobinYvon) с использованием внешнего Ag⁺-лазера (λ 488 нм, мощность 1.2 мВт). В процессе регистрации спектров была задействована решетка спектрометра 600 ш/мм (размер конфокального отверстия 300 мкм, щель 100 мкм). Время экспозиции КР-спектра – 10 с, количество циклов накопления сигнала в участке спектра – 3, диапазон регистрации спектров – 100–4000 см⁻¹. Спектры регистрировались при комнатной температуре. Морфологические особенности изучены с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Tescan Vega LMN (Чехия) с энергодисперсионным детектором X-MAX, Oxford Instruments) при ускоряющем напряжении 20 кВ. Напыление образца углеродом не производилось во избежание вклада техногенного углерода.

Исследования с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ) выполнены на приборе Integra Prima (НТ-МДТ, Россия) в полуконтактном режиме для анализа морфологии поверхности области воздействия. Использовались сверхострые кремниевые кантеливеры SSSNCH (наносенсоры) (резонансная частота – 330 кГц, радиус наконечника – 2–4 нм, константа жесткости – около 35 Н/м). Методика измерения размеров подробно описана в работе (Giessibl, 2003). Наноструктурные особенности детально изучены на высокоразрешающем просвечивающем электронном микроскопе (ВРПЭМ) JEM-2010 при напряжении 200 кВ (ТИС-НУМ). В процессе пробоподготовки углеродное вещество извлекалось из приповерхностной области кратера при помощи препарационной иглы под бинокулярным оптическим микроскопом. Далее вещество измельчалось между двумя предметными стеклами с последующим приготовлением суспензии на основе этилового спирта, которую наносили микропипеткой на сетку с перфорированной углеродной пленкой.

Результаты исследований

Сканирующая электронная микроскопия.

Короткоимпульсное лазерное воздействие привело к значительному изменению морфологии поверхности пластины СУ. Интенсивные преобразования наблюдались как оптически, так и с помощью электронной микроскопии. В области воздействия образовалась система микрократеров размером около 0.5×0.5 мм² (рис. 1). Максимальная глубина кра-

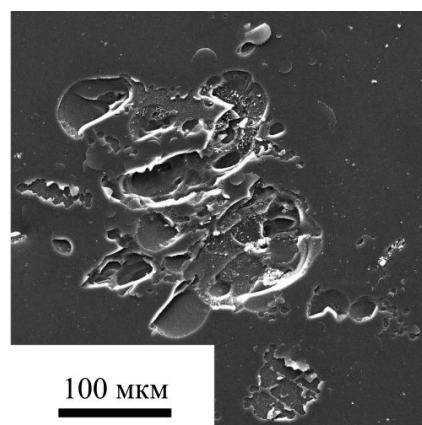


Рис. 1. Область воздействия лазерного импульса на поверхность СУ по данным СЭМ.

Fig. 1. Impact area of laser pulse on glassy carbon surface according to SEM.

теров относительно поверхности пластины в экспериментах составила около 70 мкм (рис. 1).

Поверхность исходного СУ имеет гладкий рельеф. Область воздействия характеризуется выраженным рельефом. На поверхности наблюдаются кратеры неопределенной формы размером от 20 до 100 мкм (в среднем около 50 мкм) (рис. 2а). В целом, микрократеры имеют уплощенное дно, но при большем увеличении отличаются морфологически.

По данным СЭМ одни кратеры характеризуются текстурой с плавными очертаниями (рис. 2б), местами покрытые эквидистантно расположенными рельефными полосами (рис. 2в). С помощью программного обеспечения ImageJ определен период структуры δ размером 0.66 мкм. Близость параметра δ к длине волны лазера ($\lambda = 0.69$ мкм) дает возможность идентифицировать данную систему полос как поверхностную периодическую структуру (ППС) (Башарин и др., 2009) (*laser-induced periodic surface structures – LIPSS*) (Bonse et al., 2017).

В наиболее глубоких микрократерах наблюдается интенсивно-рельефная поверхность дна с чешуйчато-зернистой структурой. Размер чешуек варьирует от 0.5 до 2 мкм. При ближайшем рассмотрении поверхность дна имеет наноблочное строение, что отчетливо наблюдается на рис. 2г.

Спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) света. В ходе исследований установлено, что спектры исходного стеклоуглерода и измененного вещества имеют различные характеристики (табл., рис. 3). Декомпозиция КР спектров с использованием свертки функций Лоренца и Гаусса по (Sadezky et al., 2005) показала, что спектры исходного стеклоуглерода и продуктов изменения представляют

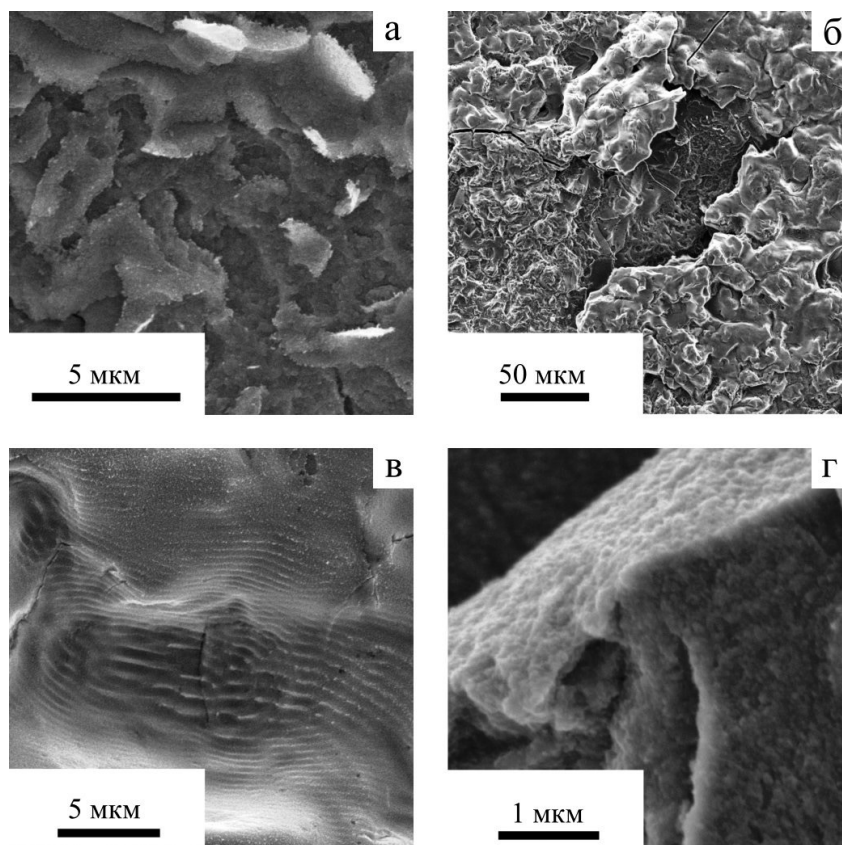


Рис. 2. Кратеры с различной морфологией (данные СЭМ):

а – новообразованная чешуйчатая текстура; б – текстура с плавными очертаниями и системой трещин; в – область с эквидистантно расположенными рельефными полосами; г – блочно-зернистая структура новообразованных чешуек.

Fig. 2. Craters with various morphology (SEM data):

а – newly formed scaly structure; б – structure with smooth contours and a system of fractures; в – area with equidistant relief bands; г – blocky-granular structure of newly formed scales.

собой суперпозицию десяти полос: G, D, D₂, D₃, D₄, D₄ + D, 2D, D₃ + D, D + G, 2D₂ (рис. 3а, б, табл).

Измененный стеклоглерод с ППС по сравнению с исходным характеризуется существенным «красным» сдвигом G полосы с 1598 до 1586 см⁻¹ и уменьшением ее полуширины с 63 до 38 см⁻¹, при этом вклад G полосы в общую площадь полос спектра остается практически неизменным (23 и 22 %). D полоса характеризуется сдвигом от 1363 к 1358 см⁻¹, при этом происходит уменьшение ее полуширины от 68 до 41 см⁻¹, соответственно, и уменьшение относительной интегральной интенсивности (отношение площади полосы к сумме площадей всех полос в КР спектре) от 50 до 29 %. Также для преобразованного вещества характерна большая интенсивность полос второго порядка, их вклад в общую площадь спектра увеличивается от 20 до 42 %.

КР спектр измененного вещества с чешуйчатой текстурой (рис. 3в) также был декомпозирован на полосы G, D, D₂, D₃, D₄, D₄ + D, 2D, D₃ + D, D + G, 2D₂ (табл.). Относительно неизменного стеклоглерода, как и в случае вещества с ППС, наблюдается существенный сдвиг G полосы в КР спектре от 1598 к 1585 см⁻¹, полуширина значительно уменьшается с 63 до 34 см⁻¹, а вклад в общую площадь полос спектра меняется незначительно – от 23 до 26 %. Изменения характеристик D полосы в КР спектре менее существенны – происходит смещение с 1363 до 1360 см⁻¹, при этом полуширина уменьшается до 45 см⁻¹, относительная интегральная интенсивность падает в два раза – до 25 %. Сумма относительных интегральных интенсивностей полос второго порядка также по сравнению с исходным стеклоглеродом возрастает более чем в два раза – от 20 до 44 %.

Таблица 1

Характеристика полос КР спектров

Table 1

Characteristic of Raman bands

Полоса по (50)	Области исследования								
	Исходный стеклоуглерод			Измененная область стеклоуглерода					
				Область с ППС			Чешуйчатая область		
	П, см ⁻¹	ШП, см ⁻¹	Пл., %	П, см ⁻¹	ШП, см ⁻¹	Пл., %	П, см ⁻¹	ШП, см ⁻¹	Пл., %
D ₄	1182	163	4	1190	104	3	1214	122	2
D	1363	67	50	1358	41	29	1360	45	24
D ₃	1532	105	2	1497	100	2	1479	100	2
G	1598	63	23	1586	35	22	1585	34	26
D ₂	1620	18	1	1624	26	3	1624	28	2
D ₄ + D	2580	80	1	2453	100	3	2464	100	3
2D	2707	93	11	2714	69	29	2718	70	32
D ₃ + D	2815	90	1	2954	100	7	2950	100	6
D + G	2957	100	6	3169	100	1	3193	105	1
2D ₂	3198	75	1	3249	55	2	3250	48	2

Примечание. П – положение полосы; ШП – ширина полосы на полувысоте; Пл. – интегральная площадь полосы.

Note. P – band position; ШП – full width at half maximum; Пл. – integral band area.

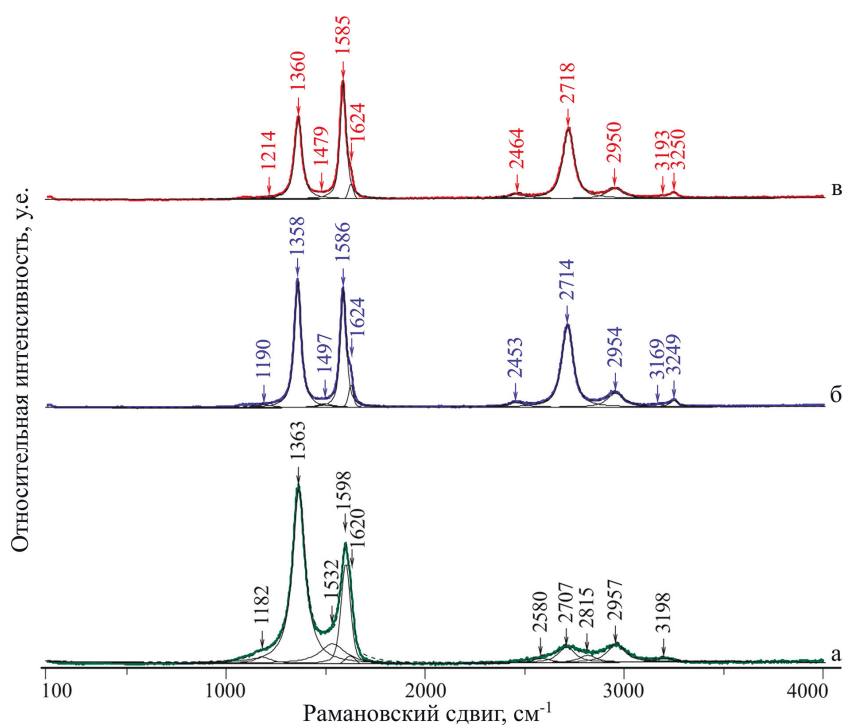


Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния света:

а – исходного стеклоуглерода; б – измененного вещества в области ППС; в – измененного вещества с чешуйчатой текстурой.

Fig. 3. Raman spectra of:

а – initial glass-like carbon; б – modified substance in the area of laser-induced periodic surface structure; в – modified substance with scaly structure.

Как оказалось, различие спектроскопических характеристик измененного вещества с ППС и чешуйчатой текстурой по данным КР-спектроскопии

не превышает приборной погрешности, что не дает возможности произвести точную фазовую диагностику и выявить особенности структурного состоя-

ния. В связи с этим были проведены исследования измененных веществ с помощью ВРПЭМ и электронной дифракции.

Высокоразрешающая просвечивающая электронная микроскопия. Для исследований с помощью ВРПЭМ были изготовлены препараты из веществ с ППС и чешуйчатой текстурой. По данным ВРПЭМ вещество с ППС представлено двух- и трехслойными графеновыми образованиями. Некоторые из них образуют одно- и двухслойные фуллереноподобные структуры (Беленков, Грешняков, 2013). Мы предполагаем, что формирование подобных структур происходит в результате преобразования структуры СУ при термообработке, приводящей к образованию трехмерных графеновых, полых луковичноподобных и фуллереноподобных структур (рис. 4). Следует отметить, что ранее в природных импактитах были обнаружены подобные структурные элементы (Уляшев и др., 2018а; Shumilova et al., 2014). Дифракционная картина области исследования характерна для слабоупорядоченного графитового вещества (графеновых пачек).

Измененное вещество с чешуйчатой текстурой по данным ВРПЭМ представлено поликристаллическими микрочастицами неправильной формы (рис. 5а), имеющими на электронограммах серию точечных рефлексов (рис. 5б). Данные электронной дифракции позволяют однозначно диагностировать частицы как поликристаллический графит с признаками текстуры.

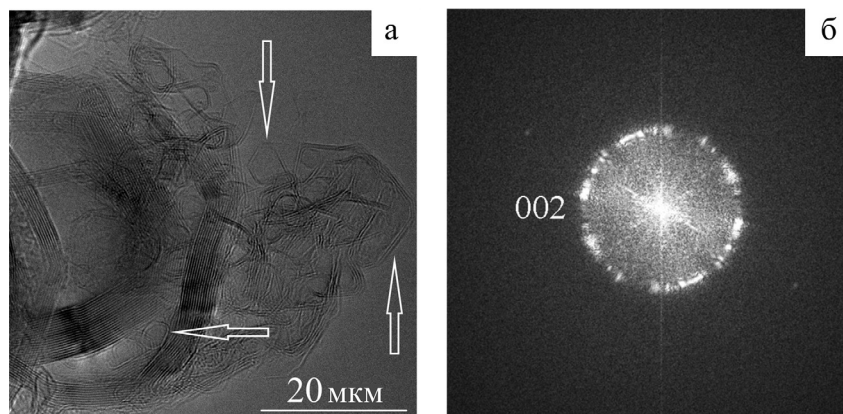


Рис. 4. Данные ВРПЭМ:

а – фрагмент частицы вещества с ППС и четкими одно- и двухслойными графеновыми образованиями (одно- и двухслойные фуллереноподобные структуры показаны стрелками); б – FTT (*fast Fourier transformation*) изображение рассматриваемой области.

Fig. 4. HRTEM data:

а – fragment of a matter particle with LIPSS and evident single- and two-layered graphene structures (one- and two-layered fullerene-like structures are indicated by arrows); б – FTT (*fast Fourier transformation*) image of studied area.

Атомно-силовая микроскопия. В ходе детального изучения с помощью АСМ в полуконтактном режиме поверхности с чешуйчатой текстурой зафиксированы слоистые нанокристаллиты (рис. 6) субгексагональной формы размером около 1 мкм в поперечном сечении.

Обсуждение

Выделенные по морфологическим особенностям разновидности измененного вещества характеризуются различными структурными особенностями по данным ВРПЭМ, что предположительно вызвано неустойчивыми термобарическими условиями преобразования при лазерном воздействии.

По нашим оценкам во время экспериментального моделирования импактного процесса в области воздействия лазерного излучения температура достигала значения тройной точки и выше. Ниже приводятся полуколичественные расчеты для идеального случая (без учета поглощения энергии лазера плазменным облаком) по упрощенной формуле для импульсного режима (Григорьянц, Сафонов, 1987), характеризуемого малым временем воздействия:

$$T \approx \frac{2q}{\lambda} \cdot \sqrt{\frac{a\tau}{\pi}},$$

где q – плотность мощности, λ – коэффициент теплопроводности СУ, a – температуропроводность СУ, τ – время воздействия. Согласно проведенным расчетам в результате моделирования импактного

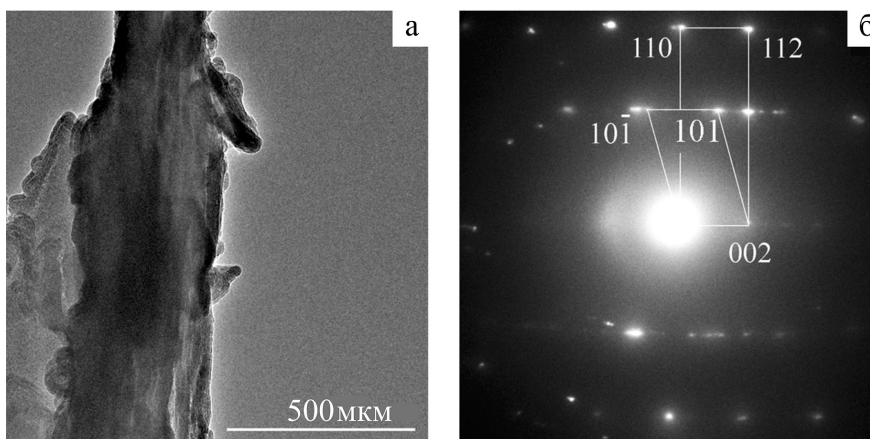


Рис. 5. Данные ВРПЭМ вещества с чешуйчатой текстурой:

а – фрагмент частицы преобразованного вещества; б – картина электронной дифракции преобразованного вещества. Обозначены две ориентировки графита, одновременно присутствующие в частице, приведенной на рис. 4а. Оси зон [1-10] и [010].

Fig. 5. HRTEM data of scaly substance:

а – fragment of transformed substance particle; б – electron diffraction pattern of transformed substance. Two orientations of graphite present in the particle from Fig. 4a are indicated. The axes of the zones are [1-10] and [010].

процесса на поверхности исследуемого образца СУ при лазерном воздействии температура достигала ~14500 К, что значительно превышает температуру плавления углерода. Для преобразования твердого углерода в жидкое состояние требуется температура выше тройной точки ($4000 \text{ K} \leq T_{\text{тр}} \leq 5000 \text{ K}$) (Bundy et al., 1996; Асиновский и др., 2002; Ghiringhelli et al., 2005; Абрамов и др., 2006; Savvatimskiy, 2009, 2015; Fortov et al., 2011), варьирующая в зависимости от условий эксперимента. Например, в работе (Bundy et al., 1996) приведено значение для $T_{\text{тр}} \approx 5000 \text{ K}$, а в работе (Асиновский и др., 2002) – $T_{\text{тр}} \approx 4000 \text{ K}$. Таким образом, из проведенных расчетов следует, что СУ в зоне лазерного воздействия находился в жидком состоянии.

Высокое давление, создаваемое ударной волной, является главным фактором импактного метаморфизма, шоковый характер воздействия вызывает практически одновременное повышение температуры. Аналогично ударная волна возникает за счет импульса расширения перегретого вещества в процессе моделирования с помощью лазерного воздействия. Вместе с тем интерпретация получаемых в таких опытах экспериментальных данных требует использования достаточно сложных теоретических моделей и трудоемкого численного моделирования, что связано со сложной совокупностью протекающих различных физических процессов при взаимодействии лазерного излучения с веществом. В работе (Бурдонский и др., 2013) приведено упрощенное уравнение, которое позволяет

количественно оценить пиковое давление при постоянной интенсивности лазера (I):

$$P = 5.6 \cdot 10^{-2} \cdot I^{7/9} \cdot \lambda^{-2/9} \cdot \mu^{-7/18} \cdot (Z\Lambda L)^{-1/9},$$

где $\mu = 2Z/A$; A – средний атомный вес компонентов плазмы; Z – средний заряд; Λ – кулоновский логарифм; λ – длина волны лазерного излучения; L – характерный размер фокального пятна.

Согласно вычислениям давление, создаваемое на поверхности стеклоуглерода в процессе проведенных экспериментов со стеклоуглеродом, составляет ~300 ГПа. Таким образом, в результате экспериментального моделирования достигнуты экстремальные условия преобразования вещества в приповерхностной области СУ: температура ~14500 К и давление ~300 ГПа, соответствующие области жидкого состояния углерода. Данные, полученные с помощью СЭМ, косвенно свидетельствуют о высоких температурах. Напомним, на рис. 2б показана морфология дна кратера с плавными очертаниями, имеющая явный расплавленный характер, что подтверждает факт пребывания вещества в жидком состоянии.

Немаловажным фактором, указывающим на образование жидкого углерода в ходе эксперимента, являются локальные зоны с эквидистантно расположенными полосами (рис. 2в), которые хорошо регистрируются по СЭМ изображениям. Лазерные ППС являются универсальной особенностью и образуются практически на любом материале при

облучении линейно поляризованным излучением. Для нормально падающего лазерного излучения период ППС обычно равен или немного меньше длины волны излучения ($\lambda/2 \leq \delta_{\text{ППС}} \leq \lambda$). Следует отметить, что ППС образуются через локальное плавление в результате интерференции падающего излучения с последующим быстрым затвердеванием. Быстрое затвердевание расплавных областей приводит к образованию поверхностной морфологии с периодической структурой (Katsumata et al., 2014; Puerto et al., 2016). Подобные структуры зафиксированы ранее на поверхности пиролитического графита при плавлении с помощью лазерного импульса (Агранат и др., 1997; Башарин и др., 2009). В пределах измененной области также обнаружена система трещин (рис. 2б), которая, по видимому, возникает при быстрой солидификации (закалке) расплава.

По соотношению основных параметров КР спектров неизменного СУ и вещества из области солидификации (ППС) можно определить характер изменения. Для КР спектров исходного вещества и вещества закалки характерно изменение отношений I_D/I_G и I_D/I_{2D} в сторону уменьшения (от 1.7 до 1.1 и от 14.1 до 1.5, соответственно), что свидетельствует о локальных изменениях стеклоуглерода в результате лазерного воздействия с образованием более упорядоченных трехмерных структур. Следует отметить, что КР спектр вещества с ППС является типичным для многослойных графеновых структур и нанотрубок (Graf et al., 2007; Lopez-Lorente et al., 2014; Li et al., 2015; No et al., 2018; Blue et al., 2018).

Согласно данным ВРПЭМ и электронной дифракции вещество ППС представляет собой многослойные графеновые структуры (рис. 4). Данный результат хорошо согласуется с данными КР спектроскопии, которые указывают на упорядочение первичной структуры с образованием многослойных графеновых структур (No et al., 2018; Blue et al., 2018).

Сопоставляя результаты теоретических расчетов условий преобразования СУ и данные СЭМ и АСМ областей с чешуйчатой морфологией, можно предположить процесс кристаллизации графита. Данные АСМ (рис. 6) явно указывают на ростовые процессы при остывании расплава.

При анализе характеристик КР-спектров вещества с чешуйчатой текстурой установлено, что происходит существенное смещение G полосы в сторону уменьшения рамановского сдвига (от 1598 до

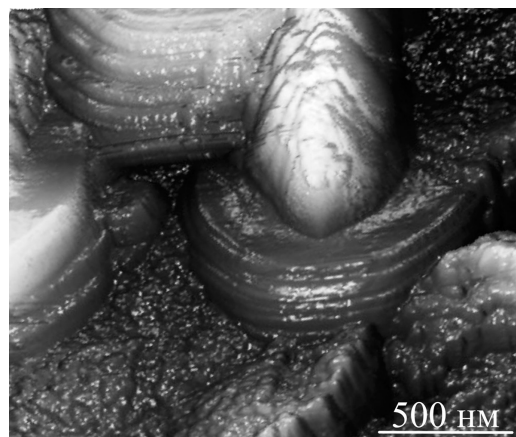


Рис. 6. АСМ изображение области ростовых микрокристаллов новообразованного графита (область с чешуйчатой текстурой).

Fig. 6. AFM image of newly formed growth microcrystals of graphite area (area with scaly structure).

1585 cm^{-1}) и уменьшение ее полуширины (от 63 до 36 cm^{-1}). Помимо этого, также наблюдается уменьшение значений I_D/I_G (от 1.7 до 0.71), I_D/I_{2D} (от 6.1 до 0.8), свидетельствующее о процессе упорядочения исходного СУ. Таким образом, в ходе термобарического воздействия на СУ, спровоцированного лазерным импульсом, происходит кристаллизация нанополикристаллического графита из углеродного расплава.

Кроме того, по параметрам КР спектров оценены размеры областей когерентного рассеяния (кристаллитов графита) по формуле (Cancado, Takai, 2006):

$$L_a(\text{nm}) = (2.4 \cdot 10^{-10}) \cdot \lambda_l^4 \cdot \left(\frac{I_D}{I_G} \right)^{-1}.$$

В целом, размер L_a заметно увеличивается – от 5 нм в исходной области до 15 нм в области графитизации.

Выше отмечено, что по данным электронной дифракции вещество с чешуйчатой морфологией представлено гексагональным графитом. Графит в исследуемых образцах является новообразованным и по данным ПЭМ представлен кристаллическими частицами неправильной вытянутой формы размером около 1 мкм (рис. 5). Данное обстоятельство подтверждает результат, полученный с помощью КР спектроскопии, о наличии нанокристаллического графита (рис. 3в). Образование гексагональной графитовой структуры из расплава возможно при квазиравновесном охлаждении (Haaland, 1976) в соответствии с фазовой диаграммой углерода (Bundy et al., 1996).

В ходе спектроскопических исследований установлено, что исходный СУ и продукты импактного воздействия имеют разные характеристики КР спектров. В случае исходного вещества КР спектр типичен для стеклоуглерода (табл. 1), в то время как спектры вещества из области воздействия существенно отличаются, что свидетельствует о произошедшем преобразовании стеклоуглерода (табл.). На рис. 7 приведен график зависимости положения G полосы и ее полуширины в КР спектрах первичного и измененного вещества.

Особенности пространственного распределения продуктов экспериментального моделирования в локальных участках поверхности связаны с неравномерным температурным градиентом за счет мультимодального характера лазерного излучения, использованного в ходе проведенных экспериментов. В области лазерного воздействия происходит кристаллизация графита из расплава, а сверхбыстрое охлаждение некоторых областей приводит к быстрой солидации расплава углерода с последующим образованием трехмерных наноструктурных элементов, что подтверждается данными просвечивающей электронной микроскопии и КР спектроскопии.

Образование различных фаз в локальных участках еще раз доказывает, что физические параметры преобразования внутри объема исходного вещества локально резко отличаются, что соответствует неравновесным условиям природного импактного процесса. В частности, в импактатах Карской астроблемы ранее были обнаружены полифазные углеродные агрегаты, которые представляют собой плотные сращения стеклоподобного углерода, алмаза и графита (Shumilova et al., 2018; Уляшев и др., 2018a). Также, как и в природных импактных углеродных веществах, в продуктах экспериментального моделирования обнаружены полые луковичноподобные образования (Shumilova et al., 2014; Уляшев и др., 2018a;).

Заключение

В результате экспериментальных исследований по короткоимпульсному высокоэнергетическому лазерному воздействию преобразован стеклоподобный углерод, считающийся неграфитизируемым материалом. Получены полифазные углеродные композиты, содержащие нанокристаллический графит, фуллерено- и луковичноподобные наноструктуры.

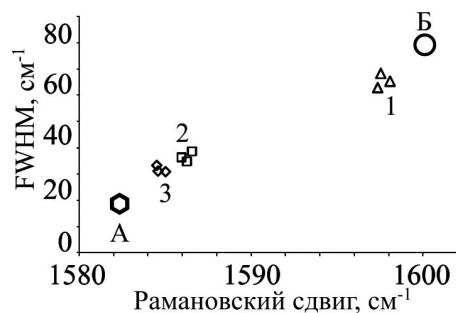


Рис. 7. График зависимости положения полосы G и ее полуширины (FWHM) в КР-спектрах изученных областей:

1 – исходное вещество; 2 – вещество из области закалки расплава; 3 – вещество из области кристаллизации расплава. Для сравнения на график выведены эталоны: А – цейлонский графит (высококристаллическое УВ) и Б – сажа (слабоупорядоченное УВ).

Fig. 7. Correlation between G-band position and its FWHM in Raman spectra of studied areas:

1 – initial substance; 2 – substance from area of melt quenching; 3 – substance from area of melt crystallization. А – Ceylon graphite (highly crystalline carbon) and В – carbon black (weakly ordered carbon) are shown for comparison.

Оцененные термодинамические параметры воздействия на стеклоуглерод показали, что в ходе экспериментов были достигнуты условия его плавления. Согласно теоретическим расчетам для стеклоуглеродной мишени возникающие температуры и давления согласуются с параметрами образования астроблем при импактном процессе. В ходе проведенных экспериментов удалось добиться температуры ~14500 К, приводящей к приповерхностному плавлению углерода на локальных участках в условиях повышенного давления 300 ГПа, создаваемого ударной волной.

Комплекс полученных данных о структурно-фазовом состоянии, взаимоотношениях компонентов и морфологии областей воздействия указывает на образование структурированных углеродных нанокompозитов путем солидации углеродного расплава с его частичной кристаллизацией.

Полученные результаты имеют значение для исследования крупных природных импактных объектов, таких как Карская астроблема, где воздействию подвергалось слабоупорядоченное углеродистое (углистое) вещество земной коры. Полученные данные также представляют интерес с точки зрения фазового состояния углерода в экстремальных условиях и возможности получения новых углеродных материалов.

Авторы выражают благодарность А.А. Петракову за помощь в обеспечении экспериментальных работ, Е.М. Тропникову за помощь в проведении сканирующей электронной микроскопии и В.А. Радаеву за обеспечение исследований методом АСМ.

Работа выполнена при финансовой поддержке НИР АААА-А17-117121270036-7 и АААА-А19-119031390057-5. В процессе исследования использовано оборудование ЦКП «Геонаука» (г. Сыктывкар).

Литература

- Абрамов Д.В., Аракелян С.М., Галкин А.Ф., Квачева Л.Д., Климовский И.И., Кононов М.А., Михалыцын Л.А., Кучерик А.О., Прокошев В.Г., Савранский В.В.** (2006) Плавление углерода, нагреваемого сконцентрированным лазерным излучением в воздухе при атмосферном давлении и температуре, не превышающей 4000 К. *Письма в журнал экспериментальной и технической физики*, **84**(5), 315–319.
- Агранат М.Б., Анисимов С.И., Ашитков С.И., Кириллин А.В., Кондратенко П.С., Костановский А.В., Фортов В.Е.** (1997) Образование аморфного углерода при плавлении микрокристаллического графита под действием пикосекундных лазерных импульсов. *Письма в журнал экспериментальной и технической физики*, **66**(10), 661–665.
- Асиновский Э.И., Кириллин А.В., Костановский А.В.** (2002) Экспериментальное исследование термических свойств углерода при высоких температурах и умеренных давлениях. *Успехи физических наук*, **172**(8), 931–944.
- Башарин А.Ю., Дождиков В.С., Дубинчук В.Т., Кириллин А.В., Лысенко И.Ю., Турчанинов М.А.** (2009) Фазы быстрой закалки жидкого углерода. *Письма в журнал технической физики*, **35**(9), 84–92.
- Беленков Е.А., Грешняков В.А.** (2013) Классификация структурных разновидностей углерода. *Физика твердого тела*, **55**(8), 1640–1650.
- Боримчук Н.И., Зелявский В.Б., Курдюмов А.В., Островская Н.Ф., Трефилов В.И., Ярош В.В.** (1991) Механизм прямых фазовых превращений сажи и угля в алмаз при ударном сжатии. *Доклады Академии наук*, **321**(1), 95–98.
- Бурдонский И.Н., Гольцов А.Ю., Леонов А.Г., Макаров К.Н., Тимофеев И.С., Юфа В.Н.** (2013) Генерация ударных волн при взаимодействии мощного лазерного излучения с поликристаллическими мишенями. *Вопросы атомной науки и техники, сер. Термоядерный синтез*, **36**(2), 8–18.
- Вишневецкий С.А.** (2007) Астроблемы. Новосибирск, ООО Нонпаралель, 288 с.
- Вишневецкий С.А., Афанасьев В.П., Пальчик Н.А., Аргунов К.П.** (1997) Импактные алмазы. Особенности, происхождение и значение. Новосибирск, ОИГГМ СО РАН НИЦ, 53 с.
- Григорьянц А.Г., Сафонов А.Н.** (1987) Лазерная техника и технология. М., Высшая школа, 191 с.
- Езерский В.А.** (1982) Ударно-метаморфизованное углистое вещество в импактатах. *Метеоритика*, **41**, 134–140.
- Езерский В.А.** (1986) Гипербарические полиморфы, возникшие при ударном преобразовании углей. *Записки Всесоюзного минералогического общества*, **115**(1), 26–33.
- Корочанцев А.В.** (2004) Ударное преобразование битумов: приложение к органическому веществу метеоритов и импактитов. *Автореферат дис. канд. геол.-мин. наук*. М., Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, 27 с.
- Курдюмов А.В., Бритун В.Ф., Ярош В.В., Даниленко А.И., Зелявский В.Б.** (2012) Влияние условий ударного сжатия на превращения графита в лонсдейлит и алмаз. *Сверхтвердые материалы*, **1**, 27–37.
- Лютюев В.П., Тихомирова Н.С.** (2008) Модификации кремнезема в импактатах Карской астроблемы. *Структура и разнообразие минерального мира. Материалы международного семинара*. Сыктывкар, Геопринт, 418–421.
- Мартirosян О.В.** (2014) Факторы и механизмы структурной эволюции органических минералоидов. *Автореферат дис. док. геол.-мин. наук*. Сыктывкар, Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, 38 с.
- Масайтис В.Л., Гневушев М.А., Футергендлер С.И.** (1972) Алмазы в импактатах Попигайского метеоритного кратера. *Записки Всесоюзного минералогического общества*, **101**(1), 108–112.
- Масайтис В.Л., Гневушев М.А., Шафрановский Г.И.** (1979) Минеральные ассоциации и минералогические критерии генезиса астроблем. *Записки Всесоюзного минералогического общества*, **108**(3), 257–253.
- Масайтис В.Л., Машак М.С., Райхлин А.И., Селивановская Т.В., Шафрановский Г.И.** (1998) Алмазоностные импактиты Попигайской астроблемы. СПб., ВСЕГЕИ, 179 с.
- Соболев Н.В.** (2006) Коэсит как индикатор сверхвысоких давлений в континентальной литосфере. *Геология и геофизика*, **47**(1), 95–104.
- Уляшев В.В., Велигжанин А.А., Шумилова Т.Г., Кульницкий Б.А., Пережогин И.А., Бланк В.Д.** (2018б) Исследование импактного углеродного вещества Карской астроблемы методом малоуглового рассеяния синхротронного излучения. *Минералогия*, **4**(4), 41–48.
- Уляшев В.В., Шумилова Т.Г., Кульницкий Б.А., Пережогин И.А., Бланк В.Д.** (2018а) Наноструктурные особенности углеродных полифазных агрегатов апоугольных продуктах импактного метаморфизма. *Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН*, **284**(8), 26–33.
- Bleu Y., Bourquard F., Tite T., Loir A. S., Maddi C., Donnet C., Garrelie F.** (2018) Review of graphene growth

from a solid carbon source by pulsed laser deposition (PLD). *Frontiers in Chemistry*, **21**(6), 572–590.

Bonse J., Höhm S., Kirner S. V., Rosenfeld A., Krüger J. (2017) Laser-induced periodic surface structures – a scientific evergreen. *IEEE Journal of selected topics in quantum electronics*, **23**(3), 9000615.

Boustie M., Berthe L., de Resseguier T., Arrigoni M. (2008) Laser shock waves: fundamentals and applications. *1st International symposium on laser ultrasonics: science, technology and applications*. Montreal, Canada.

Bundy F.P., Bassett W.A., Weathers M.S., Hemley R.J., Mao H.U., Goncharov A.F. (1996) The pressure-temperature phase and transformation diagram for carbon; updated through 1994. *Carbon*, **34**(2), 141–153.

Cancado L.G., Takai K. (2006) General equation or determination of the crystallite size L_a of nanographite by Raman spectroscopy. *Applied Physics Letters*, **88**, 163106.

Chao E.T.C., Shoemaker E.M., Madsen B.M. (1960) First natural occurrence of coesite. *Science*, **132**, 220–222.

Fortov V.E., Korobenko V.N., Savvatimskiy A.I. (2011) Liquid metals and liquid carbon: some similar properties at high temperatures. *EPJ Web of Conferences*, **15**, 02001.

French B.M., Koeberl C. (2010) The convincing identification of terrestrial meteorite impact structures: what works, what doesn't, and why. *Earth Science*, **98**, 123–170.

French B.M. (1998) Traces of catastrophe: a handbook of shock-metamorphic effects in terrestrial meteorite impact structures. Houston, Lunar and Planetary Institute, **954**, 120 p.

Gerasimov M.V., Ivanov B.A., Yakovlev O.I., Dikov Yu.P. (1999) Physics and chemistry of impacts. *Laboratory Astrophysics and Space Research*, **236**, 279–330.

Ghiringhelli L.M., Los J.H., Meijer E.J., Fasolino A., Frenkel D. (2005) Liquid carbon: structure near the freezing line. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **17**(45), 3619–3624.

Giessibl F. (2003) Advances in atomic force microscopy. *Reviews of Modern Physics*, **75**(3), 949–983.

Graf D., Molitor F., Ensslin K., Stampfer C., Jungen A., Hierold C., Wirtz L. (2007) Spatially resolved Raman spectroscopy of single- and few-layer graphene. *Nano Letters*, **7**(2), 238–242.

Haaland D.M. (1976) Determination of the solid-liquid-vapor triple point pressure of carbon. Technical report Sandia national laboratories. Albuquerque, New Mexico, US Energy Research and Development Administration, 45 p.

Harris P.J.F. (1997). Structure of non-graphitising carbons. *International Materials Reviews*, **42**(5), 206–218.

Harris P.J.F. (2004) Fullerene-related structure of commercial glassy carbons. *Philosophical Magazine*, **84**(29), 3159–3167.

Harris P.J.F. (2005) New perspectives on the structure of graphitic carbons. *Critical Reviews in Solid State and Material Sciences*, **30**, 235–255.

Jenkins G. M., Kawamura K. (1971) Structure of glassy carbon. *Nature*, **231**, 175–176.

Katsumata Y., Morita T., Morimoto Y., Shintani T., Saiki T. (2014) Selforganization of a periodic structure between amorphous and crystalline phases in a GeTe thin film induced by femtosecond laser pulse amorphization. *Applied Physics Letters*, **105**(3), 031907.

Kenkmann T., Poelchau M.H., Wulf G. (2014) Structural geology of impact craters. *Journal of Structural Geology*, **62**, 156–182.

Langenhorst F. (2002) Shock metamorphism of some minerals: Basic introduction and microstructural observations. *Bulletin of Czech Geological Survey*, **77**(4), 265–282.

Langenhorst F., Deutsch A. (1998) Mineralogy of astroblemes – terrestrial impact craters. *Mineral matter in space, mantle, ocean floor, biosphere, environmental management, and jewelry* (ed. Marfunin A.S.). Berlin, Springer, 95–119.

Langenhorst F., Deutsch A. (2012) Shock metamorphism of minerals. *Elements*, **8**, 31–36.

Langenhorst F., Stoffler D. (1994) Shock metamorphism of quartz in nature and experiment: I. Basic observations and theory. *Meteoritics*, **29**, 155–181.

Li Q.-Q., Zhang X., Han W.-P., Lu Y., Shi W., Wu J.-B., Tan P.-H. (2015) Raman spectroscopy at the edges of multilayer graphene. *Carbon*, **85**, 221–224.

López-Lorente A.I., Simonet B.M., Valcárcel M. (2014) Raman spectroscopic characterization of single walled carbon nanotubes: influence of the sample aggregation state. *Analyst*, **139**(1), 290–298.

Melosh H.J. (1989) Impact cratering, a geological process. New York, Oxford University Press, 245 p.

No Y.-S., Choi H.K., Kim J.-S., Kim H., Yu Y.-J., Choi C.-G., Choi J.S. (2018) Layer number identification of CVD-grown multilayer graphene using Si peak analysis. *Scientific Reports*, **8**, 571.

Pesin L.A. (2002) Review: Structure and properties of glass-like carbon. *Journal of Materials Science*, **37**, 1–28.

Puerto D., Garcia-Lechuga M., Hernandez-Rueda J., Garcia-Leis A., Sanchez-Cortes S., Solis J., Siegel J. (2016) Femtosecond laser-controlled self-assembly of amorphous-crystalline nanogratings in silicon. *Nanotechnology*, **27**, 265602.

Sadezky A., Muckenhuber H., Grothe H., Niesner R., Poschl U. (2005) Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information. *Carbon*, **43**, 1731–1742.

Savvatimskiy A. (2009) Experimental electrical resistivity of liquid carbon in the temperature range from 4800 to 20000 K. *Carbon*, **47**(10), 2322–2328.

Savvatimskiy A. (2015) Carbon at high temperatures. Springer Series in Material Science, 257 p.

Shiraishi M. (1984) Graphitization of carbon. Ch. 3 Kaitei tansozairyo minyumon. Tokyo, Carbon Society of Japan, 29 p.

- Shumilova T.G., Isaenko S.I.** (2019) Nanostructure of sugar-like after-coal impact diamonds. *Mineralogy and Petrology*, **113**, 583–592.
- Shumilova T.G., Isaenko S.I., Ulyashev V.V., Kazakov V.A., Makeev B.A.** (2018) After-coal diamonds: An enigmatic type of impact diamonds. *European Journal of Mineralogy*, **30**(1), 61–76.
- Shumilova T., Kis V., Masaitis V., Isaenko S., Makeev B.** (2014) Onion-like carbon in impact diamonds from Popigai astrobleme. *European Journal of Mineralogy*, **26**, 267–277.
- Shumilova T., Maximenko N., Zubov A., Kovalchuk N., Ulyashev V., Kis V.** (2019) Varieties of impactites and impact diamonds of the Kara meteorite crater (Pay-Khoy, Russia). *IOP Conference Series: Earth & Environmental Sciences*, **362**, 012043.
- Shumilova T.G., Ulyashev V.V., Kazakov V.A., Isaenko S.I., Svetov S.A., Chzhengina S.Ya., Kovalchuk N.S.** (2020) Karite – diamond fossil: A new type of natural diamond. *Geoscience Frontiers*, **11**(4), 1163–1174.
- Stoffler D.** (1971) Progressive metamorphism and classification of shocked and brecciated crystalline rocks at impact craters. *Journal of Geophysical Research*, **76**(23), 5541–5551.
- Stoffler D., Langenhorst F.** (1994) Shock metamorphism in nature and experiment: basic observations and theory. *Meteoritics*, **29**, 155–181.
- Wackerle J.** (1962) Shock wave compression of quartz. *Journal of Applied Physics*, **33**, 922–937.
- Abramov D.V., Arakelyan S.M., Galkin A.F., Kvacheva L.D., Klimovskiy I.I., Kononov M.A., Mikhailitsyn L.A., Kucherik A.O., Prokoshev V.G., Savranskiy V.V.** (2006) Melting of carbon heated by focused laser radiation in air at atmospheric pressure and temperature below 4000 K. *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters (JETP Letters)*, **84**(5), 258–261.
- Agranat M.B., Ashitkov S.I., Kirillin A.V., Kostanovskiy A.V., Fortov V.Ye., Anisimov S.I., Kondratenko P.S.** (1997) Formation of amorphous carbon on melting of microcrystalline graphite by picosecond laser pulses. *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters (JETP Letters)*, **66**(10), 699–703.
- Asinovskii E.I., Kirillin A.V., Kostanovskiy A.V.** (2002) Experimental investigation of the thermal properties of carbon at high temperatures and moderate pressures. *Physics-Uspokhi*, **45**(8), 869–882. (in Russian)
- Basharin A.Yu., Dozhdikov V.S., Dubinchuk V.T., Kirillin A.V., Lysenko I.Yu., Turchaninov M.A.** (2009) Phases formed during rapid quenching of liquid carbon. *Technical Physics Letters*, **35**(5), 428–431.
- Belenkov Ye.A., Greshnyakov V.A.** (2013) Classification of structural modifications of carbon. *Physics of the Solid State*, **55**(8), 1754–1764.
- Bleu Y., Bourquard F., Tite T., Loir A. S., Maddi C., Donnet C., Garrelie F.** (2018) Review of graphene growth from a solid carbon source by pulsed laser deposition (PLD). *Frontiers in Chemistry*, **21**(6), 572–590.
- Bonse J., Höhm S., Kirner S. V., Rosenfeld A., Krüger J.** (2017) Laser-induced periodic surface structures – a scientific evergreen. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, **23**(3), 9000615.
- Borimchuk N.I., Zelyavskiy V.B., Kurdyumov A.V., Ostrovskaya N.F., Trefilov V.I., Yarosh V.V.** (1991) [Mechanism of direct phase transformations of soot and coal into diamond under shock compression]. *Doklady Akademii nauk [Reports Academy of Sciences]*, **32**(1), 95–98. (in Russian)
- Boustie M., Berthe L., de Resseguier T., Arrigoni M.** (2008) Laser shock waves: fundamentals and applications. *1st International symposium on laser ultrasonics: science, technology and applications*. Montreal, Canada.
- Bundy F.P., Bassett W.A., Weathers M.S., Hemley R.J., Mao H.U., Goncharov A.F.** (1996) The pressure-temperature phase and transformation diagram for carbon; updated through 1994. *Carbon*, **34**(2), 141–153.
- Cancado L.G., Takai K.** (2006) General equation or determination of the crystallite size L_a of nanographite by Raman spectroscopy. *Applied Physics Letters*, **88**, 163106.
- Chao E.T.C., Shoemaker E.M., Madsen B.M.** (1960) First natural occurrence of coesite. *Science*, **132**, 220–222.
- Fortov V.E., Korobenko V.N., Savvatimskiy A.I.** (2011) Liquid metals and liquid carbon: some similar properties at high temperatures. *EPJ Web of Conferences*, **15**, 02001.
- French B.M.** (1998) Traces of catastrophe: a handbook of shock-metamorphic effects in terrestrial meteorite impact structures. Houston, Lunar and Planetary Institute, **954**, 120 p.
- French B.M., Koeberl C.** (2010) The convincing identification of terrestrial meteorite impact structures: what works, what doesn't, and why. *Earth Science*, **98**, 123–170.
- Gerasimov M.V., Ivanov B.A., Yakovlev O.I., Dikov Yu.P.** (1999) Physics and chemistry of impacts. *Laboratory Astrophysics and Space Research*, **236**, 279–330.
- Ghiringhelli L.M., Los J.H., Meijer E.J., Fasolino A., Frenkel D.** (2005) Liquid carbon: structure near the freezing line. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **17**(45), 3619–3624.
- Giessibl F.** (2003) Advances in Atomic Force Microscopy. *Reviews of Modern Physics*, **75**(3), 949–983.
- Graf D., Molitor F., Ensslin K., Stampfer C., Jungen A., Hierold C., Wirtz L.** (2007) Spatially resolved Raman spectroscopy of single- and few-layer graphene. *Nano Letters*, **7**(2), 238–242.
- Grigor'yants A.G., Safonov A.N.** (1987) [Laser technology and technology]. Moscow, Vysshaya shkola, 191 p. (in Russian)
- Haaland D.M.** (1976) Determination of the solid-liquid-vapor triple point pressure of carbon. Technical report

Sandia national laboratories. Albuquerque, New Mexico, US Energy Research and Development Administration, 45 p.

Harris P.J.F. (1997). Structure of non-graphitising carbons. *International Materials Reviews*, **42**(5), 206–218.

Harris P.J.F. (2004) Fullerene-related structure of commercial glassy carbons. *Philosophical Magazine*, **84**(29), 3159–3167.

Harris P.J.F. (2005) New perspectives on the structure of graphitic carbons. *Critical Reviews in Solid State and Material Sciences*, **30**, 235–255.

Jenkins G. M., Kawamura K. (1971) Structure of glassy carbon. *Nature*, **231**, 175–176.

Katsumata Y., Morita T., Morimoto Y., Shintani T., Saiki T. (2014) Selforganization of a periodic structure between amorphous and crystalline phases in a GeTe thin film induced by femtosecond laser pulse amorphization. *Applied Physics Letters*, **105**(3), 031907.

Kenkmann T., Poelchau M.H., Wulf G. (2014) Structural geology of impact craters. *Journal of Structural Geology*, **62**, 156–182.

Korochantsev A.V. (2004) [Impact transformation of bitumen: an application to organic matter of meteorites and impactites]. *Abstract of Dissertation of Candidate of Geological and Mineralogical Sciences*. Moscow, Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, 27 p. (in Russian)

Kurdyumov A.V., Britun V.F., Yarosh V.V., Danilenko A.I., Zelyavskiy V.B. (2012) The influence of the shock compression conditions on the graphite transformations into lonsdaleite and diamond. *Journal of Superhard Materials*, **34**(1), 19–27.

Langenhorst F. (2002) Shock metamorphism of some minerals: basic introduction and microstructural observations. *Bulletin of Czech Geological Survey*, **77**(4), 265–282.

Langenhorst F., Deutsch A. (1998) Mineralogy of astroblemes – terrestrial impact craters. *Mineral matter in space, mantle, ocean floor, biosphere, environmental management, and jewelry* (ed. Marfunin A.S.). Berlin, Springer, 95–119.

Langenhorst F., Deutsch A. (2012) Shock metamorphism of minerals. *Elements*, **8**, 31–36.

Langenhorst F., Stoffler D. (1994) Shock metamorphism of quartz in nature and experiment: I. Basic observations and theory. *Meteoritics*, **29**, 155–181.

Li Q.-Q., Zhang X., Han W.-P., Lu Y., Shi W., Wu J.-B., Tan P.-H. (2015) Raman spectroscopy at the edges of multilayer graphene. *Carbon*, **85**, 221–224.

López-Lorente A.I., Simonet B.M., Valcárcel M. (2014) Raman spectroscopic characterization of single walled carbon nanotubes: influence of the sample aggregation state. *Analyt.*, **139**(1), 290–298.

Lyutoyev V.P., Tikhomirova N.S. (2008) [Silica modifications in impactites of the Kara astrobleme].

Struktura i raznoobraziye mineral'nogo mira: materialy mezhdunarodnogo seminara [Structure and diversity of the mineral world: materials of international seminar]. Syktyvkar, Geoprint, 418–421. (in Russian)

Martirosyan O.V. (2014) [Factors and mechanisms of structural evolution of organic mineraloids]. Abstract of Dissertation of Candidate of Geological and Mineralogical Sciences. Syktyvkar, 38 p. (in Russian)

Masaytis V.L., Gnevushev M.A., Futergendler S.I. (1972) [Diamonds in impactites of the Popigay meteorite crater]. *Zapiski vsesoyuznogo mineralogicheskogo obshchestva [Notes of the All-Union Mineralogical Society]*, **101**(1), 108–112. (in Russian)

Masaytis V.L., Gnevushev M.A., Shafranovskiy G.I. (1979) [Mineral assemblages and mineral criteria of genesis of astroblemes]. *Zapiski vsesoyuznogo mineralogicheskogo obshchestva [Notes of the All-Union Mineralogical Society]*, **108**(3), 257–253. (in Russian)

Masaytis V.L., Mashchak M.S., Raykhlin A.I. Selivanovskaya T.V., Shafranovskichy G.I. (1998) [Diamond-bearing impactites of the Popigay astrobleme]. St. Petersburg, VSEGEI, 179 p. (in Russian)

Melosh H.J. (1989) Impact cratering, a geological process. New York, Oxford University Press, 245 p.

No Y.-S., Choi H.K., Kim J.-S., Kim H., Yu Y.-J., Choi C.-G., Choi J.S. (2018) Layer number identification of CVD-grown multilayer graphene using Si peak analysis. *Scientific Reports*, **8**, 571.

Pesin L.A. (2002) Review: Structure and properties of glass-like carbon. *Journal of Materials Science*, **37**, 1–28.

Puerto D. Garcia-Lechuga M., Hernandez-Rueda J., Garcia-Leis A., Sanchez-Cortes S., Solis J., Siegel J. (2016) Femtosecond laser-controlled self-assembly of amorphous-crystalline nanogratings in silicon. *Nanotechnology*, **27**, 265602.

Sadezky A., Muckenhuber H., Grothe H., Niessner R., Poschl U. (2005) Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information. *Carbon*, **43**, 1731–1742.

Savvatimskiy A. (2009) Experimental electrical resistivity of liquid carbon in the temperature range from 4800 to 20000 K. *Carbon*, **47**(10), 2322–2328.

Savvatimskiy A. (2015) Carbon at high temperatures. Springer Series in Material Science, 257 p.

Shiraishi M. (1984) Graphitization of carbon. Ch. 3 Kaitei tansozairyo minyumon. Tokio, Carbon Society of Japan, p. 29.

Shumilova T., Kis V., Masaitis V., Isaenko S., Makeev B. (2014) Onion-like carbon in impact diamonds from Popigai astrobleme. *European Journal of Mineralogy*, **26**, 267–277.

Shumilova T.G., Isaenko S.I., Ulyashev V.V., Kazakov V.A., Makeev B.A. (2018) After-coal diamonds: An enigmatic type of impact diamonds. *European Journal of Mineralogy*, **30**(1), 61–76.

- Shumilova T.G., Isaenko S.I.** (2019) Nanostructure of sugar-like after-coal impact diamonds. *Mineralogy and Petrology*, **113**, 583–592.
- Shumilova T., Maximenko N., Zubov A., Kovalchuk N., Ulyashev V., Kis V.** (2019) Varieties of impactites and impact diamonds of the Kara meteorite crater (Pay-Khoy, Russia). *IOP Conference Series: Earth & Environmental Sciences*, **362**, 012043.
- Shumilova T.G., Ulyashev V.V., Kazakov V.A., Isaenko S.I., Svetov S.A., Chzhengina S.Ya., Kovalchuk N.S.** (2020) Karite – diamond fossil: A new type of natural diamond. *Geoscience Frontiers*, **11**(4), 1163–1174.
- Sobolev N.V.** (2006) Coesite as an indicator of ultrahigh pressures in the continental lithosphere. *Russian Geology and Geophysics*, **1**, 94–104.
- Stoffler D.** (1971) Progressive metamorphism and classification of shocked and brecciated crystalline rocks at impact craters. *Journal of Geophysical Research*, **76**(23), 5541–5551.
- Stoffler D., Langenhorst F.** (1994) Shock metamorphism in nature and experiment: basic observations and theory. *Meteoritics*, **29**, 155–181.
- Ulyashev V.V., Shumilova T.G., Kul'nitskiy B.A., Perezhogin I.A., Blank V.D.** (2018a) [Nanostructured features of carbon polyphase aggregates of after-coal impact metamorphism products]. *Vestnik instituta geologii Komi NTS UrO RAN [Bulletin of the Institute of Geology of Komi Science Center UB RAS]*, **284**(8), 26–33. (in Russian)
- Ulyashev V.V., Veligzhanin A.A., Shumilova T.G., Kul'nitskiy B.A., Perezhogin I.A., Blank V.D.** (2018b) [Study of impact carbon matter of the Kara astrobleme by small-angle scattering of synchrotron radiation]. *Mineralogiya [Mineralogy]*, **4**(4), 41–48. (in Russian)
- Vishnevskiy S.A.** (2007) [Astroblemes]. Novosibirsk, OOO Nonpararell, 288 p. (in Russian)
- Vishnevskiy S.A., Afanas'yev V.P., Pal'chik N.A., Argunov K.P.** (1997) [Impact diamonds. Features, origin and significance]. Novosibirsk, OIGGM SII RAN NITS, 53 p. (in Russian)
- Wackerle J.** (1962) Shock wave compression of quartz. *Journal of Applied Physics*, **33**, 922–937.
- Yezerkiy V.A.** (1982) [Shock-metamorphosed carbonaceous substance in impactites]. *Meteoritika [Meteoritics]*, **41**, 134–140. (in Russian)
- Yezerkiy V.A.** (1986) [Ultrabarcic polymorphs arising from shock conversion of coals]. *Zapiski vsesoyuznogo mineralogicheskogo obshchestva [Notes of the All-Union Mineralogical Society]*, **4**(115), 26–33. (in Russian)

Статья поступила в редакцию 10 апреля 2020 г.

МИНЕРАЛОГИЯ

Том 6 № 3 2020

ISSN 2313-545X



Свидетельство
о регистрации средства массовой информации в Роскомнадзоре
ПИ № ФС77-78696

Технический редактор:

И.Ю. Мелекесцева

Оригинал-макет:

О.Л. Бусловская

Корректор:

И.А. Спирина

Подписано в печать 07.10.2020. Дата выхода в свет: 28.10.2020

Формат 60 × 80¹/₈. Печать офсетная. Усл. печ. л. 5.1. Уч.-изд. л. 5.2. Тираж 200 экз. Заказ № 5053
Институт минералогии УрО РАН: 456317, г. Миасс Челябинской обл., Ильменский заповедник

Отпечатано с оригинал-макета заказчика в ООО «Типография Для Вас»
620026, Свердловская область, г. Екатеринбург, ул. Розы Люксембург, 52А, офис 3.
Распространяется бесплатно.

СОДЕРЖАНИЕ

Том 6 № 3 2020

МИНЕРАЛЫ И МИНЕРАЛЬНЫЕ АССОЦИАЦИИ

- В.В. Мурзин, Д.А. Варламов*..... 3
Минералогия и геохимия хлоритолитов на площади Непряхинского золоторудного поля (Южный Урал)
- С.В. Берзин, Д.А. Замятин, В.В. Хиллер*..... 16
Mg-содержащий томсонит-Sa из хромититов Лекхойлинского рудопроявления, Войкаро-Сыньинский массив, Полярный Урал
- С.А. Репина, В.А. Муфтахов* 26
Онтогенез сростка кристаллов флоренсита и ксенотима, осложненных осцилляционной зональностью, в жилах Au-P3Э рудопроявления Сводовый, Приполярный Урал
- О.Ю. Плотинская* 44
Минералогия благородных металлов в рудах золото-порфирового месторождения Юбилейное (Казахстан)
- М.Н. Анкушев, Д.А. Артемьев, И.А. Блинов*..... 54
Условия образования металлургических шлаков бронзового века Южного Урала и Казахстана

ГЕОХИМИЯ И ГЕОХИМИЧЕСКИЕ АССОЦИАЦИИ

- С.В. Прибавкин, Н.С. Бородина, М.В. Червяковская*..... 74
Геохимия редких элементов в породообразующих минералах гнейсов и гранитов Мурзинского гранитного ареала, Средний Урал

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МИНЕРАЛОГИЯ

- В.В. Уляшев, Т.Г. Шумилова, Б.А. Кульницкий, С.И. Исаенко, В.Д. Бланк*..... 89
Экспериментальное моделирование фазовых преобразований в слабоупорядоченном углеродном веществе при импактном воздействии