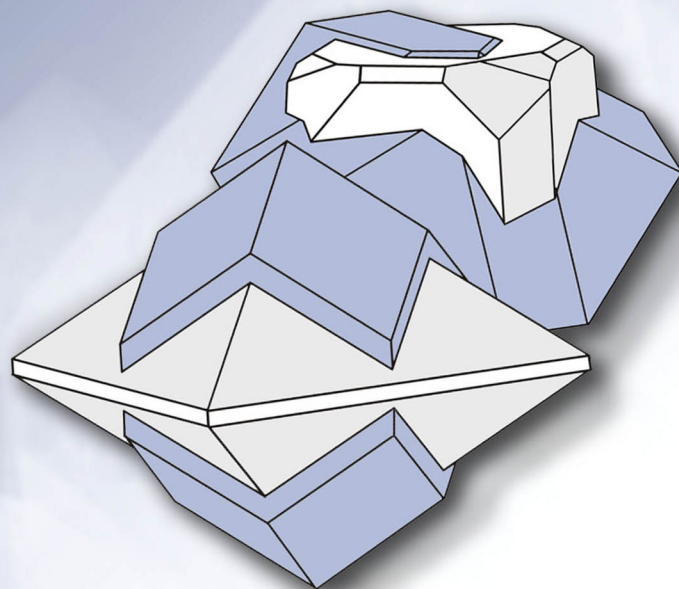


ISSN 2313-545X (print)
ISSN 2782-2044 (online)

МИНЕРАЛОГИЯ MINERALOGY

Том 9 № 3



2023

ISSN 2313-545X (print)
ISSN 2782-2044 (online)

Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии
Уральского отделения Российской академии наук

МИНЕРАЛОГИЯ

Том 9 № 3 2023 г. Сентябрь

Основан 2014 г.
Выходит 4 раза в год

South Urals Federal Research Center of Mineralogy and Geoecology,
Urals Branch, Russian Academy of Sciences

MINERALOGY

Volume 9 No 3 2023 September

Founded 2014
Issued 4 times a year

МИНЕРАЛОГИЯ, 2023. Том 9. № 3

Научный журнал. Выходит 4 раза в год. Основан в 2014 г.

Учредитель: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии Уральского отделения Российской академии наук

Тематика журнала охватывает широкий спектр направлений минералогии, включая глобальную и региональную минералогию и минерагению, минералогию полезных ископаемых, технологическую минералогию, онтогению минералов и топоминералогию, эко- и биоминералогию, археологическую минералогию. Главной особенностью журнала является тесная связь результатов минералогических исследований с приоритетным направлением развития науки в РФ: «Рациональное природопользование».

Журнал «Минералогия» наследует традиции издававшегося в Институте минералогии УрО РАН – Уральского минералогического сборника.

Главный редактор:

В.В. Масленников, член-корр. РАН, ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН

Зам. главного редактора:

Е.В. Белогуб, ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН

Редакционная коллегия:

В.Н. Анфилогов, ИМин ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН (г. Миасс, Россия), А.М. Асхабов, ИГ Коми НЦ УрО РАН (г. Сыктывкар, Россия), А.И. Брусницын, СПбГУ (г. Санкт-Петербург, Россия), И.О. Галускина, Силезский университет (г. Катовице, Польша), Ю.Л. Войтеховский, Санкт-Петербургский горный университет (г. Санкт-Петербург, Россия), С.Л. Вотяков, ИГГ УрО РАН (г. Екатеринбург, Россия), В.Г. Кривовичев, С-ПбГУ (г. Санкт-Петербург, Россия), Е.П. Макагонов, ИГЗ ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН (г. Миасс, Россия), И.Ю. Мелекесцева, ИМин ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН (г. Миасс, Россия), В.В. Мурзин, ИГГ УрО РАН (г. Екатеринбург, Россия), П. Нимис, Университет г. Падуи (г. Падуа, Италия), Л.А. Паутов, Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН (г. Москва, Россия), И.В. Пеков, Московский государственный университет (г. Москва, Россия), Э.В. Сокол, ИГМ СО РАН (г. Новосибирск, Россия), С.Ю. Степанов, ИГЗ ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН (г. Миасс, Россия), С.Г. Тесалина, Куртин Университет (г. Перт, Австралия), Р. Херрингтон, Музей естественной истории (г. Лондон, Великобритания), В.Н. Удачин, ИМин ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН (г. Миасс, Россия), М.А. Юдовская, ИГЕМ РАН (г. Москва, Россия), Университет Витватерсранда (г. Йоханнесбург, ЮАР).

Адрес издателя и редакции: Россия 456317, г. Миасс, Челябинская обл., тер. Ильменский заповедник, ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН
Тел.: +7(3513)29-80-98

E-mail: journal-mineralogy@yandex.ru; *Сайт журнала:* www.journal.mineralogy.ru

© ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН

© Авторы статей

MINERALOGY 2023. VOL. 9. NO. 3

Scientific journal. Issued 4 times per year. Founded in 2014

Founder: Federal State Budgetary Institution South Urals Federal Research Center of Mineralogy and Geoecology, Urals Branch, Russian Academy of Sciences

Journal MINERALOGY covers a wide spectrum of the mineralogical sciences including global and regional mineralogy and minera-geny, mineralogy of mineral deposits, technological mineralogy, ontogenesis of minerals and topomineralogy, eco- and biomineralogy, and archeological mineralogy. The main feature of the journal is the close relationship of the results of mineralogical studies with the priority area for the development of science in the Russian Federation: «Rational environmental management».

Journal «Mineralogy» inherits the traditions of the Ural Mineralogical Collection, published at the Institute of Mineralogy of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences.

Editor-in-Chief:

Valery Maslennikov, Institute of Mineralogy SU FRC MiG UB RAS, Miass

Editors:

Elena Belogub, Institute of Mineralogy SU FRC MiG UB RAS, Miass

Editorial Board:

Vsevolod Anfilogov (Institute of Mineralogy SU FRC MiG UB RAS, Miass, Russia), Askhab Askhabov (Institute of Geology KSC RAS, Syktyvkar, Russia), Aleksey Brusnitsyn (St. Petersburg State University, St. Petersburg, Russia), Irina Galuskina (University of Silesia, Sosnowiec, Poland), Richard Herrington (Natural History Museum, London, United Kingdom), Vladimir Krivovichev (St. Petersburg State University, St. Petersburg, Russia), Evgeny Makagonov (Ilmeny State Reserve SU FRC MiG UB RAS, Miass, Russia), Irina Melekstseva (Institute of Mineralogy SU FRC MiG UB RAS, Miass, Russia), Valery Murzin (Institute of Geology and Geochemistry UB RAS, Yekaterinburg, Russia), Paolo Nimis (University of Padova, Padova, Italy), Leonid Pautov (Fersman Mineralogical Museum RAS, Moscow, Russia), Igor Pekov (Moscow State University, Moscow, Russia), Ellina Sokol (Institute of Geology and Mineralogy SB RAS, Novosibirsk), Sergey Stepanov (Ilmeny State Reserve SU FRC MiG UB RAS, Miass, Russia), Svetlana Tessalina (Curtin University, Perth, Australia), Valery Udachin (SU FRC MiG UB RAS, Miass, Russia), Yury Voytekhovskiy (St. Petersburg Mining University, St. Petersburg, Russia), Sergey Votyakov (Institute of Geology and Geochemistry UB RAS, Yekaterinburg, Russia), Marina Yudovskaya (IGEM RAS, Moscow, Russia; University of the Witwatersrand, Johannesburg, South Africa).

Contacts: territory of the Ilmeny State Reserve, Miass, Chelyabinsk district, 456137 Russia, SU FRC MiG UB RAS

Tel.: +7(3513)29-80-98

E-mail: journal-mineralogy@yandex.ru; *Web-site:* www.journal.mineralogy.ru

СОДЕРЖАНИЕ

9(3), 2023

МИНЕРАЛЫ И МИНЕРАЛЬНЫЕ АССОЦИАЦИИ

ГЛАУКОСФЕРИТ ИЗ ХРОМИТИТОВ ВОЙКАРО-СЫНЬИНСКОГО МАССИВА
(ПОЛЯРНЫЙ УРАЛ) – ПЕРВАЯ ДОСТОВЕРНАЯ НАХОДКА В РОССИИ
Ю.В. Ерохин, И.В. Пеков, Н.В. Вахрушева, П.Б. Ширяев, В.О. Япаскерт, С.Н. Бритвин 5

ТИПОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ТЕМНЫХ СЛЮД ИЗ КАЛЬЦИТ-НЕФЕЛИН-
ПОЛЕВОШПАТОВЫХ ПЕГМАТИТОВ ИЛЬМЕНОГОРСКОГО МАССИВА (ЮЖНЫЙ
УРАЛ)
С.В. Чердниченко 15

МИНЕРАЛОГИЯ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

ВИСМУТОВЫЕ МИНЕРАЛЫ ЮГО-КОНЕВСКОГО И ПОРОХОВСКОГО
МЕСТОРОЖДЕНИЙ ВОЛЬФРАМА (ЮЖНЫЙ УРАЛ)
*А.В. Касаткин, Е.В. Белогуб, А.М. Кузнецов, К.А. Новоселов, Р. Шкода, Ф. Нестола,
Д.А. Рогов* 26

ТИПОХИМИЗМ СУЛЬФИДОВ МАГНЕТИТ-ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКОГО
МЕСТОРОЖДЕНИЯ АКТАШ, ЗАПАДНЫЙ КАРАМАЗАР, ТАДЖИКИСТАН (ДАННЫЕ
ЛА-ИСП-МС)
У.А. Ятимов, В.В. Масленников, Д.А. Артемьев 50

ДИСКУССИИ

ЯЧЕЙКИ БЕНАРА – ВОЗМОЖНЫЙ МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ СУБАКВАЛЬНЫХ
И СУБФЛЮИДНЫХ СТАЛАКТИТОВ
В.А. Попов, М.В. Цыганко 70

CONTENTS

9(3), 2023

MINERALS AND MINERAL ASSEMBLAGES

GLAUKOSPHAERITE FROM CHROMITITES OF THE VOYKAR-SYNYA MASSIF,
POLAR URALS – THE FIRST RELIABLE FIND IN RUSSIA
Yu.V. Erokhin, I.V. Pekov, N.V. Vakhrusheva, P.B. Shiryayev, V.O. Yapaskurt, S.N. Britvin 5

CHEMICAL FEATURES OF DARK MICAS FROM
CALCITE-NEPHELINE-FELDSPAR PEGMATITES OF THE ILMENOGORSKY
ALKALINE BLOCK (SOUTH URALS)
S.V. Cherednichenko..... 15

MINERALOGY OF ORE DEPOSITS

BISMUTH MINERALS FROM YUGO-KONEVO AND POROKHOVSKOE
TUNGSTEN DEPOSITS (SOUTH URALS)
*A.V. Kasatkin, E.V. Belogub, A.M. Kuznetsov, K.A. Novoselov,
R. Škoda, F. Nestola, D.A. Rogov* 26

GEOCHEMICAL FEATURES OF SULFIDES OF THE
AKTASH MAGNETITE-POLYMETALLIC DEPOSIT,
WESTERN KARAMAZAR, TAJIKISTAN (LA-ICP-MS DATA)
U.A. Yatimov, V.V. Maslennikov, D.A. Artem'ev..... 50

DISCUSSIONS

BENARD CELLS – A POSSIBLE MECHANISM OF THE FORMATION
OF SUBAQUATIC AND SUBFLUIDIC STALACTITES
V.A. Popov, M.V. Tsyganko 70

УДК 549.743.15(470.53)

DOI: 10.35597/2313-545X-2023-9-3-1

ГЛАУКОСФЕРИТ ИЗ ХРОМИТИТОВ ВОЙКАРО-СЫНЬИНСКОГО МАССИВА (ПОЛЯРНЫЙ УРАЛ) – ПЕРВАЯ ДОСТОВЕРНАЯ НАХОДКА В РОССИИ

Ю.В. Ерохин¹, И.В. Пеков², Н.В. Вахрушева¹, П.Б. Ширяев¹, В.О. Япаскерт², С.Н. Бритвин³¹ Институт геологии и геохимии им. А.Н. Заварицкого УрО РАН, ул. Академика Вонсовского, 15, 620110 Екатеринбург, Россия; erokhin-yu@yandex.ru² Московский государственный университет, Ленинские горы 1, 119991 Москва, Россия³ Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб. 7/9, 199034 Санкт-Петербург, Россия

Статья поступила в редакцию 23.08.2023 г., принята к печати 11.09.2023 г.

GLAUKOSPHERITE FROM CHROMITITES OF THE VOYKAR-SYNYA MASSIF, POLAR URALS – THE FIRST RELIABLE FIND IN RUSSIA

Yu.V. Erokhin¹, I.V. Pekov², N.V. Vakhrusheva¹, P.B. Shiryaev¹, V.O. Yapaskurt², S.N. Britvin³¹ Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry UB RAS,

ul. Akademika Vonsovskogo 15, 620110 Yekaterinburg, Russia; erokhin-yu@yandex.ru

² Moscow State University, Leninskie Gory 1, 119991 Moscow, Russia³ St. Petersburg State University, Universitetskaya nab. 7/9, 199034 St. Petersburg, Russia

Received 23.08.2023, accepted 11.09.2023

Аннотация. В хромититах Бурхойлинского участка, расположенного в северной части Войкаро-Сыньинского гипербазитового массива (Полярный Урал), обнаружены два основных карбоната группы розазита-малахита – глаукосферит и макгиннесит. Они слагают пленки, мелкие кристаллы и сферолиты (до 0.3 мм) зеленого и голубовато-зеленого цвета в кавернах выветрелых хромититов. Находка глаукосферита является первой достоверной для России. Химический состав глаукосферита (мас. %): 25.14 NiO, 0.44 CoO, 0.89 FeO, 34.45 CuO, 7.90 MgO, 21.65 CO₂ (расч.), 8.86 H₂O (расч.), сумма 99.33. Состав отвечает эмпирической формуле, рассчитанной на сумму катионов, равную 2: (Cu_{0.88}Ni_{0.68}Mg_{0.40}Fe_{0.03}Co_{0.01})_{2.00}(CO₃)(OH)₂. Рассчитанные по порошковой рентгенограмме параметры моноклинной элементарной ячейки глаукосферита: $a = 12.070(3) \text{ \AA}$, $b = 9.363(2)$, $c = 3.131(1)$, $\beta = 98.03(2)^\circ$, $V = 350.3(3) \text{ \AA}^3$. Образование глаукосферита и макгиннесита связано с гипергенным разложением сульфидов (пентландита и борнита), рассеянных в хромититах.

Ключевые слова: Полярный Урал, Бурхойлинский участок, Войкаро-Сыньинский массив, хромититы, глаукосферит, макгиннесит.

Abstract. Glaukosphaerite and mcguinnessite (carbonates of the rosasite-malachite group) are found in chromitites of the Burkhoyla area, which is located in the northern part of the Voykar-Synya ultramafic massif (Polar Urals). The minerals form green and bluish-green films, small crystals and spherulites (up to 0.3 mm) in cavities of weathered chromitites. This is the first reliable find of glaukosphaerite in Russia. The chemical composition of glaukosphaerite is as follows (wt %): 25.14 NiO, 0.44 CoO, 0.89 FeO, 34.45 CuO, 7.90 MgO, 21.65 CO₂ (calc.), 8.86 H₂O (calc.), total 99.33. The empirical formula calculated based on the cation sum is (Cu_{0.88}Ni_{0.68}Mg_{0.40}Fe_{0.03}Co_{0.01})_{2.00}(CO₃)(OH)₂. The parameters of the monoclinic unit cell of glaukosphaerite calculated from the powder X-ray diffraction data are: $a = 12.070(3)$, $b = 9.363(2)$, $c = 3.131(1) \text{ \AA}$, $\beta = 98.03(2)^\circ$, $V = 350.3(3) \text{ \AA}^3$. The formation of these carbonates is related to supergene alteration of sulfides (pentlandite and bornite) in chromitites.

Keywords: Polar Urals, Burkhoyla area, Voykar-Synya massif, chromitites, glaukosphaerite, mcguinnessite.

Введение

Глаукосферит $\text{CuNi}(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ относится к группе розазита-малахита, в которую также входят розазит $\text{CuZn}(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ (Lovisato, 1908), малахит $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ (известен с древних времен), колвезит $\text{CuCo}(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ (Deliens, Piret, 1980), покровскит $\text{Mg}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ (Иванов и др., 1984), чукановит $\text{Fe}^{2+}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ (Pekov et al., 2007), наллагайнит $\text{Ni}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ (Nickel, Berry, 1981), макгиннессит $\text{MgCu}(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ (Erd et al., 1981), перкьяцциит $\text{Co}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ (Barbaro et al., 2023) и парадшашварит $\text{Zn}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ (Fehér et al., 2015). Идеализированные формулы «двухкатионных» минералов этой группы – розазита, глаукосферита, колвезита и макгиннессита записаны здесь в соответствии со структурными данными, которые указывают на упорядочение катионов Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} и Mg^{2+} с Cu^{2+} (Perchiazzi, 2006; Perchiazzi, Merlino, 2006; Perchiazzi et al., 2018). В этой связи самостоятельность минерального вида цинкрозазита (Strunz, 1959), для которого ранее предлагалась формула $(\text{Zn,Cu})_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$, сомнительна: судя по всему, это высокоцинкистая разновидность розазита.

Глаукосферит впервые был установлен в зоне гипергенеза никелевых месторождений, расположенных близ г. Камбалда (Западная Австралия), в ассоциации с гётитом, никелистым малахитом, паратакамитом, магнезитом, гипсом, глинистыми минералами и вторичным кварцем (Pryce, Just, 1974). В дальнейшем глаукосферит описывался в зоне окисления медных руд в Заире (Deliens, 1975), серпентинитах Японии (Matsubara, Kato, 1993) и других местах. Данный карбонат считается редким вторичным минералом: в настоящее время, по информации вебсайта www.mindat.org (дата обращения 30.06.2023), в мире известно всего около 30 мест находок глаукосферита, причем около их трети сосредоточено в Западной Австралии.

В России глаукосферит, насколько это известно авторам, не описывался. Отметим, что в Родионовском хромитовом месторождении близ г. Верхний Уфалей (Южный Урал) в ассоциации с накау-

риитом упомянут карбонат промежуточного состава между глаукосферитом и наллайганитом, который развивается по никелистой меди (Попов и др., 2013). На основе полуколичественных электронно-микроскопических данных авторы процитированной работы отнесли этот карбонат к наллайганиту, хотя, судя по соотношениям интенсивностей линий Cu и Ni в приведенном энергодисперсионном спектре, это скорее глаукосферит. Сколь-нибудь подробного его описания и каких-либо количественных аналитических данных для этого минерала В.А. Попов с соавторами (2013) не привели, в т. ч. по причине микронного размера его обособлений.

Нами сделана находка глаукосферита на Бурхойлинском участке в северной части Войкаро-Сыньинского гипербазитового массива (Полярный Урал). Она, по всей видимости, является первой достоверной находкой этого минерала в Российской Федерации.

Краткая геологическая характеристика места находки глаукосферита

Бурхойлинский участок располагается в северной части Войкаро-Сыньинского массива, недалеко от южного контакта гипербазитов с габброидами. Он расположен в междуречье р. Малая Хараматалоу и р. Бурхойла (Ямало-Ненецкий Автономный округ, Шурышкарский р-н). Хромовые руды локализованы в небольших дунитовых телах, окруженных породами дунит-гарцбургитового комплекса с содержанием дунитовой составляющей 10–30 %, редко – более 30 % (рис. 1). Мощность дунитовых тел достигает 10–20 м. В северной части участка по гарцбургитам с невысоким содержанием дунитов (<10 %) развиты рассланцованные оливин-антигоритовые породы (так называемые «войкаритовые сланцы»), сменяющиеся к югу амфибол-оливин-антигоритовыми породами и амфиболизированными гарцбургитами.

Бурхойлинское рудопроявление хромитов локализовано в амфиболизированных гарцбургитах с сеткой дунитовых жил. Содержание амфиболизи-

Для цитирования: Ерохин Ю.В., Пеков И.В., Вахрушева Н.В., Ширияев П.Б., Япаскерт В.О., Бритвин С.Н. Глаукосферит из хромититов Войкаро-Сыньинского массива (Полярный Урал) – первая достоверная находка в России. *Минералогия*, 9(3), 5–14. DOI: 10.35597/2313-545X-2023-9-3-1

For citation: Erokhin Yu.V., Pekov I.V., Vakhrusheva N.V., Shiryayev P.B., Yapaskurt V.O., Britvin S.N. Glaukosphaerite from chromitites of the Voykar-Synya massif, Polar Urals – the first reliable find in Russia. *Mineralogy*, 9(3), 5–14. DOI: 10.35597/2313-545X-2023-9-3-1.

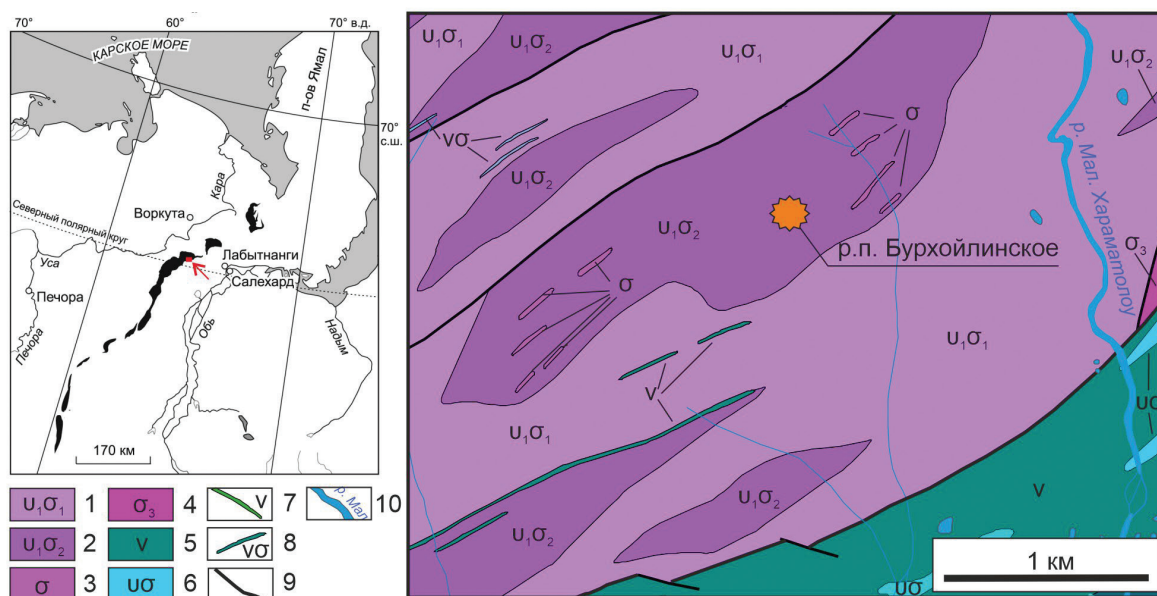


Рис. 1. Геологическая схема Бурхойлинского участка Войкаро-Сыньинского массива (Полярный Урал), по (Ивановский, Овечкин, 1999; Савельева и др., 2015).

1–3 – породы дунит-гарцбургитового комплекса: 1, 2 – количество дунитов 10–30 % (1) и 30–50 % (2), 3 – дуниты; 4 – дуниты полосчатого дунит-верлит-клинопироксенитового комплекса; 5 – габбро-амфиболиты; 6 – верлиты; 7 – жильное габбро; 8 – жильные пироксениты; 9 – тектонические нарушения; 10 – реки.

Fig. 1. Geological scheme of the Burkhoyla area of the Voykar-Synya massif (Polar Urals), after (Ivanovsky, Ovechkin, 1999; Savelyeva et al., 2015).

1–3 – rocks of the dunitite-harzburgite complex: 1, 2 – amount of dunitite of 10–30 % (1) and 30–50 % (2); 3 – dunitite; 4 – dunitite of banded dunitite-wehrlite-clinopyroxenite complex; 5 – gabbroamphibolite; 6 – wehrlite; 7 – vein gabbro; 8 – vein pyroxenite; 9 – faults; 10 – rivers.

рованного ортопироксена в гарцбургитах высокое – около 30 %. Количество дунитов в дунит-гарцбургитовом комплексе здесь составляет 30–40 %. Амфиболитизированные гарцбургиты к югу и северу сменяются метаморфическими амфибол-оливин-антигоритовыми породами, которые вместе с редкими ветвящимися прожилками клинопироксенитов развиты в южной части участка, вплоть до контакта с габброидами (Ивановский, Овечкин, 1999; Савельева и др., 2015).

Бурхойлинское рудопроявление представлено серией линзовидных хромитовых тел, образованных в сколовых зонах линейных дунитовых образований среди гарцбургитов. Всего выделяется одиннадцать рудных тел, из которых семь имеют мощность более 1 м.

Исследованные авторами хромовые руды отобраны из рудного тела № 13 (географические координаты по GPS-навигатору – N 66°39'20.0", E 64°39'16.0"), расположенного на восточном фланге рудоносной зоны Бурхойлинского рудопроявления. Форма рудного тела линзовидная, длина тела – 14 м, средняя мощность – 1.5 м. Азимут прости-

рания тела 60–65°, падение ЮЮВ. Руды густовкрапленные до сплошных (рис. 2), среднезернистые, равномернозернистые.

С поверхности хромитовые руды выветрены, и в некоторых местах в них образовались небольшие каверны, приуроченные к хлоритовому цементу, в которых встречаются пленки, мелкие кристаллы и сферолиты зеленого цвета. При инструментальном изучении их полевое определение как «малахит» не подтвердилось, поскольку они оказались сложены, в основном, глаукосферитом.

Краткая минералогическая характеристика хромититов Бурхойлинского участка

Хромитовые руды Бурхойлинского участка относятся к глиноземистому магнезиальному типу. Содержание Cr_2O_3 в рудообразующем хромшпинелиде составляет 40–42 мас. %, Al_2O_3 – 26–28 мас. % (Вахрушева, Алимов, 2014). По другим данным, диапазон содержаний Cr_2O_3 составляет 37–44 мас. %, Al_2O_3 – 22–29 мас. % (Никольская и др., 2021); Cr_2O_3 – 39–48 мас. %, Al_2O_3 – 16–26 мас. % (Перевозчи-



Рис. 2. Сплошная хромитовая руда Бурхойлинского участка.

Фото Н.В. Вахрушевой, 2005 г.

Fig. 2. Massive chromite ore of the Burkhoyla area.

Photo by N.V. Vakhrusheva, 2005.

ков и др., 2000); Cr_2O_3 – 42–45 вес. % (Граудинь, Беляевских, 1975). По данным электронно-зондовых анализов (неопубликованные данные авторов), рудный хромшпинелид относится к Fe-Al магнезиохромиту и имеет среднюю эмпирическую формулу $(\text{Mg}_{0.70}\text{Fe}^{2+}_{0.31})_{1.01}(\text{Cr}_{0.99}\text{Al}_{0.93}\text{Fe}^{3+}_{0.06}\text{Ti}_{0.01})_{1.99}\text{O}_4$. На границе с хлоритовым цементом хромшпинелид теряет глинозем и становится более хромистым, т. е. Mg-Al хромитом – $(\text{Fe}^{2+}_{0.61}\text{Mg}_{0.40})_{1.01}(\text{Cr}_{1.41}\text{Al}_{0.33}\text{Fe}^{3+}_{0.22}\text{Ti}_{0.02}\text{V}_{0.01})_{1.99}\text{O}_4$. В цементе хлорит представлен Cr-содержащим клинохлором с эмпирической формулой $(\text{Mg}_{4.67}\text{Fe}_{0.17}\text{Al}_{0.11}\text{Ni}_{0.05})_{5.00}(\text{Al}_{0.83}\text{Cr}_{0.17})_{1.00}[\text{Al}_{1.03}\text{Si}_{2.97}\text{O}_{10}](\text{OH})_8$. Здесь же среди хлорита отмечаются скопления хромсодержащего людвигита. Участками этот борат настолько обогащается хромом, что переходит по составу к своему хромовому аналогу савельеваиту, имеющему упрощенную формулу $(\text{Mg},\text{Fe}^{2+})_2(\text{Cr},\text{Fe}^{3+},\text{Al})\text{O}_2(\text{BO}_3)$ – новому минералу, открытому на этом же объекте в 2021 г. (Pekov et al., 2021). Местами по боратам развивается недоизученный вторичный водный карбонат, предположительно, никелевый аналог стихтита. В хромитовой руде отмечаются единичные зерна диопсида, паргасита и форстерита, а также редкая вкрапленность пентландита со средним составом $(\text{Fe}_{4.52}\text{Ni}_{4.39}\text{Co}_{0.09})_{9.00}\text{S}_{8.00}$ и борнита.

Методы исследования

Химический состав глаукосферита в полированных петрографических шлифах проанализирован в Институте геологии и геохимии УрО РАН (ИГГ УрО РАН, г. Екатеринбург) на электронно-зондовом микроанализаторе CAMECA SX 100 с пятью волновыми спектрометрами (аналитик В.А. Булатов) и сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JSM-6390LV фирмы Jeol с энергодисперсионной приставкой INCA Energy 450 X-Max 80 фирмы Oxford Instruments (аналитик Л.В. Леонова), а также в Лаборатории локальных методов исследования вещества Геологического факультета Московского государственного университета (г. Москва) на электронном микроскопе Jeol JSM-6480LV, оснащенный энергодисперсионным (ЭД) и волновым спектрометрами. Анализы с использованием ЭД-спектрометра выполнялись при следующих условиях: ускоряющее напряжение 20 кВ, сила тока зонда 0.7 нА, диаметр зонда 3 мкм. Анализы с использованием волнового спектрометра выполнялись при 20 кВ и 10 нА. Эталоны: диопсид (Mg), FeAsS (Fe), Cu (Cu), Co (Co), Ni (Ni). Содержания остальных элементов с атомными номерами выше, чем у кислорода, оказались ниже предела обнаружения электронно-зондовым методом.

Рентгенографическое исследование глаукосферита выполнено в ресурсном центре (РЦ) «Рентгенодифракционные методы исследования» Санкт-Петербургского государственного университета (г. Санкт-Петербург). Порошковая рентгенограмма получена на дифрактометре Rigaku R-AXIS Rapid II с цилиндрическим IP детектором (монохроматизированное $\text{CoK}\alpha$ -излучение; геометрия Дебая–Шеррера, $d = 127.4$ мм, экспозиция – 12 мин); интегрирование исходных данных с цилиндрического детектора произведено с помощью программного пакета osc2tab (Бритвин и др., 2017).

Спектры комбинационного рассеяния (КР) карбоната получены в ИГГ УрО РАН на спектрометре LabRAM HR800 Evolution с оптическим микроскопом Olympus BX-FM (аналитик Е.А. Панкрушина). Для возбуждения использовался He-Ne-лазер, длина волны 633 нм. Мощность лазера за объективом – 3.9 мВт. При анализе использовалась дифракционная решетка 1800 штрихов/мм. Диапазон съемки от 0 до 2000 см^{-1} .

Результаты исследований и их обсуждение

Глаукосферит в кавернах и трещинах хромитовой руды образует тонкие пленки, мелкие изометричные кристаллы и сферолиты размером до 0.3 мм (рис. 3). В редких случаях отмечаются его скопления до 1 мм. Цвет глаукосферита – зеленый до голубовато-зеленого. Он нарастает на все остальные минералы хромитовой руды или покрывает их пленками, т. е. является самым поздним минералом и имеет гипергенное происхождение.

В шлифах глаукосферит просвечивает и имеет светло-зеленую окраску. У сферолитов отмечается зональность (во внешней части), наблюдаемая как под оптическим микроскопом, так и при исследовании методом СЭМ в режиме отраженных электронов (рис. 4а, б). Местами сферолиты глаукосферита обрастают и как бы цементируют обломки других минералов. Кроме того, встречаются индивиды этого карбоната изометричного облика и ромбовидного сечения, которые характеризуются сложной зональностью (рис. 5а, б).

В химическом составе минерала сильно варьируют содержания Cu, Ni и Mg: так, количество NiO колеблется от 14.8 до 25.4 мас. %, CuO – в пределах 28.4–43.8 мас. %, а MgO – от 3.2 до 9.9 мас. %. В кристаллах содержание MgO нарастает от центра к краю (от 6.0 до 9.9 мас. %), а наиболее высокомагнезиальной является кайма, где

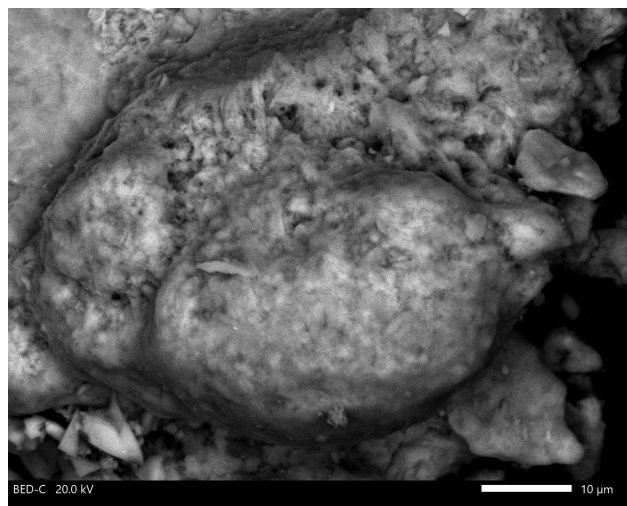


Рис. 3. Сферолиты глаукосферита в каверне хромитита. СЭМ-фото в отраженных электронах.

Fig. 3. Glaukosphaerite spherulites in cavity of chromite. BSE image.

количество MgO достигает 23.0 мас. %. По всей видимости, она сложена макгиннесситом с эмпирической формулой $(Mg_{1.07}Cu_{0.83}Ni_{0.09}Co_{0.01})_{2.00}(CO_3)(OH)_2$. Макгиннессит ранее уже описывался в России в серпентинитах Каганского массива на Южном Урале (Попов, 1993).

В сферолитах количество MgO обычно не превышает 3–5 мас. %, в редких случаях возрастая в краевой части до 8.8 мас. %. В центральной и промежуточной частях сферолитов содержание CuO

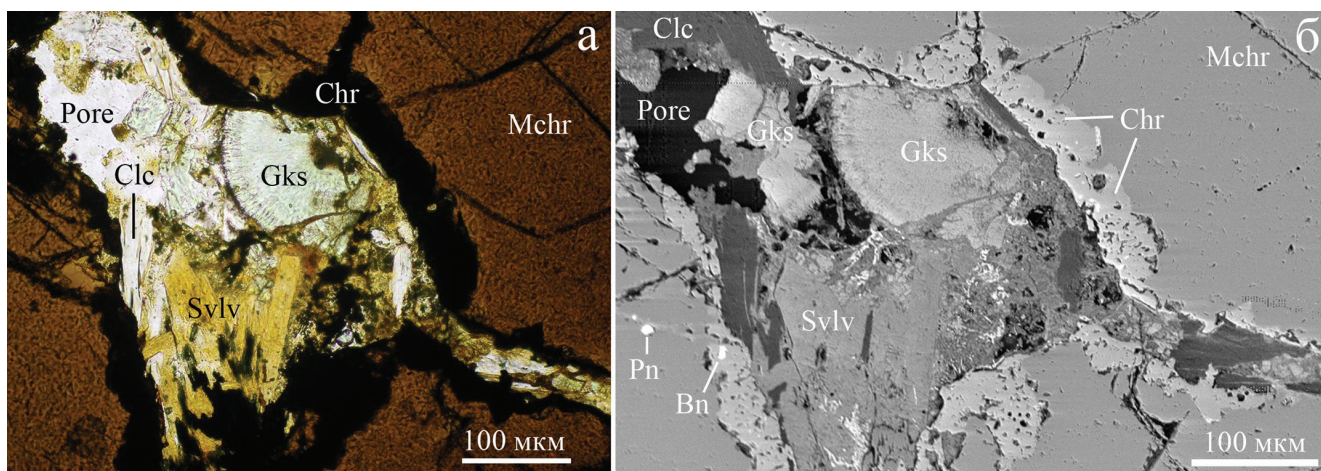


Рис. 4. Полость, инкрустированная поздними минералами, в хромитите Бурхойлинского участка: а – оптический микроскоп, без анализатора; б – СЭМ-фото в режиме отраженных электронов.

Здесь и на рис. 5, Gks – глаукосферит, Chr – хромит, Mchr – магниохромит, Svlv – савельеваит, Clc – клинохлор, Pn – пентландит, Bn – борнит, Pore – открытое пространство полости.

Fig. 4. Cavity with late minerals in chromitite of the Burkhoyla area: а – optical microscope, parallel nicols; б – BSE image.

Here and in Fig. 5, Gks – glaukosphaerite, Chr – chromite, Mchr – magnesiochromite, Svlv – savelievaite, Clc – clinocllore, Pn – pentlandite, Bn – bornite, Pore – cavity.

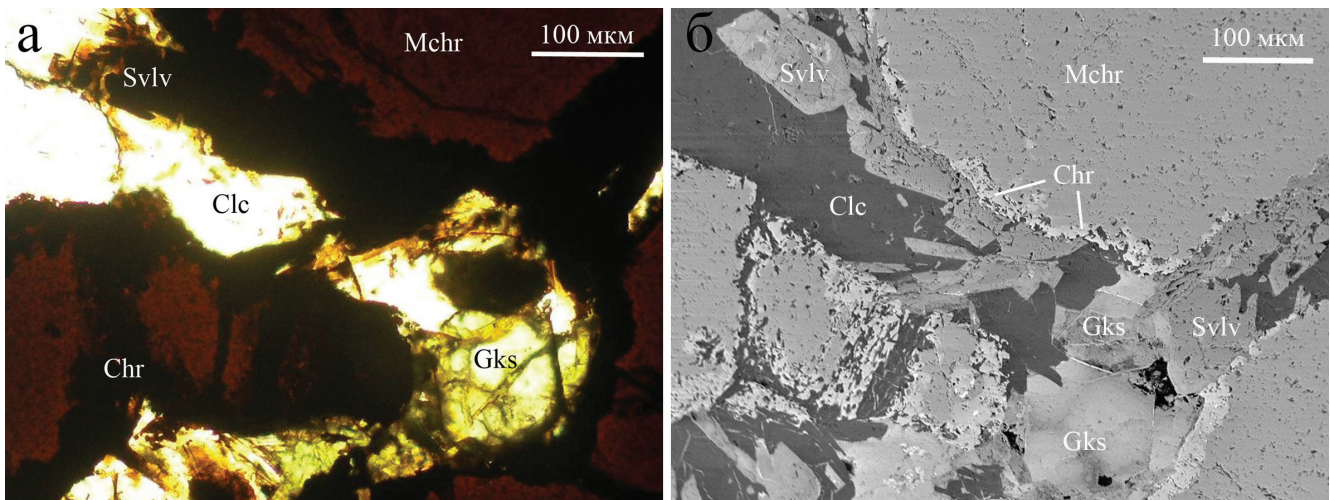


Рис. 5. Прожилок, выполненный поздними минералами, в хромитите Бурхойлинского участка: а – оптический микроскоп, без анализатора; б – СЭМ-фото в режиме отраженных электронов.

Fig. 5. Veinlet of late minerals in chromitite of the Burkhoyla area: а – optical microscope, parallel nicols; б – BSE image.

высокое – 40–43 мас. % при относительно низком количестве NiO – 15–18 мас. %. В краевой части сферолитов количество CuO падает до 31–35 мас. %, а содержание NiO возрастает до 24–26 мас. %. Несмотря на такие значительные вариации состава, все анализы вещества сферолитов укладываются в поле состава глаукосферита.

Представительный состав глаукосферита из краевой части сферолита (мас. %): 25.14 NiO, 0.44 CoO, 0.89 FeO, 34.45 CuO, 7.90 MgO, 21.65 CO₂ (расч.), 8.86 H₂O (расч.), сумма 99.33. Содержания CO₂ и H₂O вычислены по стехиометрии для формулы $Me_2(CO_3)(OH)_2$. Этот состав отвечает эмпирической формуле, рассчитанной на сумму катионов = 2 высокомагнезиального глаукосферита: $(Cu_{0.88}Ni_{0.68}Mg_{0.40}Fe_{0.03}Co_{0.01})_{2.00}(CO_3)(OH)_2$. Если опираться на структурные данные, приведенные в работе (Perchiazzi, Merlino, 2006), и на общие соображения о том, какие примесные катионы, скорее всего, войдут в сильно вытянутый за счет эффекта Яна-Теллера октаэдр $Me1$, преимущественно занятый Cu²⁺, то можно предположить следующее распределение катионов по двум позициям: $Me1(Cu_{0.88}Ni_{0.08}Fe_{0.03}Co_{0.01})Me2(Ni_{0.60}Mg_{0.40})(CO_3)(OH)_2$. Однако пока определено только можно сказать, что вся медь сконцентрирована в позиции $Me1$.

Порошковая рентгенограмма изученного минерала (табл.) отвечает расчетной порошкограмме, базирующейся на структурных данных для глаукосферита (Perchiazzi, Merlino, 2006). Рассчитанные по порошковым данным параметры моноклинной элементарной ячейки изученного образца следующие:

$a = 12.070(3)$, $b = 9.363(2)$, $c = 3.131(1)$ Å, $\beta = 98.03(2)^\circ$, $V = 350.3(3)$ Å³, что соответствует структурному типу розазита.

Исследование спектров КР минералов группы розазита и их интерпретация детально представлены в работе (Frost, 2006), данные которой послужили основой для расшифровки полученных нами спектров глаукосферита (рис. 6). В области 100–600 см⁻¹ проявлены колебания, вызванные деформациями связей катионов с гидроксильными группами. Здесь наиболее сильной линией на изученном спектре является 158 см⁻¹, что согласуется с литературными данными. В области деформационных колебаний ν_4 присутствует одна линия – 712 см⁻¹. Деформационные колебания ν_2 при 838 и 928 см⁻¹ проявлены слабо. Полоса 1086 см⁻¹, которая на самом деле состоит из трех узких полос с максимумами при 1097, 1087 и 1065 см⁻¹ (Frost, 2006), соответствует симметричным колебаниям ν_1 (CO₃)²⁻. Линии при 1450 и 1527 см⁻¹ соответствуют несимметричным колебаниям ν_3 (CO₃)²⁻. Таким образом, на полученном КР спектре проявлены моды, типичные для минералов группы розазита и для глаукосферита в частности.

Источником Ni и Cu для глаукосферита, по всей видимости, послужили сульфиды, распыленные по всей матрице хромититов, которые становятся неустойчивыми в коре выветривания. Нами в хромитовой руде Бурхойлинского участка установлены пентландит и борнит, хотя вполне возможно, что здесь присутствует и более разнообразная сульфидная минерализация.

Таблица

Рентгенограмма глаукосферита Бурхойлинского участка

Table

Powder X-ray diffraction data of glaukosphaerite from the Burkhoyla area

Изученный глаукосферит		Глаукосферит (Perchiazzi, Merlino, 2006)		
<i>I</i> , %	<i>d</i> , Å	<i>I</i> , %	<i>d</i> , Å	<i>hkl</i>
15	7.38	12	7.37	110
65	5.99	82	5.97	200
54	5.04	10	5.03	210
10	4.681	2	4.682	020
92	3.687	76	3.684	220
		26	3.663	310
–	–	3	3.104	001
14	3.017	8	3.020	130
31	2.962	1	2.985	400
		4	2.954	11–1
22	2.940	16	2.947	011
		23	2.928	–201
7	2.850	2	2.844	410
–	–	3	2.795	21–1
4	2.766	2	2.776	111
100	2.599	9	2.608	201
		2	2.593	12–1
		100	2.588	021
–	–	6	2.536	33–1
35	2.522	32	2.517	420
–	–	1	2.513	211
36	2.485	37	2.483	22–1
15	2.462	5	2.469	121
		12	2.456	330
7	2.341	6	2.341	040
17	2.319	9	2.321	40–1
		13	2.314	510
13	2.299	6	2.296	32–1
–	–	11	2.278	221
–	–	2	2.230	311
12	2.209	5	2.202	031
10	2.183	17	2.180	240
33	2.134	10	2.136	23–1
		14	2.128	520
3	2.079	1	2.062	321
11	2.013	11	2.015	401
		5	2.002	231
11	1.990	18	1.990	51–1
5	1.952	3	1.947	610
7	1.902	16	1.897	530
–	–	2	1.871	14–1
9	1.862	5	1.869	041
		13	1.850	331
–	–	2	1.842	440
4	1.834	4	1.829	24–1
5	1.788	3	1.787	250
–	–	1	1.762	66–1

Примечание. Прочерк – в изученном глаукосферите линия отсутствует.

Note. Dash – intensity is absent in the studied glaukosphaerite.

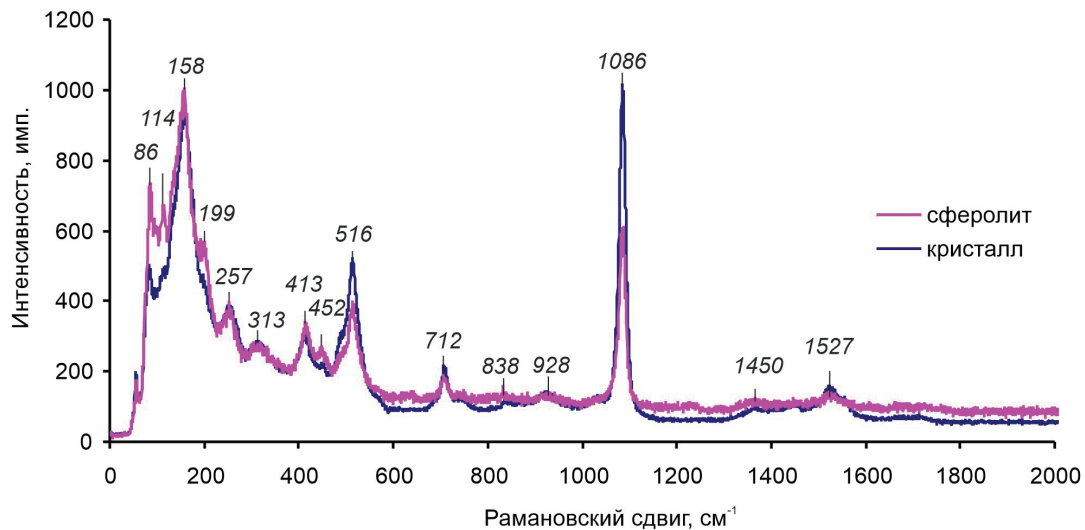


Рис. 6. Спектры КР кристаллов и сферолитов глаукосферита.

Fig. 6. Raman spectra of glaukosphaerite crystals and spherulites.

Выводы

В хромититах Бурхойлинского участка, расположенного в северной части Войкаро-Сыньинского гипербазитового массива (Полярный Урал), обнаружено два водных карбоната группы розазита-малахита – глаукосферит и макгиннесит. Они слагают пленки, мелкие кристаллы и сферолиты зеленого и голубовато-зеленого цвета в кавернах выветрелых хромититов. Находка глаукосферита является первой достоверной для России. Образование этих основных карбонатов связано с гипергенным разложением сульфидов (пентландита и борнита), рассеянных в хромититах.

Авторы благодарны рецензенту за помощь в улучшении статьи. Сотрудники ИГГ УрО РАН выполняли исследования в рамках гранта Российского научного фонда, проект № 22-17-00027, <https://rscf.ru/project/22-17-00027/>. Электронно-зондовые исследования в МГУ проводились на оборудовании, приобретенном в рамках Программы развития МГУ. Рентгеновское изучение минерала осуществлено в рамках выполнения гос. задания АААА-А19-119091190094.

Литература

Бритвин С.Н., Доливо-Добровольский Д.В., Кржижановская М.Г. (2017) Программный пакет для обработки рентгеновских порошковых данных, полученных с цилиндрического детектора дифрактометра Rigaku RAXIS Rapid II. *Записки РМО*, **146**(3), 104–107.

Вахрушева Н.В., Алимов В.Ю. (2014) О локальной изменчивости спектров редкоземельных элементов в хромитоносных ультрамафитах Полярного Урала. *Литосфера*, **14**(1), 41–57.

Граудинь А.Э., Беляевских С.Г. (1975) Результаты поисково-оценочных работ на рудопроявлениях хромитов в пределах северной части Войкаро-Сыньинского гипербазитового массива (Отчет Бурхойлинского поискового отряда по работам 1973–1975 гг.). Воркута, 110 с.

Иванов О.К., Малиновский Ю.А., Можерин Ю.В. (1984) Покровскит $Mg_2(CO_3)(OH)_2 \cdot 0.5H_2O$ – новый минерал из Златогорской расслоенной интрузии. *Записки ВМО*, **113**(1), 90–95.

Ивановский В.С., Овечкин А.М. (1999) Отчет за 1985–1999 г. по объекту: «Поисковые работы на хромиты в северной части Войкаро-Сыньинского гипербазитового массива». Полярный, 325 с.

Никольская Н.Е., Казеннова А.Д., Николаев В.И. (2021) Типоморфизм рудообразующего хромшпинелида месторождений хромовых руд. М., ВИМС, 238 с.

Перевозчиков Б.В., Булыкин Л.Д., Попов И.И., Орфаницкий В.Л., Андреев М.И., Сначев В.И., Даниленко С.А., Черкасов В.Л., Ченцов А.М., Жарикова Л.Н., Клочко А.А. (2000) Реестр хромитопоявлений в альпинотипных ультрабазитах Урала. Пермь, КамНИИКИГС, 474 с.

Попов В.А. (1993) Макгиннесит $(Mg,Cu)_2CO_3(OH)_2$ – первая находка в России. *Уральский минералогический сборник № 2*, 175–176.

Попов В.А., Колисниченко С.В., Блинов И.А. (2013) Никелистая медь и накауриит из Голубой жилы в ультрамафитах (Верхнеуфалейский район, Южный Урал). *Четырнадцатые Всероссийские научные чтения памяти ильменского минералога В.О. Полякова*. Миасс: ИМин УрО РАН, 13–24.

- Савельева Г.Н., Батанова В.Г., Кузьмин Д.В., Соболев А.В.** (2015) Состав минералов мантийных перидотитов как отражение рудообразующих процессов в мантии (на примере офиолитов Войкаро-Сыньинского и Кемпирсайского массивов). *Литология и полезные ископаемые*, **50**(1), 87–98.
- Barbaro A., Kasatkin A.V., Ardit M., Nestola F., Rotiroti N., Škoda R., Agakhanov A.A., Dalconi M.C., Castellaro F.** (2023) Perchiazziite, IMA 2023-013. *European Journal of Mineralogy*, **35**, 397–402.
- Deliens M.** (1975) La glaucosphaerite de Kasompi (Shaba meridional, Zaire). *Bulletin de Minéralogie*, **98**, 175–178.
- Deliens M., Piret P.** (1980) La kolwézite, un hydroxycarbonate de cuivre et de cobalt analogue à la glaukosphaerite et à la rosaite. *Bulletin de Minéralogie*, **103**, 179–184.
- Erd R.C., Cesbron F.P., Goff F.E., Clark J.R.** (1981) Mcguinnessite, a new carbonate from California. *Mineralogical Record*, **12**, 143–147.
- Fehér B., Szakáll S., Zajzon N., Mihály J.** (2015) Parádsasvárite, a new member of the malachite-rosasite group from Parádsasvár, Mátra Mountains, Hungary. *Mineralogy and Petrology*, **109**, 405–411.
- Frost R.L.** (2006) A Raman spectroscopic study of selected minerals of the rosasite group. *Journal of Raman Spectroscopy*, **37**(9), 910–921.
- Lovisato D.** (1908) Rosasite, nuovo minerale della miniera di Rosas (Sulcis, Sardegna). *Atti della Reale Accademia dei Lincei*, **17**, 723–728.
- Matsubara S., Kato A.** (1993) Gaspeite, glaukosphaerite, mcguinnessite and jaborite in serpentinites from Shinshiro City, Aichi Prefecture, Japan. *Journal of Mineralogy, Petrology and Economic Geology*, **88**(11), 517–524.
- Nickel E.H., Berry L.G.** (1981) The new mineral nullaginite and additional data on the related minerals rosasite and glaukosphaerite. *Canadian Mineralogist*, **19**, 315–324.
- Pekov I.V., Vakhrusheva N.V., Zubkova N.V., Yapaskurt V.O., Shelukhina Y.S., Erokhin Y.V., Bulakh M.O., Britvin S.N., Pushcharovsky D.Y.** (2021) Savelievaite, IMA 2021-051. *Mineralogical Magazine*, **85**(6), 910–915.
- Pekov I.V., Perchiazzi N., Merlino S., Kalachev V.N., Merlini M., Zadov A.E.** (2007) Chukanovite, Fe₂(CO₃)(OH)₂, a new mineral from the weathered iron meteorite Dronino. *European Journal of Mineralogy*, **19**, 891–898.
- Perchiazzi N.** (2006) Crystal structure determination and Rietveld refinement of rosasite and mcguinnessite. *Zeitschrift für Kristallographie*, **23**, 505–510.
- Perchiazzi N., Merlino S.** (2006) The malachite-rosasite group: crystal structures of glaukosphaerite and pokrovskite. *European Journal of Mineralogy*, **33**, 642.
- Perchiazzi N., Dragone R., Demitri N., Vignola P., Biagioni C.** (2018) Incorporation of Co in the rosasite-malachite carbonate group of minerals: crystal structure studies of kolwezite and synthetic cobaltoan malachites. *European Journal of Mineralogy*, **30**, 609–620.
- Pryce M.W., Just J.** (1974) Glaukosphaerite: A new nickel analogue of rosasite. *Mineralogical Magazine*, **39**(307), 737–743.
- Strunz H.** (1959) Tsumeb, seine Erze und Sekundärminerale, insbesondere der neu aufgeschlossenen zweiten Oxydationszone. *Fortschritte der Mineralogie*, **37**, 87–90.

References

Barbaro A., Kasatkin A.V., Ardit M., Nestola F., Rotiroti N., Škoda R., Agakhanov A.A., Dalconi M.C., Castellaro F. (2023) Perchiazziite, IMA 2023-013. *European Journal of Mineralogy*, **35**, 397–402.

Britvin S.N., Dolivo-Dobrovolsky D.V., Krzhizhanovskaya M.G. (2017) [Software package for processing X-ray powder data from a cylindrical detector of the Rigaku RAXIS Rapid II diffractometer]. *Zapiski Rossiyskogo mineralogicheskogo obshchestva [Proceedings of the Russian Mineralogical Society]*, **146**(3), 104–107. (in Russian)

Deliens M. (1975) La glaucosphaerite de Kasompi (Shaba meridional, Zaire). *Bulletin de Minéralogie*, **98**, 175–178. (in French with English abs.)

Deliens M., Piret P. (1980) La kolwézite, un hydroxycarbonate de cuivre et de cobalt analogue à la glaukosphaerite et à la rosaite. *Bulletin de Minéralogie*, **103**, 179–184. (in French with English abs.)

Erd R.C., Cesbron F.P., Goff F.E., Clark J.R. (1981) Mcguinnessite, a new carbonate from California. *Mineralogical Record*, **12**, 143–147.

Fehér B., Szakáll S., Zajzon N., Mihály J. (2015) Parádsasvárite, a new member of the malachite-rosasite group from Parádsasvár, Mátra Mountains, Hungary. *Mineralogy and Petrology*, **109**, 405–411.

Frost R.L. (2006) A Raman spectroscopic study of selected minerals of the rosasite group. *Journal of Raman Spectroscopy*, **37**(9), 910–921.

Graudin A.E., Belyaevskikh S.G. (1975) [Results of prospects and evaluation of chromite occurrences in the northern part of the Voykar-Synya ultramafic massif (an unpublished report of the Burkhoyla prospecting team of 1973–1975)]. Vorkuta, 110 p. (in Russian)

Ivanov O.K., Malinovskii Y.A., Mozherin Y.V. (1984) [Pokrovskite, Mg₂(CO₃)(OH)₂·0.5H₂O, a new mineral from the Zlatogorskaya layered intrusion]. *Zapiski Vsesoyuznogo mineralogicheskogo obshchestva [Proceedings of the All-Union Mineralogical Society]*, **113**(1), 90–95. (in Russian)

Ivanovsky V.S., Ovechkin A.M. (1999) [An unpublished report of 1985–1999 «Prospects for chromites in the northern part of the Voykar-Synya ultramafic massif»]. Polyarny, 325 p. (in Russian)

- Lovisato D.** (1908) Rosasite, nuovo minerale della miniera di Rosas (Sulcis, Sardegna). *Atti della Reale Accademia dei Lincei*, **17**, 723–728. (in Italian)
- Matsubara S., Kato A.** (1993) Gaspeite, glaukosphaerite, mcguinnessite and jamborite in serpentinites from Shinshiro City, Aichi Prefecture, Japan. *Journal of Mineralogy, Petrology and Economic Geology*, **88**(11), 517–524.
- Nickel E.H., Berry L.G.** (1981) The new mineral nullaginite and additional data on the related minerals rosasite and glaukosphaerite. *Canadian Mineralogist*, **19**, 315–324.
- Nikolskaya N.E., Kazennova A.D., Nikolaev V.I.** (2021) [Typomorphism of ore-forming Cr-spinel from Cr deposits]. M., VIMS, 238 p. (in Russian)
- Pekov I.V., Vakhrusheva N.V., Zubkova N.V., Yapaskurt V.O., Shelukhina Y.S., Erokhin Y.V., Bulakh M.O., Britvin S.N., Pushcharovsky D.Y.** (2021) Savelievaite, IMA 2021-051. *Mineralogical Magazine*, **85**(6), 910–915.
- Pekov I.V., Perchiazzi N., Merlino S., Kalachev V.N., Merlino M., Zadov A.E.** (2007) Chukanovite, $\text{Fe}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$, a new mineral from the weathered iron meteorite Dronino. *European Journal of Mineralogy*, **19**, 891–898.
- Perchiazzi N.** (2006) Crystal structure determination and Rietveld refinement of rosasite and mcguinnessite. *Zeitschrift für Kristallographie*, **23**, 505–510.
- Perchiazzi N., Merlino S.** (2006) The malachite-rosasite group: crystal structures of glaukosphaerite and pokrovskite. *European Journal of Mineralogy*, **33**, 642.
- Perchiazzi N., Dragone R., Demitri N., Vignola P., Biagioni C.** (2018) Incorporation of Co in the rosasite-malachite carbonate group of minerals: crystal structure studies of kolwezite and synthetic cobaltoan malachites. *European Journal of Mineralogy*, **30**, 609–620.
- Perevozchikov B.V., Bulykin L.D., Popov I.I., Orfanitsky V.L., Andreev M.I., Snachev V.I., Danilenko S.A., Cherkasov V.L., Chentsov A.M., Zharikova L.N., Klochko A.A.** (2000) [Catalogue of chromite occurrences in Alpine-type ultramafic rocks of the Urals]. Perm, KamNIKIGS, 474 p. (in Russian)
- Popov V.A.** (1993) Mcguinnessite $(\text{Mg,Cu})_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ – the first find in Russia. *Ural'skiy mineralogicheskiy sbornik № 2 [Urals Mineralogical Collection no. 2]*, 175–176. (in Russian)
- Popov V.A., Kolisnichenko S.V., Blinov I.A.** (2013) [Nickeliferous native copper and nakauriite from the Golubaya (Blue) vein in ultramafites (Verkhniy Ufaley district, South Urals)]. *Chetyrnadtsatyye Vserossiyskiye nauchnyye chteniya pamyati il'menskogo mineraloga V.O. Polyakova [Fourteenth All-Russian Scientific Meeting in Memory of the Ilmeny Mineralogist V.O. Polyakov]*. Miass: IMin UrO RAN, 13–24. (in Russian)
- Pryce M.W., Just J.** (1974) Glaukosphaerite: A new nickel analogue of rosasite. *Mineralogical Magazine*, **39**(307), 737–743.
- Savelieva G.N., Batanova V.G., Kuzmin D.V., Sobolev A.V.** (2015) Composition of minerals in mantle peridotites as proxy of ore-forming processes in the mantle: evidence from ophiolites in the Voykar-Synya and Kempirsai massifs. *Lithology and Mineral Resources*, **50**(1), 80–91.
- Strunz H.** (1959) Tsumeb, seine Erze und Sekundärmineralien, insbesondere der neu aufgeschlossenen zweiten Oxydationszone. *Fortschritte der Mineralogie*, **37**, 87–90. (in German with English abs.)
- Vakhrusheva N.V., Alimov V.Yu.** (2014) [REE local spectral variability in chromite-bearing ultramafic rocks of the Polar Urals]. *Litosfera [Lithosphere]*, **14**(1), 41–57. (in Russian)

УДК 549.623.5 (553.063)

DOI: 10.35597/2313-545X-2023-9-3-2

ТИПОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ТЕМНЫХ СЛЮД ИЗ КАЛЬЦИТ-НЕФЕЛИН-ПОЛЕВОШПАТОВЫХ ПЕГМАТИТОВ ИЛЬМЕНОГОРСКОГО ЩЕЛОЧНОГО МАССИВА (ЮЖНЫЙ УРАЛ)**С.В. Чередниченко**

*Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН,
Ильменский государственный заповедник, г. Миасс, Челябинская обл., 456317 Россия; svcheredn@mail.ru
Статья поступила в редакцию 28.06.2023 г., принята к печати 1.09.2023 г.*

CHEMICAL FEATURES OF DARK MICAS FROM CALCITE-NEPHELINE-FELDSPAR PEGMATITES OF THE ILMENOGORSKY ALKALINE BLOCK (SOUTH URALS)**S. V. Cherednichenko**

*South-Ural Federal Research Center of Mineralogy and Geoecology UB RAS, Ilmeny State Reserve, Miass,
Chelyabinsk region, 456317 Russia; svcheredn@mail.ru
Received 28.06.2023, accepted 1.09.2023*

Аннотация. Исследованы состав и строение слюд аннит-флогопитового и сидерофиллит-истонитового рядов в кальцит-нефелин-полевошпатовых пегматитах Ильменогорского миаскитового массива (Южный Урал). Состав слюды аннит-флогопитового ряда зависит от условий образования пегматита. В нефелин-полевошпатовом пегматите с породообразующим кальцитом (копь № 125) развит аннит с более высоким содержанием железа ($F_{\text{общ}}$ 0.67–0.73). В пегматите с поздним наложенным кальцитом (копь № 16) содержится менее железистый аннит ($F_{\text{общ}}$ 0.52–0.63) и флогопит ($F_{\text{общ}}$ 0.32–0.50). Для слюды аннит-флогопитового ряда отмечается прямая зависимость общей железистости от глиноземистости. Слюда сидерофиллит-истонитового ряда в кальцит-нефелин-полевошпатовых пегматитах образовалась позднее в ассоциации с минералами группы пироклора, бадделеитом, кальцитом, флюоритом, магнетитом и Nb-содержащим рутилом. В изученных образцах определена зависимость смещения полос в спектрах комбинационного рассеяния от величины общей железистости слюды. Впервые для ильмено-вишневогорского комплекса установлены железистый сидерофиллит, истонит и их бариевые разновидности.

Ключевые слова: аннит, флогопит, сидерофиллит, истонит, кальцит-нефелин-полевошпатовый пегматит, Ильменогорский миаскитовый массив.

Abstract. The composition and structure of micas of the annite–phlogopite and siderophyllite–eastonite series in calcite–nepheline–feldspar pegmatites of the Ilmenogorsky miaskite block are studied. The composition of mica of the annite–phlogopite series depends on the formation conditions of pegmatites. The nepheline–feldspar pegmatite with a rock-forming calcite (mine no. 125) contains annite with higher Fe content (F_{tot} 0.67–0.73). A pegmatite with late calcite (mine no. 16) contains less ferruginous annite (F_{tot} 0.52–0.63) and phlogopite (F_{tot} 0.32–0.50). The mica of the annite–phlogopite series exhibits a direct correlation between the Fe_{total} and Al contents. The mica of the siderophyllite–eastonite series in calcite–nepheline–feldspar pegmatites formed later in assemblage with minerals of the pyrochlore group, baddeleyite, calcite, fluorite, magnetite and Nb-bearing rutile. The Fe content of micas affects the shift of the Raman bands in the studied Samples. Ferruginous siderophyllite, eastonite and their barium varieties are identified for the first time for the Ilmenogorsky–Vishnevogorsky complex.

Keywords: annite, phlogopite, siderophyllite, eastonite, calcite–nepheline–feldspar pegmatite, Ilmenogorsky miaskite block.

Введение

Ильмено-вишневогорский щелочной комплекс является наиболее изученным геолого-минералогическим объектом и относится к карбонатит-миаскитовой формации (Левин и др., 1978). Однако в отличие от слюд гранитных пегматитов слюды щелочных пегматитов комплекса систематически не исследовались (Белогуб и др., 2016). Аннит является как породообразующим, так и аксессуарным минералом нефелиновых сиенитов и их пегматитов (Постоева, 1949; Левин, 1974; Левин и др., 1997). Слюда ассоциирует с кали-натровым полевым шпатом, нефелином и плагиоклазом. В составе аннита отмечается высокое содержание TiO_2 (3–5 мас. %) и изменение общей железистости ($F_{общ}$) в пределах 0.64–0.78 (Левин, 1974; Макагонов, Миронов, 2005). Слюда аннит-флогопитового ряда распространена в породах Центральной щелочной полосы комплекса: флогопит с железистостью 0.33–0.53 отмечается в меланократовых карбонатно-силикатных породах, аннит ($F_{общ}$ 0.58–0.65) – в брекчиевидных карбонатитах с порфириновидным флогопитом ($F_{общ}$ 0.48–0.53) среди нефелин-полевошпатовых мигматитов и полевошпатовых пород (Левин и др., 1997). Ранее было установлено, что общая глиноземистость слюды в парагенезисе с полевым шпатом и нефелином снижается при возрастании щелочности минералообразующих растворов (Перчук, 1970). Кроме этого, в процессе возрастания щелочности пород в комплексе общая железистость и титанистость слюды аннит-флогопитового ряда также возрастают (Левин, 1974; Белковская, Белковский, 2001). Более железистые и глиноземистые слюды щелочных пород и карбонатитов ильмено-вишневогорского комплекса имеют более высокую температуру образования (Недосекова и др., 2009). Особенности состава слюды нередко используют для определения условий ее формирования. Распределение алюминия по позициям в структуре минерала является одним из таких по-

казателей, где количество октаэдрического алюминия (Al^{VI}) зависит от внешних условий. В миаскитах и пегматитах в условиях высокой щелочности с повышением давления воды и снижением температуры в структуре аннита происходит уменьшение глиноземистости ($X_{Al^{VI}}$) (Левин, Кутепова, 1974).

Слюда сидерофиллит-истонитового ряда крайне редко встречается в пределах комплекса. Проявления сидерофиллита связаны с корундсодержащими высокоглиноземистыми щелочными породами (сиенитами, миаскитовыми пегматитами) (Постоева, 1949; Рассомахин и др., 2020). Истонит до настоящего времени в ильмено-вишневогорском щелочном комплексе не наблюдался (Кобяшев и др., 2000).

Целью исследования является изучение типохимических особенностей слюд в кальцит-нефелин-полевошпатовых пегматитах и установление связи их состава с образованием пегматита. Применение рамановской спектроскопии позволило определить влияние изоморфного замещения $Fe \leftrightarrow Mg$ в слюдах на спектры комбинационного рассеяния.

Геологическое положение объекта исследования и характеристика слюд

Ильменогорский миаскитовый массив входит в состав ильмено-вишневогорского карбонатит-миаскитового комплекса. Подробное геологическое строение массива и комплекса дано в работах (Левин, 1974), (Левин и др., 1997). В комплексе широко распространены пегматиты щелочного (сиенитового, миаскитового) и гранитного состава. По составу основных минералов среди миаскитовых пегматитов выделяют следующие типы: нефелин-полевошпатовые, нефелин-канкринит-полевошпатовые и кальцит-нефелин-полевошпатовые (Попов, Попова, 2006). В прошлом веке миаскитовые пегматиты комплекса разрабатывались на ильменит, Nb-содержащий рутил, циркон, пирохлор и нефелин. Кальцит-нефелин-полевошпатовые пегматиты

Для цитирования: Чердниченко С.В. Типохимические особенности темных слюд из кальцит-нефелин-полевошпатовых пегматитов Ильменогорского щелочного массива (Южный Урал). Минералогия, 9(3), 15–25. DOI: 10.35597/2313-545X-2023-9-3-2

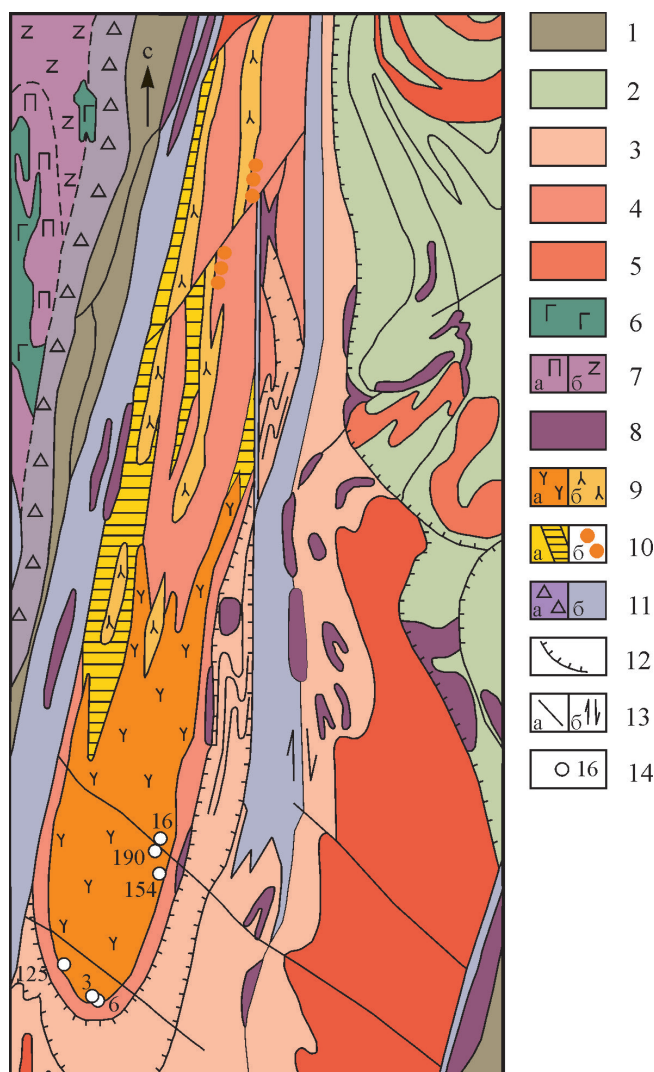
For citation: Cherednichenko S.V. Chemical features of dark micas from calcite-nepheline-feldspar pegmatites of Ilmenogorsky alkaline block (South Urals). Mineralogy, 9(3), 15–25. DOI: 10.35597/2313-545X-2023-9-3-2.

Рис. 1. Геологическая схема ильменогорского комплекса, по (Ленных, Вализер, 2006) с упрощениями.

1 – слабо метаморфизованные осадочно-вулканогенные породы (D_2-C_1); 2 – вулканогенно-осадочные метаморфизованные породы – сланцы, плагиогнейсы, амфиболиты, графитистые кварциты сайтовской серии ($PZ_1-S?$); 3 – амфиболиты, парагнейсы, графитовые кварциты ильменской серии ($RF-PZ_1$); 4 – биотитовые и гранат-биотитовые гнейсы, кварциты, мигматиты по диорито-гнейсам, амфиболитам селянкинской серии ($AR-PR_1$); 5 – граниты; 6 – габбро; 7 – пироксениты (а), метагарцбургиты и метадуниты (б); 8 – нерасчлененные метагипербазиты; 9 – нефелиновые сиениты (миаскиты и др.) (а), сиениты (б); 10 – фениты (а), карбонатиты (б); 11 – зоны серпентинитового меланжа (а), зоны бластомилонитов разных уровней метаморфизма (б); 12 – надвиги; 13 – разломы и другие тектонические контакты (а), зоны сдвигов (б); 14 – точки расположения кальцит-нефелин-полевошпатовых жил, рядом номер копи.

Fig. 1. Schematic geological map of the Ilmenogorsky complex, simplified after (Lennykh, Valizer, 2006).

1 – Middle Devonian–Lower Carboniferous weakly metamorphosed sedimentary-volcanic rocks; 2 – Lower Paleozoic–Silurian (?) metamorphosed volcanosedimentary rocks – schist, plagiogneiss, amphibolite and graphite quartzite of the Saitovo Group; 3 – Riphean–Lower Paleozoic (?) amphibolite, paragneiss and graphite quartzite of the Ilmeny Group; 4 – Archean to Lower Proterozoic biotite and garnet-biotite gneiss, quartzite and migmatite after diorite gneiss and amphibolite of the Selyankino Group; 5 – granite; 6 – gabbro; 7 – pyroxenite (a), metaharzburgite and metadunite (b); 8 – unspecified metaultramafic rocks; 9 – nepheline syenite (miaskite, etc.) (a), syenite (b); 10 – fenite (a), carbonatite (b); 11 – zones of serpentinite mélangé (a), zones of blastomylonites of different degree of metamorphism (b); 12 – thrusts; 13 – faults and other tectonic contacts (a), shear zones (b); 14 – location of calcite-nepheline-feldspar veins with mine numbers.



незначительно распространены внутри Ильменогорского массива и, в основном, приурочены к его южному (копи №№ 3, 6, 125) и восточному (копи №№ 16, 190, 154) эндоконтактам (рис. 1).

Исследованные кальцит-нефелин-полевошпатовые пегматиты находятся в юго-западной ($55^{\circ}01'56.5''$ с.ш., $60^{\circ}08'14.9''$ в.д., копь № 125) и восточной ($55^{\circ}04'13.0''$ с.ш., $60^{\circ}11'45.4''$ в.д., копь № 16) частях Ильменогорского массива. Вмещающие породы представлены биотитовыми миаскитами и гастингсит-аннитовыми сиенитами. Пегматитовые жилы отличаются по своему залеганию и строению. На юго-западе Ильменогорского массива пегматитовая жила копи № 125 залегает согласно с вмещающими породами, простираение

жилы $310-320^{\circ}$, падение юго-западное под углом 60° . Мощность жилы 1.3 м. Биотитовый миаскит на контакте с жилой метасоматически изменен с образованием лейкократовой полевошпатовой породы. Для пегматитовой жилы характерно асимметричное зональное строение: со стороны висячего бока расположен мономинеральный нефелиновый пегматит с ильменитом, со стороны лежащего – мелкозернистый микроклин, к центру жилы сменяющийся порфировидным кальцит-полевошпатовым агрегатом с незначительным количеством нефелина (2–3 %). Пегматит относится к жиле выполнения, в которой количество кальцита увеличивается постепенно от края к центру жилы, и в центральной части образовалась мономинеральная кальцитовая

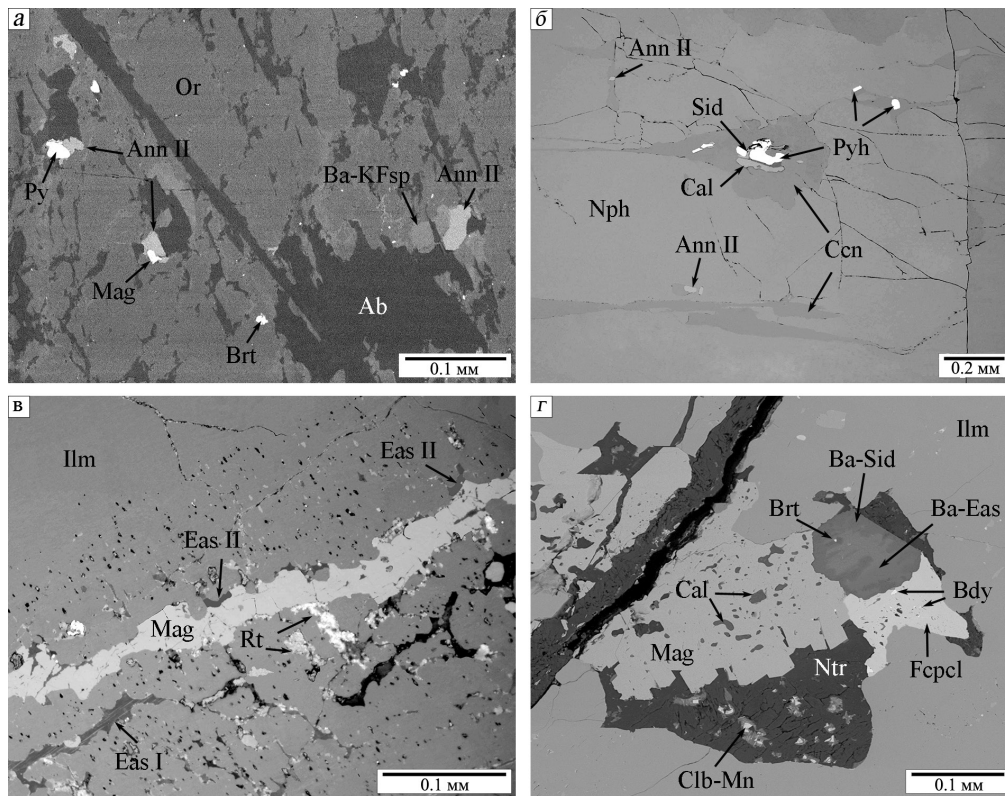


Рис. 2. Поздние минеральные ассоциации в кальцит-нефелин-полевошпатовых пегматитах: а – замещение кристалла ортоклаза (Or) альбитом (Ab), барийсодержащим калиевым полевым шпатом (Ba-KFsp), аннитом II (Ann II), пиритом (Py), магнетитом (Mag) и баритом (Brt); б – аннит II и сросток сидерофиллита (Sid), кальцита (Cal), флюорита, пирротина (Pyh) в канкринитовой жилке (Ccn) нефелинового пегматита (Nph); в – истонит I и II (Eas) в ассоциации с магнетитом и рутилом (Rt) в ильменитовом агрегате (Ilm); г – Ва-содержащий истонит (Ba-Eas), Ва-содержащий сидерофиллит (Ba-Sid), фторкальциопирохлор (Fcpcl), бадделейт (Bdy), магнетит, натролит (Ntr) и колумбит-(Mn) (Clb-Mn) в полости Mn-содержащего ильменитового желвака.

Фото а, б, г – копья № 125; а, г – фото в обратно-рассеянных электронах; б – отраженный свет без анализатора; в – копья № 16, отраженный свет с анализатором.

Fig. 2. Late mineral assemblages in calcite-nepheline-feldspar pegmatites: a – replacement of orthoclase crystal (Or) by albite (Ab), Ba-bearing potassium feldspar (Ba-KFsp), annite II (Ann II), pyrite (Py), magnetite (Mag) and barite (Brt); б – annite II and intergrowth of siderophyllite (Sid), calcite (Cal), fluorite and pyrrhotite (Pyh) in a cancrinite vein (Ccn) of nepheline pegmatite (Nph); в – eastonite I and II (Eas) in assemblage with magnetite and rutile (Rt) in ilmenite aggregate (Ilm); г – Ba-bearing eastonite (Ba-Eas), Ba-bearing siderophyllite (Ba-Sid), fluorcalcio-pyroxene (Fcpcl), baddeleyite (Bdy), magnetite, natrolite (Ntr) and columbite-(Mn) (Clb-Mn) in cavity of Mn-bearing ilmenite nodule.

Photos a, б, г – mine no. 125; а, г – BSE image; б – reflected light, || nicols; в – mine no. 16, reflected light, + nicols.

зона. На границе пегматита с вмещающей породой в лежачем боку наблюдаются трещины растворения с друзовыми кристаллами ортоклаз-криптопертита, ильменита, темной слюды и кальцита.

Аннит является второстепенным минералом, расположен равномерно в пространстве пегматитовой жилы копи № 125 и концентрируется на периферии ильменитовых рудных агрегатов и в краевой части кальцитовой зоны. Слюда образует средние и крупные пластинки от серо-коричневого до желто-коричневого цвета, ассоциирует с ортоклазом, нефелином, кальцитом и ильменитом. В

кальцит-нефелин-полевошпатовом пегматите развиты вторичные минералы: альбит, канкринит, содалит, аннит второй генерации, пирит, стрональсит, мусковит, цеолиты и гидроксиды алюминия (бемит, гиббсит) (Чередниченко, 2020). Поздний аннит серо-темно-зеленого цвета встречается в ассоциации с альбитом, канкринитом, содалитом, пиритом и магнетитом (рис. 2а, б). Слюда сидерофиллит-истонитового ряда наблюдается в краевых частях пегматитовой жилы и связана с поздним гидротермальным процессом. Сидерофиллит коричневого и красно-коричневого цвета с размером пластинок до

0.1 мм встречен по трещинам в нефелиновом пегматите висячего бока жилы в парагенезисе с флюорит-кальцитовыми образованиями (рис. 2б) (Чередниченко, 2020). Барийсодержащие сидерофиллит и истонит отмечаются по трещинам и в полостях Mn-содержащих ильменитовых агрегатов (MnO 6–8 мас. %) в парагенезисе с бадделейтом, минералами группы пироклора и магнетитом. Мелкие пластинки Ва-содержащего истонита размером 0.1 мм с периферии частично замещены Ва-содержащим сидерофиллитом и баритом (рис. 2г).

В восточной части Ильменогорского массива пегматитовые жилы копи № 16 залегают субмеридионально согласно с вмещающими породами и расположены кулисообразно. Форма их линзовидная, мощность 1–2 м. Исследована одна из жил с падением на восток под углом 60–65°. Жила сложена недифференцированным нефелин-полевошпатовым пегматитом и слоем слюды мощностью 0.05 м в восточном зальбанде. Кальцит неравномернозернистый залегают в центральной части жилы в виде линз мощностью до 0.6 м и имеет резкие границы с пегматитом. Слюда аннит-флогопитового ряда является второстепенным минералом, равномерно распределена в нефелин-полевошпатовой породе и в кальцитовых линзах. Цвет слюды в тонких пластинках варьирует от зелено- и серо-коричневого в анните до светло-желто-коричневого во флогопите. В сростании с ильменитовыми агрегатами слюда аннит-флогопитового состава нередко выветрена, имеет более светлую окраску. Мелкие выделения истонита по трещинам в ильменитовом агрегате (MnO 3–4 мас. %) в ассоциации с магнетитом, Nb-содержащем рутилом (Nb₂O₅ 2.6–17.5 мас. %) и фторнатропироклором отмечены в эндоконтакте пегматитовой жилы (рис. 2в).

Материалы и методы исследования

Для исследования отобраны штучные пробы из разных зон пегматитовых жил №№ 16 и 125. Аналитические исследования проведены в Институте минералогии Южно-Уральского федерального научного центра минералогии и геоэкологии УрО РАН (г. Миасс). Химический состав минералов изучен на сканирующих электронных микроскопах (СЭМ) РЭММА-202М, оснащенный энергодисперсионным спектрометром (ЭДС) LZ-5 Link и Si-Li-детектором (аналитик В.А. Котляров) при ускоряющем напряжении 20 кВ, токе зонда 0.3 нА и диаметре зонда 2–3 мкм, и Tescan Vega3 SBU с

ЭДС Oxford Instruments X-act (аналитик И.А. Блинов). Для количественного анализа использованы эталоны MINM-25-53 фирм «ASTIMEX Scientific Limited» (стандарт № 01–044) и «Microanalysis Consultants Ltd.» (стандарт № 1362). Выполнено около ста анализов слюд, которые пересчитаны на сумму положительных зарядов, равную 22 в кристаллохимической формуле минерала. Коэффициенты общей железистости ($F_{\text{общ}}$) и глиноземистости (X_{Al}) слюд рассчитаны по формулам: $F_{\text{общ}} = (\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+})/(\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+} + \text{Mg})$, $X_{\text{Al}} = \text{Al}/(\text{Al} + \text{Si} + \text{Fe} + \text{Mg} + \text{Mn} + \text{Ti})$.

Часть минералов, проанализированных на СЭМ, исследованы в тех же точках методом спектроскопии комбинационного рассеяния (КР). Спектры КР минералов регистрировались на рамановском спектрометре Horiba Jobin Yvon HR 320, оборудованном стандартным He-Ne лазером ($P_{\text{max}} = 20\text{ мВт}$, $\lambda = 632.8\text{ нм}$, красный цвет). Спектры снимались в диапазоне 100–2000 см⁻¹ и были получены в результате сложения 10 промежуточных спектров со временем накопления 20 секунд. Проводились процедуры вычитания фона и сглаживания (аналитик С.М. Лебедева).

Типохимические особенности темных слюд

Аннит определен в кальцит-нефелин-полевошпатовой пегматитовой жиле копи № 125. Установлены его две генерации: ранняя (I) и поздняя (II). Химический состав аннита I относительно постоянен, характеризуется низкой степенью железистости и глиноземистостью ($F_{\text{общ}}$ 0.67–0.73, Al^{VI} до 0.11 к.а.ф.), высоким содержанием TiO₂ 3.8–5.6 мас. % (табл. 1, ан. 1). Более магниезальный аннит сростается с ильменитом ($F_{\text{общ}}$ 0.58–0.63, TiO₂ 3.77–4.70 мас. %). В анните I увеличивается железистость и глиноземистость от нефелин-полевошпатовой зоны к кальцитовой ($F_{\text{общ}}$ 0.67–0.70 → 0.70–0.73, X_{Al} 0.20 → 0.21). Аннит II, развитый в местах замещения калиевого полевого шпата и нефелина (рис. 2а, б), имеет большую железистость ($F_{\text{общ}}$ 0.97–1.00) и глиноземистость (ортоклаз – X_{Al} 0.22, Al^{VI} 0.08–0.14 к.а.ф., нефелин – X_{Al} 0.28, Al^{VI} 0.37–0.40 к.а.ф.) и меньшее содержание TiO₂ (до 1.5 мас. %) (табл. 1, ан. 2, 3). Кроме этого, аннит II в нефелине содержит MnO (1.13–1.62 мас. %) и замещается мусковитом, при этом в составе слюды увеличивается количество Al^{VI} до 0.65 к.а.ф и уменьшается – $F_{\text{общ}}$ (до 0.77–0.83) и TiO₂ (до 0.01–0.17 мас. %).

Таблица 1

Химический состав слюд аннит-флогопитового ряда из кальцит-нефелин-полевошпатовых пегматитов

Table 1

Chemical composition of micas of the annite-phlogopite series from calcite-nepheline-feldspar pegmatites

Минерал	Аннит I	Аннит II		Аннит	Флогопит	
Компонент	1	2	3	4	5	6
SiO ₂	33.17	33.04	32.57	35.16	37.18	37.75
TiO ₂	4.60	0.74	0.58	4.70	3.90	2.10
Al ₂ O ₃	15.18	17.55	21.34	14.69	14.23	14.21
FeO _{общ}	26.73	34.94	30.08	22.74	18.59	17.40
MnO	0.65	0.05	1.61	0.57	0.06	0.08
MgO	6.46	0.26	0.28	8.69	13.00	15.75
Na ₂ O	–	–	–	0.23	–	0.24
K ₂ O	9.02	9.06	9.34	9.22	8.45	7.49
F				0.20	–	
H ₂ O _{расч.}	3.77	3.64	3.72	3.69	3.98	4.02
Сумма	99.57	99.28	99.52	99.89	99.77	99.85
Формульные коэффициенты (число зарядов = 22)						
Si ⁴⁺	2.64	2.72	2.62	2.73	2.80	2.81
Al ^{IV}	1.36	1.28	1.38	1.27	1.20	1.19
Сумма	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
Al ^{VI}	0.06	0.42	0.65	0.07	0.06	0.06
Ti ⁴⁺	0.28	0.05	0.04	0.27	0.22	0.12
Fe ²⁺	1.78	2.40	2.03	1.47	1.17	1.08
Mn ²⁺	0.04	0.00	0.11	0.04	0.00	0.01
Mg ²⁺	0.77	0.03	0.03	1.00	1.46	1.75
Сумма	2.93	2.90	2.86	2.85	2.91	3.02
Na ⁺	–	–	–	0.03	–	0.03
K ⁺	0.91	0.95	0.96	0.91	0.81	0.71
F				0.09	–	
F _{общ}	0.70	0.99	0.98	0.59	0.45	0.38
X _{Al}	0.203	0.246	0.296	0.196	0.186	0.178
n	59	1	1	11	4	6

Примечание. 1–3 – аннит из копи № 125: 2 – в парагенезисе с альбитом (проба 125–2b, 24291f); 3 – в парагенезисе с канкринитом (проба 125–5a, 24264k); 4 – аннит из копи № 16; 5, 6 – флогопит из кальцитовой зоны, копь № 16: 5 – в т. ч. CaO 0.38 мас. %, Ca²⁺ 0.03 к.а.ф. (проба 16–60); 6 – в т. ч. CaO 0.81 мас. %, Ca²⁺ 0.06 к.а.ф. (проба 16–57). Здесь и далее, n – количество анализов; прочерк – не обнаружено.

Note. 1–3 – annite from mine № 125: 2 – annite in assemblage with albite (sample 125–2b, 24291f); 3 – annite in assemblage with cancrinite (sample 125–5a, 24264k); 4 – annite from mine № 16; 5, 6 – phlogopite from calcite zone, mine № 16: 5, 6 – analyses include 0.38 wt. % CaO, Ca²⁺ 0.03 f.u. (sample 16–60) and 0.81 wt. % CaO, Ca²⁺ 0.06 f.u. (sample 16–57) (6). Hereinafter, n – the number of analyses; dash – not detected.

Слюда аннит-флогопитового состава определена в пегматитовой жиле копи № 16 и во вмещающем сиените. В составе аннита отмечаются низкие содержания FeO (21.37–24.77 мас. %) и высокие – MgO (8.05–9.13 мас. %), железистость составляет 0.57–0.63, содержание TiO₂ – 3.68–4.80 мас. % при максимальном значении 6.00 мас. % (табл. 1, ан. 4). Значение Al^{VI} в анните изменяется до 0.11 к.а.ф., тогда как в выветрелых разностях оно варьирует от 0.12 до 0.23 к.а.ф. Аннит (F_{общ} 0.60–0.69) из вмещающего сиенита содержит низкие концентрации TiO₂ (1.96–2.84 мас. %). Более магниезильный ан-

нит (F_{общ} 0.52–0.57, TiO₂ 2.56–3.07 мас. %) ассоциирует с ильменитом, располагаясь на периферии рудного агрегата. В составе слюды увеличивается содержание MgO к краям пластинок и пегматитовой жилы. В результате в сростании с ильменитом на краю пегматита образуется флогопит с железистостью 0.32–0.45, который встречается и по трещинам в ильмените. Флогопит-ильменитовые образования отличаются высоким содержанием Al в октаэдрической позиции слюды: Al^{VI} 0.15–0.42 к.а.ф.

Флогопит (TiO₂ 3.21–4.25 мас. %, X_{Al} 0.18–0.19) установлен в кальцитовой зоне пегматитовой жилы

Таблица 2

Химический состав слюд сидерофиллит-истонитового ряда из кальцит-нефелин-полевошпатовых пегматитов

Table 2

Chemical composition of micas of the siderophyllite-eastonite series from calcite-nepheline-feldspar pegmatites

Минерал Компонент	Сидерофиллит		Истонит		
	1	2	3	4	5
SiO ₂	29.37	28.39	32.16	32.73	30.21
TiO ₂	3.69	0.94	2.78	0.65	3.75
Al ₂ O ₃	15.89	26.89	20.99	24.49	20.24
FeO _{общ}	34.54	21.95	14.69	16.75	17.09
MnO	1.60	0.90	0.20	0.20	0.67
MgO	1.34	6.52	15.32	11.00	9.79
BaO	–	1.31	–	–	6.25
K ₂ O	8.95	9.27	9.48	9.65	7.08
F	–	–	–	0.18	–
H ₂ O _{расч.}	3.55	3.84	4.00	3.91	3.76
Сумма	98.93	99.99	99.62	99.53	98.84
Формульные коэффициенты (число зарядов = 22)					
Si ⁴⁺	2.48	2.21	2.41	2.46	2.40
Al ^{IV}	1.52	1.79	1.59	1.54	1.60
Сумма	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
Al ^{VI}	0.06	0.69	0.26	0.62	0.30
Ti ⁴⁺	0.23	0.05	0.16	0.04	0.22
Fe ²⁺	2.44	1.43	0.92	1.05	1.14
Mn ²⁺	0.11	0.06	0.01	0.01	0.05
Mg ²⁺	0.17	0.76	1.71	1.23	1.16
Сумма	3.01	2.99	3.06	2.95	2.87
Ba ²⁺	–	0.04	–	–	0.19
K ⁺	0.96	0.92	0.91	0.92	0.72
Сумма	0.96	0.96	0.91	0.92	0.91
F	–	–	–	0.04	–
F _{общ}	0.94	0.65	0.35	0.46	0.49
X _{Al}	0.246	0.355	0.262	0.312	0.276
n	3	4	1	2	1

Примечание. 1 – железистый сидерофиллит (проба 125–5а); 2 – Ba-содержащий сидерофиллит (125–5, 125–21); 3 – истонит I (16–63, 28115j); 4 – истонит II (16–63); 5 – Ba-содержащий истонит (125–21, 28117b). Прочерк – не определено.

Note. 1 – ferruginous siderophyllite (sample 125–5а); 2 – Ba-bearing siderophyllite (samples 125–5, 125–21); 3 – eastonite I (sample 16–63, 28115j); 4 – eastonite II (sample 16–63); 5 – Ba-bearing eastonite (sample 125–21, 28117b). Dash – not determined.

№ 16. В его составе количество железа уменьшается к центру зоны ($F_{\text{общ}}$ 0.50–0.52 → 0.45–0.48, табл. 1, ан. 5). На выклинивании кальцитовых линз флогопит имеет минимальное содержания $F_{\text{общ}}$ (0.34–0.41) и TiO₂ (1.75–2.55 мас. %) (табл. 1, ан. 6).

Сидерофиллит в нефелиновой зоне пегматита копи № 125 отличается низкими содержаниями SiO₂ (29.00–30.21 мас. %) и Al₂O₃ (13.81–17.91 мас. %, Al^{VI} 0.04–0.24 к.а.ф.), высокими – FeO (32.94–35.70 мас. %, Fe³⁺ 0.59–0.72 к.а.ф., $F_{\text{общ}}$ 0.93–0.94) и TiO₂ (2.77–4.52 мас. %) (табл. 2, ан. 1). Данные характеристики состава позволяют отнести изученный

минерал к железистому сидерофиллиту (Fe³⁺ > 0.5 к.а.ф.).

Истонит – поздний минерал в ильмените пегматитовой жилы копи № 16. Определены его две генерации (рис. 2в). Истонит I (табл. 2, ан. 3) образовался при замещении флогопита магнетитом, когда из состава флогопита был частично вынесен Si и произошел привнос Fe с Ti. Истонит II (табл. 2, ан. 4) развился в ильмените после магнетита в ассоциации с Nb-содержащим рутилом. Обе разновидности истонита содержат высокую концентрацию FeO (15–17 мас. %, $F_{\text{общ}}$ 0.35–0.48).

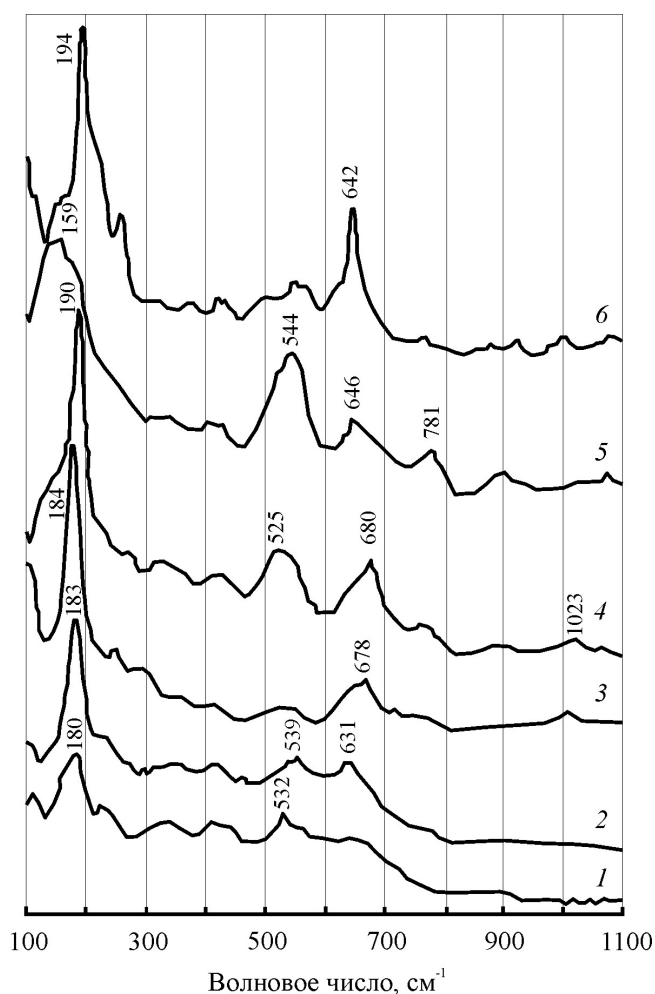


Рис. 3. КР спектры слюды из кальцит-нефелин-полевошпатовых пегматитов.

1 – железистый сидерофиллит; 2 – аннит II ($F_{\text{общ}}$ 0.98); 3 – аннит I ($F_{\text{общ}}$ 0.72); 4 – флогопит ($F_{\text{общ}}$ 0.34); 5 – Ва-содержащий истонит; 6 – Ва-содержащий сидерофиллит.

Fig. 3. Raman spectra of micas from calcite-nepheline-feldspar pegmatites.

1 – ferruginous siderophyllite; 2 – annite II (F_{tot} 0.98); 3 – annite I (F_{tot} 0.72); 4 – phlogopite (F_{tot} 0.34); 5 – Ba-bearing eastonite; 6 – Ba-bearing siderophyllite.

Бариевые разновидности слюды сидерофиллит-истонитового ряда встречены в ильменитовых агрегатах нефелиновой зоны пегматита копи № 125. Барийсодержащий сидерофиллит (BaO 1–2 мас. %, табл. 2, ан. 2) – наиболее глиноземистый (Al_2O_3 24.91–28.09 мас. %, Al^{VI} 0.65–0.71 к.а.ф.) и магнизальный (FeO 19.60–23.72 мас. %, $F_{\text{общ}}$ 0.58–0.71) по сравнению с железистым сидерофиллитом. Барийсодержащий истонит (BaO 6.25–7.77 мас. %, табл. 2, ан. 5, рис. 2г) по периферии частично замещен Ва-содержащим сидерофиллитом.

Особенности состава слюды сидерофиллита-истонитового ряда связаны с проявлением в ней гетеровалентного изоморфизма в октаэдрической координации: $\text{Ti}^{4+} + 2\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow 2\text{Al}^{3+} + \text{Mg}^{2+}$.

Спектроскопия комбинационного рассеяния

КР спектры изученных темных слюд характеризуются широкими полосами разной интенсивности в области 500–700 cm^{-1} , обусловленными деформационными колебаниями Si–O–Si, включая мостиковый кислород (рис. 3). Сильная полоса в диапазоне 100–200 cm^{-1} характеризуется трансляционными колебаниями решетки. В КР спектрах отмечается смещение полос влево с увеличением количества железа в составе флогопита, аннита и сидерофиллита. У слюд из жилы № 16 волновые числа характерных полос уменьшаются от флогопита ($F_{\text{общ}}$ 0.34–0.35, рис. 3, спектр 4) к анниту ($F_{\text{общ}}$ 0.60): 192–190 → 186 cm^{-1} , 680–676 → 674 cm^{-1} и 1023–1021 → 1019 cm^{-1} . У аннита I из жилы № 125 с увеличением железистости от 0.72 до 0.73 полосы в спектре также сдвинуты влево 184 → 183 cm^{-1} , 678 → 670 cm^{-1} (рис. 3, спектр 3). Высокожелезистый аннит II ($F_{\text{общ}}$ 0.97–0.98) имеет сильную полосу 177–184 cm^{-1} и широкие слабые полосы в областях 531–539 cm^{-1} , 631–636 cm^{-1} (рис. 3, спектр 2). В КР спектрах аннита II с высоким содержанием железа (FeO 34.94–41.08 мас. %; $F_{\text{общ}}$ 0.99) проявлена широкая полоса 531 cm^{-1} и решеточные колебания в области 120 cm^{-1} .

Сильная полоса в КР спектре железистого сидерофиллита ($F_{\text{общ}}$ 0.93) 180 cm^{-1} смещена в сторону более низких волновых чисел по сравнению с Ва-содержащим минералом ($F_{\text{общ}}$ 0.71), 194–195 cm^{-1} (рис. 3, спектры 1, 6). Кроме этого, у железистого сидерофиллита проявилась слабая полоса в области 532 cm^{-1} , у Ва-содержащего минерала – средняя полоса в области 642–644 cm^{-1} . В КР спектре Ва-содержащего истонита ($F_{\text{общ}}$ 0.49) выражены средней интенсивности две широкие полосы 159 cm^{-1} и 544 cm^{-1} и слабой интенсивности – полосы 646 cm^{-1} и 781 cm^{-1} (рис. 3, спектр 5).

Таким образом, применение рамановской спектроскопии подтвердило зависимость смещения полос в КР спектрах темных слюд от величины общей железистости, установленную ранее (Wang et al., 2015).

Обсуждение результатов

Исследование кальцит-нефелин-полевошпатовых пегматитов Ильменогорского миаскитового массива выявило различный состав темных слюд: аннит с более высоким содержанием железа развит в жиле № 125 ($F_{\text{общ}}$ 0.67–0.73), менее железистый аннит ($F_{\text{общ}}$ 0.52–0.63) и флогопит ($F_{\text{общ}}$ 0.32–0.50) – в жиле № 16. Предполагается, что состав слюды зависит от условий образования кальцит-нефелин-полевошпатового пегматита. В пегматитовой жиле № 125 породообразующий кальцит завершает процесс формирования пегматита, образуя кальцитовую зону в центральной части, здесь аннит имеет максимальную железистость и глиноземистость ($F_{\text{общ}}$ 0.70–0.73, X_{Al} 0.21). В копи № 16 линзы кальцита имеют резкие переходы с пегматитовой породой, что свидетельствует о наложенном характере кальцитообразования. В составе аннита из нефелин-полевошпатовой породы отмечаются вариации

содержания железа ($F_{\text{общ}}$ 0.52–0.63) и образование флогопита в кальцитовых линзах. Учитывая, что железистость слюды зависит от температуры образования и щелочности раствора (Левин, 1974; Недосекова и др., 2009), можно предположить, что в пегматитовой жиле копи № 16 щелочность среды минералообразования и температура изменялись во времени и были ниже, чем в копи № 125.

На графике зависимости глиноземистости от общей железистости в исследуемых слюдах (рис. 4) фигуративные точки отчетливо разделяются на три области: I – первичная слюда аннит-флогопитового ряда, II – поздняя слюда аннит-сидерофиллитового ряда и III – поздняя слюда сидерофиллит-истонитового ряда. В ряду аннит-флогопит с уменьшением железистости общая глиноземистость (X_{Al} 0.20 → 0.18–0.19) и Al^{IV} уменьшается, а в ряду сидерофиллит-истонит, наоборот, с уменьшением железистости глиноземистость повышается. Слюды, образовавшиеся при поздних процессах, характеризуются

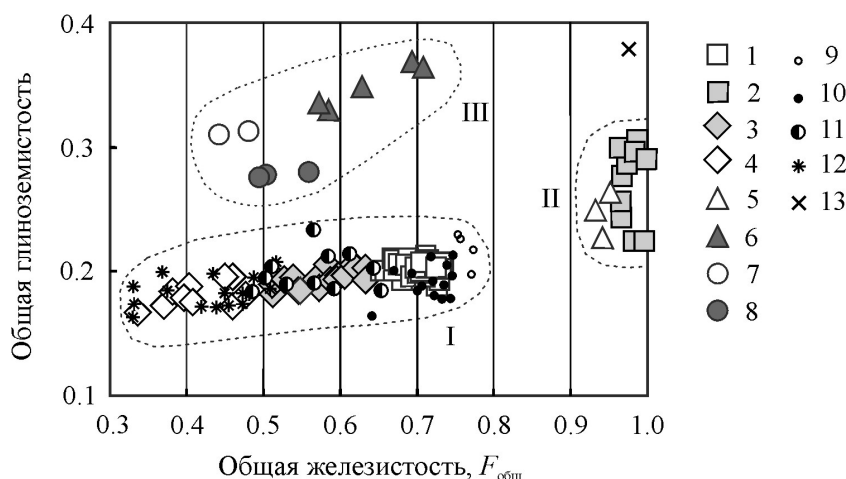


Рис. 4. Зависимость общей глиноземистости от общей железистости в темных слюдах.

1, 2 – слюды из копи № 125: 1 – аннит I, 2 – аннит II; 3, 4 – слюды из копи № 16: 3 – аннит, 4 – флогопит; 5 – сидерофиллит; 6 – Ba-содержащий сидерофиллит; 7 – истонит; 8 – Ba-содержащий истонит; 9 – аннит из карбонатита Вишневогорского миаскитового массива, рудная зона № 147; 10 – аннит из сиенитов, миаскитов и миаскитовых пегматитов ильмено-вишневогорского карбонатит-миаскитового комплекса (Левин, 1974; Левин, Кутепова, 1974); 11 – слюда аннит-флогопитового ряда из карбонатитов I стадии Центральной щелочной полосы комплекса; 12 – флогопит из меланократовых карбонатно-силикатных пород Центральной щелочной полосы комплекса; 13 – сидерофиллит из корундового миаскитового пегматита (Рассомахин и др., 2020); I, II, III области, объяснение см. в тексте; 9, 11, 12 – материалы В.Я. Левина и др. (1997).

Fig. 4. Correlation between total Al# and Fe# content in dark micas.

1, 2 – micas from mine no. 125: 1 – annite I, 2 – annite II; 3, 4 – micas from mine no. 16: 3 – annite, 4 – phlogopite; 5 – siderophyllite; 6 – Ba-bearing siderophyllite; 7 – eastonite; 8 – Ba-bearing eastonite; 9 – annite from carbonatite of the Vishnegogorsky miaskite block, ore zone no. 147; 10 – annite from syenite, miaskite and miaskitic pegmatite of the Ilmeny-Vishnevogorsky carbonatite-miaskite complex (Levin, 1974; Levin, Kutepova, 1974); 11 – annite-phlogopite mica from carbonatite I of the Central alkaline band of the complex; 12 – phlogopite from melanocratic carbonate-silicate rocks of the Central alkaline band of the complex; 13 – siderophyllite from corundum miaskitic pegmatite (Rassomakhin et al., 2020); I, II, III areas, see text for explanation; 9, 11, 12 – materials of (Levin et al., 1997).

наибольшей железистостью – железистый сидерофиллит ($F_{\text{общ}}$ 0.93–0.94), аннит II ($F_{\text{общ}}$ 0.97–1.00), и глиноземистостью – истонит (Al^{IV} 1.54–1.60, Al^{VI} 0.61–0.63 к.а.ф.), барийсодержащий сидерофиллит (Al^{IV} 1.65–1.92, Al^{VI} 0.66–0.71 к.а.ф.).

Сравнительный анализ изученных слюд и темных слюд, известных в ильмено-вишневогорском комплексе, показал, что по железистости и глиноземистости аннит I из копи № 125 сопоставим с таковым из нефелиновых сиенитов и их пегматитов (рис. 4). Слюда аннит-флогопитового ряда в пегматите копи № 16 по составу близка к слюде из пород Центральной щелочной полосы – биотитовых карбонатитов I брекчиевидных и меланократовых карбонато-силикатных пород (Левин и др., 1997, рис. 4).

Заключение

В результате исследований установлено, что состав слюды аннит-флогопитового ряда в кальцит-нефелин-полевошпатовых пегматитах Ильменогорского массива зависит от условий образования пегматита. В нефелин-полевошпатовом пегматите с породообразующим кальцитом (копь № 125) развит аннит с более высоким содержанием железа ($F_{\text{общ}}$ 0.67–0.73), тогда как в пегматите с поздним наложенным кальцитом (копь № 16) – аннит с низкой железистостью 0.52–0.63 и флогопит ($F_{\text{общ}}$ 0.32–0.50). Железистость и глиноземистость слюды в кальцитовой зоне пегматита увеличиваются в копи № 125 и уменьшаются в копи № 16, где вместо аннита образовался флогопит. Выявленные типохимические особенности аннит-флогопита и разный механизм образования кальцитовой зоны в нефелин-полевошпатовой пегматитовой жиле могут быть использованы в дальнейшем для изучения щелочных пегматитов в Ильменогорском миаскиновом массиве.

Слюда сидерофиллит-истонитового ряда как поздний минерал установлена в трещинах и полостях ильменитового агрегата и нефелинового пегматита в ассоциации с минералами группы пироклора, бадделейтом, кальцитом, флюоритом, магнетитом и Nb-содержащим рутилом. В составе слюды выявлена обратная зависимость между показателями общей железистости и глиноземистости. Впервые для ильмено-вишневогорского комплекса определены железистый сидерофиллит, истонит и их бариевые разновидности.

Литература

- Белковская Я.А., Белковский А.И.** (2001) Типохимизм и эволюция состава биотит-аннитов щелочных пород Уфалейского и Ильмено-Вишневогорского метаморфических блоков (Средний и Южный Урал). *Уральский минералогический сборник № 11*, 226–233.
- Белогуб Е.В., Рассомахин М.А., Попов В.А.** (2016) Слюды из пегматитов Ильменского заповедника. *Минералогия*, 1, 9–23.
- Кобяшев Ю.С., Никандров С.Н., Вализер П.М.** (2000) Минералы Ильменских гор. Миасс, ИГЗ УрО РАН, 118 с.
- Левин В.Я.** (1974) Щелочная провинция Ильменских-Вишневых гор (формация нефелиновых сиенитов Урала). М., Наука, 223 с.
- Левин В.Я., Кутепова Л.А.** (1974) Глиноземистость биотитов щелочных пород как показатель условий их формирования. *Ежегодник–1973*. Свердловск: ИГГ УНЦ АН СССР, 131–135.
- Левин В.Я., Роненсон Б.М., Левина И.А.** (1978) Карбонатиты щелочной провинции Ильменских-Вишневых гор на Урале. *Доклады АН СССР*, 240(4), 930–933.
- Левин В.Я., Роненсон Б.М., Самков В.С., Левина И.А., Сергеев Н.С., Киселев А.П.** (1997) Щелочно-карбонатитовые комплексы Урала. Екатеринбург, Уралгеолком, 272 с.
- Ленных В.И., Вализер П.М.** (2006) К геологической схеме ильменогорского комплекса. *Геология и минералогия ильменогорского комплекса: ситуация и проблемы*. Миасс, ИГЗ УрО РАН, 20–27.
- Макагонов Е.П., Миронов А.Б.** (2005) Биотиты из биотитовых миаскинов глубоких горизонтов Ильменогорского миаскинового массива. *Уральский минералогический сборник № 13*, 34–42.
- Недосекова И.Л., Владыкин Н.В., Прибавкин С.В., Баянова Т.Б.** (2009) Ильмено-вишневогорский миаскит-карбонатитовый комплекс: происхождение, рудоносность, источники вещества (Урал, Россия). *Геология рудных месторождений*, 51(2), 157–181.
- Перчук Л.Л.** (1970) Равновесия породообразующих минералов. М., Наука, 392 с.
- Попов В.А., Попова В.И.** (2006) Минералогия пегматитов Ильменских гор. *Минералогический Альманах*, 9, 151 с.
- Постоева Н.Г.** (1949) Группа слюд / Минералы Ильменского заповедника. Под ред. А.Н. Заварицкого. М.–Л., АН СССР, 216–235.
- Рассомахин М.А., Сорокина Е.С., Сомсикова А.В.** (2020) Минералого-геохимические особенности корундового миаскит-пегматита копи № 210 (Ильменские горы, Южный Урал): предварительные результаты. *Минералогия*, 6(2), 38–54.
- Чердиченко С.В.** (2020) Минеральные ассоциации поздних процессов в кальцит-нефелин-полевошпатовом пегматите (Ильменогорский миаскиновый массив). *Вестник геонаук*, 304(4), 21–25.

Wang A., Freeman J.J., Jolliff B.L. (2015) Understanding the Raman spectral features of phyllosilicates. *Journal of Raman Spectroscopy*, **46**(10), 829–845.

References

Belkovskaya Ya.A., Belkovsky A.I. (2001) [Chemistry and compositional evolution of biotite-annite in alkaline rocks of the Ufaley and Ilmeno-Vishnegorsky metamorphic blocks (Central and South Urals)]. *Ural'skiy mineralogicheskiy sbornik № 11 [Ural Mineralogical Collection no. 11]*, 226–233. (in Russian)

Belogub E.V., Rassomakhin M.A., Popov V.A. (2016) [Micas from pegmatites of the Ilmeny Reserve]. *Mineralogiya [Mineralogy]*, **1**, 9–23. (in Russian)

Cherednichenko S.V. (2020) [Mineral assemblages of late processes in calcite-nepheline-feldspar pegmatite (Ilmenogorsky miaskite block)]. *Vestnik geonauk [Bulletin of Geosciences]*, **304**(4), 21–25. (in Russian)

Kobyashev Yu.S., Nikandrov S.N., Valizer P.M. (2000) [Minerals of the Ilmeny Mountains]. Miass, IGZ UrO RAN, 118 p. (in Russian)

Lennykh V.I., Valizer P. M. (2006) [About geological scheme of the Ilmenogorsky complex]. *Geologiya i mineralogiya il'menogorskogo kompleksa: situatsiya i problemy [Geology and Mineralogy of the Ilmenogorsky Complex: Situation and Problems]*. Miass, IGZ UrO RAN, 20–27. (in Russian)

Levin V.Ya. (1974) [Alkaline province of the Ilmeny–Vishnevy Mountains: a complex of the Urals nepheline syenites]. Moscow, Nauka, 223 p. (in Russian)

Levin V.Ya., Kutepova L.A. (1974) [Al content of biotites of alkaline rocks as an indicator of their formation conditions]. *Ezhegodnik-1973. Trudy IGG UrO AN SSSR [Yearbook-1973. Proceedings of the Institute of Geology and Geochemistry UB AN SSSR]*, Yekaterinburg, IGG UrO AN SSSR, 131–135. (in Russian)

Levin V.Ya., Ronenson B.M., Levina I.A. (1978) [Carbonatites of an alkaline province of the Ilmeny-Vishnevy Mountains in the Urals]. *Doklady AN SSSR [Doklady of Sciences of the USSR]*, **240**(4), 930–933. (in Russian)

Levin V.Ya., Ronenson B.M., Samkov V.S., Levina I.A., Sergeev N.S., Kiselev A.P. (1997) [Alkaline-carbonatite complexes of the Urals]. Yekaterinburg, Uralgeolkom, 272 p. (in Russian)

Makagonov E.P., Mironov A.B. (2005) [Biotites from biotite miaskites of deep horizons of the Ilmenogorsky miaskite block]. *Ural'skiy mineralogicheskiy sbornik № 13 [Ural Mineralogical Collection no. 13]*, 34–42. (in Russian)

Nedosekova I.L., Vladykin N.V., Pribavkin S.V., Bayanova T.B. (2009) Ilmensky-Vishnevogorsky miaskite-carbonatite complex, the Urals, Russia: origin, ore resource potential, and sources. *Geology of Ore Deposits*. **51**(2), 157–181.

Perchuk L.L. (1970) [Equilibria of rock-forming minerals]. Moscow, Nauka, 392 p. (in Russian)

Popov V.A., Popova V.I. (2006) [Mineralogy of pegmatites of the Ilmeny Mountains]. *Mineralogicheskiy Al'manakh [Mineralogical Almanac]*, **9**, 151 p.

Postoeva N.G. (1949) [Mica group] In: *Mineraly Il'menskogo zapovednika [Minerals of the Ilmensky Reserve]*. Ed. by A.N. Zavaritsky. Moscow–Leningrad, AN SSSR, 216–235. (in Russian)

Rassomahin M.A., Sorokina E.S., Somsikova A.V. (2020) [Mineralogical and geochemical features of corundum miaskite-pegmatite of mine n.o. 210 (Ilmeny Mountains, Southern Urals): preliminary results]. *Mineralogiya [Mineralogy]*, **6**(2), 38–54. (in Russian)

Wang A., Freeman J.J., Jolliff B.L. (2015) Understanding the Raman spectral features of phyllosilicates. *Journal of Raman Spectroscopy*, **46**(10), 829–845.

УДК 549.352 (470.55)

DOI: 10.35597/2313-545X-2023-9-3-3

ВИСМУТОВЫЕ МИНЕРАЛЫ ЮГО-КОНЕВСКОГО И ПОРОХОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЙ ВОЛЬФРАМА (ЮЖНЫЙ УРАЛ)**А.В. Касаткин¹, Е.В. Белогуб², А.М. Кузнецов³, К.А. Новоселов²,
Р. Шкода⁴, Ф. Нестола⁵, Д.А. Рогов²**¹ *Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН, Ленинский пр. 18/2, г. Москва, 119071 Россия; anatoly.kasatkin@gmail.com*² *Институт минералогии, Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН, г. Миасс, Челябинская обл., 456317 Россия*³ *ул. Октябрьская, 5-337, г. Челябинск, 454071 Россия*⁴ *Масариков университет, Котларшска 2, г. Брно, 611 37 Чехия*⁵ *Университет Падуи, Виа Градениго 6, Падуя, 35131 Италия**Статья поступила в редакцию 31.08.2023 г., принята к печати 11.09.2023 г.***BISMUTH MINERALS FROM YUGO-KONEVO AND POROKHOVSKOE TUNGSTEN DEPOSITS (SOUTH URALS)****A.V. Kasatkin¹, E.V. Belogub², A.M. Kuznetsov³, K.A. Novoselov²,
R. Škoda⁴, F. Nestola⁵, D.A. Rogov²**¹ *Fersman Mineralogical Museum RAS, Leninskiy pr. 18/2, Moscow, 119071 Russia; anatoly.kasatkin@gmail.com*² *ul. Oktyabrskaya, 5-337, Chelyabinsk, 454071 Russia*³ *Institute of Mineralogy, South Urals Federal Research Center of Mineralogy and Geoecology UB RAS, Miass, Chelyabinsk Region, 456317*⁴ *Masaryk University, Kotlářská 2, Brno, 611 37 Czech Republic*⁵ *University of Padova, Via Gradenigo 6, Padova, 35131 Italy**Received 31.08.2023, accepted 11.09.2023*

Аннотация. В прожилковых рудах Юго-Коневского и Пороховского вольфрамовых месторождений Коневско-Бектимировского рудного узла (Челябинская обл., Южный Урал) установлена минеральная ассоциация, состоящая из сульфосолей висмутин-айкинитовой (айкинит, висмутин, гладит, зальцбургит, крупкаит, линдстрёмит, пекоит, фридрихит, хаммарит), павонитовой (маковицкиит, купромаковицкиит, павонит, дантопаит, муммеит), купропавонитовой (купромакопавонит, купропавонит) и лиллианитовой (лиллианит) гомологических серий, а также ангелаита, беррита, матильдита, баксаниита, икунолита, тетрадимита, хедлейита и самородного висмута. Минералы Bi приурочены к флюорит-кварц-мусковитовым жилам с гюбнеритом и шеелитом, слагают отдельные зерна или тесно сростаются друг с другом, образуют включения в кварце и располагаются в интерстициях простых сульфидов – пирита, сфалерита, галенита. Находки ангелаита, дантопаита, купромаковицкиита и купромакопавонита являются первыми на территории Российской Федерации, а зальцбургита, купропавонита, маковицкиита и муммеита – на территории Южного Урала.

Ключевые слова: Юго-Коневское и Пороховское месторождения вольфрама, Южный Урал, сульфосоли висмута, висмутин-айкинитовая, павонитовая, купропавонитовая гомологические серии, теллуриды висмута, самородный висмут.

Abstract. A mineral assemblage including sulfosalts of the bismuthinite-aikinite (aikinite, bismuthinite, gladite, salzburgite, krupkaite, lindströmite, pekoite, friedrichite, hammarite), pavonite (makovickyite, cupromakovickyite, pavonite, dantopaite, mummeite), cupropavonite (cupromakopavonite, cupropavonite)

and lillianite (lillianite s.s.) homologous series, as well as ángelaite, berryite, matildite, baksanite, ikonolite, tetradymite, hedleyite and native bismuth is identified in veinlet ores of the Yugo-Konevo and Porokhovskoe tungsten deposits (Chelyabinsk oblast, South Urals). The Bi minerals occur as individual grains or intergrowths in fluorite-muscovite-quartz veins with hübnerite and scheelite, inclusions in quartz and interstitial aggregates between pyrite, sphalerite and galena. Ángelaite, dantopaite, cupromakovickyite and cupromakopavonite are first found at the territory of Russian Federation and salzburgite, cupropavonite, makovickyite and mummeite are found for the first time in the South Urals.

Keywords: Yugo-Konevo and Porokhovskoe tungsten deposits, South Urals, Bi sulfosalts, bismuthinite-aikinite, pavonite and cupropavonite homologous series, Bi tellurides, native bismuth.

Введение

История вольфрамовых месторождений Боевско-Юго-Коневской группы на севере современной Челябинской области началась в XVIII в. Первые сведения о присутствии вольфрамовых минералов в боевских кварцевых жилах опубликованы в 1789 г. Б. Германом (В. Герман, по (Покровский, 1950)). В районе известно более 20 месторождений и проявлений вольфрамовой минерализации, среди которых находятся объекты данного исследования. Юго-Коневское (56°05'03" с.ш., 61°17'38" в.д.) и Пороховское (56°01,97' с.ш., 61°30,31' в.д.) месторождения вольфрама расположены в 4.5 км к северо-западу от дер. Юшково и 0.5–1.0 км к северо-северо-востоку от оз. Порохового, соответственно (Каслинский район, Челябинская обл.), примерно в 100 км к северу от г. Челябинск.

Юго-Коневское месторождение открыто в 1930 г. Боевской ГРП под руководством С.П. Колодкина по материалам поисковых работ Ф.И. Кондыкина 1916–1917 гг. В 1931 г. при разведке магистральными канавами перспективного участка была обнаружена густая сеть кварцевых вольфрамоносных жил. В 1932–1934 гг. эти жилы вскрывались по простиранию мелкими выработками, а на глубину – шурфами и шахтами. В 1934 г. построен Коневский рудник, и начата эксплуатация месторождения, получившего название «3-й год пятилетки» (Колодкин, 1936). Основными рудными минералами являлись вольфрамит, шеелит и берилл. В рудоносных жилах содержание WO_3 со-

ставляло 0.22–0.99 %, а BeO – 0.005–0.097% (Золоев и др., 2004). Запасы WO_3 по состоянию на 1956 г. составляли 395 т (Коровко и др., 2015).

Пороховское месторождение открыто в 1942 г. и практически сразу было вовлечено в отработку. В 1957 г. в результате аварии на химическом комбинате «Маяк» Юго-Коневское и Пороховское месторождения, попавшие в т. н. Восточно-Уральский Радиоактивный След, были законсервированы. В настоящее время на территории Юго-Коневского месторождения сохранились только фрагменты шахтных сооружений и рудничных построек (рис. 1а, б), а также отвалы пустой породы, занимающие площадь примерно 70×50 м (рис. 1в). На Пороховском месторождении в 2021–2022 гг. ООО «Уральская геологоразведочная экспедиция» провела геологоразведочные работы, включающие проходку канав (рис. 1г, д) и бурение скважин, при документации которых висмутин был предположительно определен геологом К. Казимировой.

Несмотря на давнюю историю месторождений, минералогия вольфрамовых объектов Боевско-Юго-Коневского рудного узла на современном уровне изучена недостаточно. В открытых источниках содержится перечень минеральных видов, встреченных на месторождениях, и общее описание главных жильных и рудных минералов (Бонштедт-Куплетская, 1943; Покровский, 1950; Золоев и др., 2004). Сведения о минералах Bi ограничиваются сообщением о единичной находке «висмутового блеска» (висмутин) в рудах Юго-Коневского месторождения (Бонштедт-Куплетская, 1943) и

Для цитирования: Касакин А.В., Белогуб Е.В., Кузнецов А.М., Новоселов К.А., Шкода Р., Нестола Ф., Рогов Д.А. Висмутовые минералы Юго-Коневского и Пороховского месторождений вольфрама (Южный Урал). Минералогия, 9(3), 26–49. DOI: 10.35597/2313-545X-2023-9-3-3

For citation: Kasatkin A.V., Belogub E.V., Kuznetsov A.M., Novoselov K.A., Škoda R., Nestola F., Rogov D.A. Bismuth minerals from Yugo-Konevo and Porokhovskoe tungsten deposits (South Urals). Mineralogy, 9(3), 26–49. DOI: 10.35597/2313-545X-2023-9-3-3.

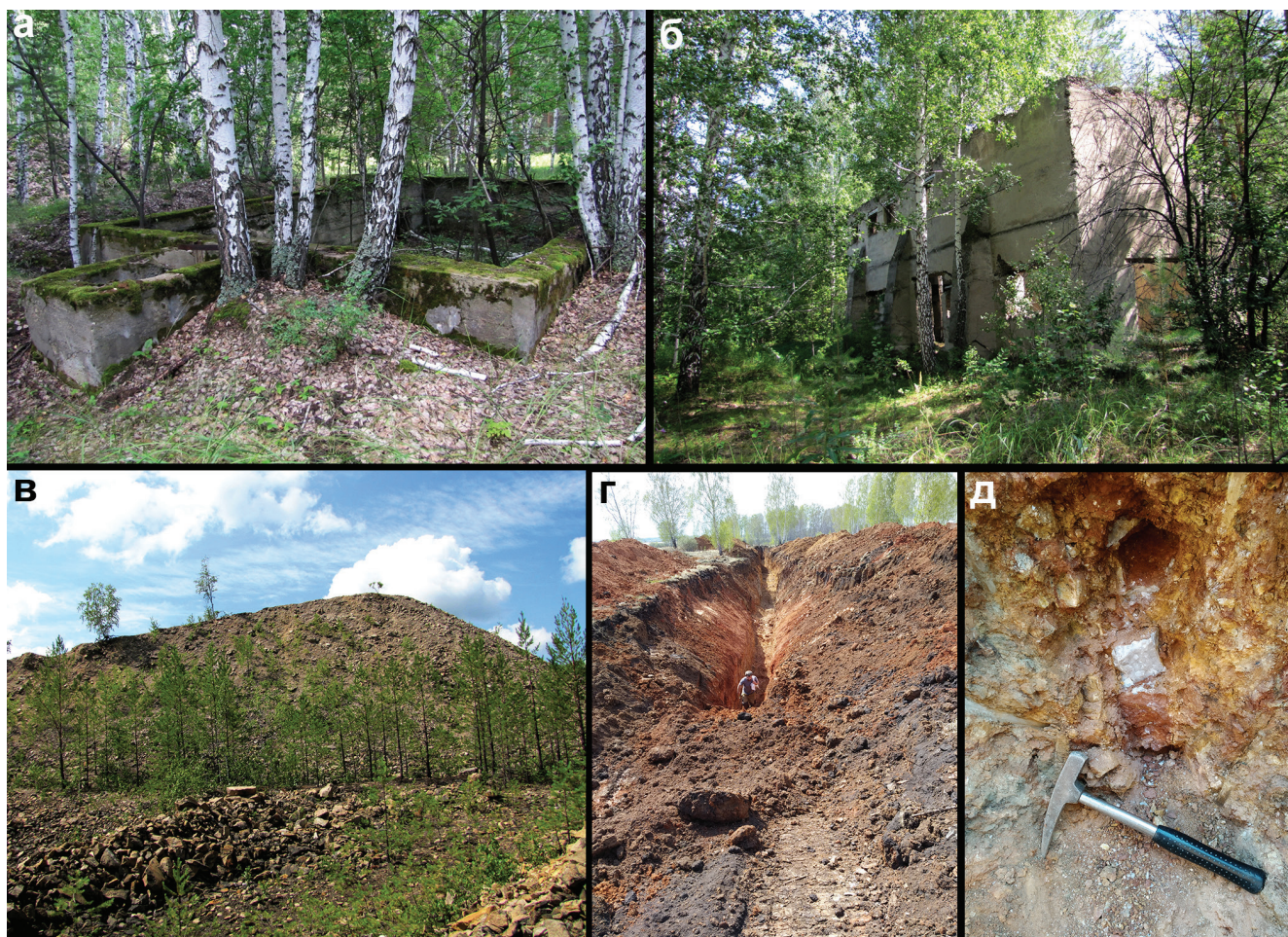


Рис. 1. Современный вид Юго-Коневского (а–в) и Пороховского (г, д) месторождений вольфрама: а, б – фрагменты шахтных сооружений и рудничных построек, фото С.Ю. Крюкова; в – отвалы Юго-Коневского рудника, фото А.М. Кузнецова; г – разведочная траншея, д – рудоносная мусковит-кварцевая жила в стенке траншеи, фото К.А. Новоселова.

Fig. 1. Modern view of the Yugo-Konevo (a–v) and Porokhovskoe (г, д) deposits: а, б – fragments of mine buildings, photo by S.Yu. Krukov; в – dumps of Yugo-Konevo deposit, photo by A.M. Kuznetsov; г – exploration trench; д – ore-bearing muscovite-quartz vein in the trench wall, photo by K.A. Novoselov.

упоминание о самородном висмуте, айкините и не диагностированных висмутовых сульфидах и сульфосолях в рудах Пороховского месторождения (Рогов и др., 2023).

Посещение А.М. Кузнецовым отвалов Юго-Коневского месторождения в 2016 и 2021 гг., а также участие сотрудников Южно-Уральского федерального научного центра минералогии и геоэкологии УрО РАН (ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН, г. Миасс) в геологоразведочных работах на Пороховском месторождении дало новый каменный материал, в котором современными инструментальными методами выявлена ассоциация минералов W_i , включающая целый ряд редких сульфосолей, в том числе ранее неизвестных на Южном Урале и в Российской Федерации. Всего на обоих месторождениях нами

установлено 27 гипогенных минералов W_i (табл. 1). Их описанию и посвящена настоящая работа.

Краткая геологическая характеристика объектов

Юго-Коневское и Пороховское вольфрамовые месторождения (рис. 2а, б) принадлежат Коневско-Карасьевскому рудному узлу, который является частью Боевско-Биктимировской редкометалльной зоны, простирающейся более чем на 25 км в меридиональном направлении вдоль цепочки небольших гранитных массивов Юго-Коневского комплекса согласно с направлением Кодинского надвига и общей структурой Урала (Золоев и др., 2004) (рис. 2б).

Таблица 1

Гипогенные рудные минералы Юго-Коневского (Ю-К) и Пороховского (П) месторождений

Table 1

Primary ore minerals of the Yugo-Konevo (Ю-К) and Porokhovskoe (П) deposits

Минерал, идеальная формула	Ю-К	П
Простые вещества		
Висмут Bi	+	+
Теллуриды, сульфотеллуриды		
Баксанит $Bi_6Te_2S_3$		+
Икунолит Bi_4S_3		+
Тетрадимит Bi_2Te_2S	+	+
Хедлейит Bi_7Te_3		+
Сульфосоли		
Айкинит $CuPbBiS_3$	++	++
Ангелайт $Cu_2AgPbBiS_4$	+	
Берриит $Cu_3Ag_2Pb_3Bi_7S_{16}$	+	+
Висмутин Bi_2S_3	++	++
Гладит $CuPbBi_5S_9$	+	+
Дантопаит $Ag_5Bi_{13}S_{22}$	+	
Зальцбургит $Cu_{1.6}Pb_{1.6}Bi_{6.4}S_{12}$	+	
Канницарит $Pb_8Bi_{10}S_{23}$		+
Крупкаит $CuPbBi_3S_6$	++	
Купромаковицкийит $Cu_4AgPb_2Bi_9S_{18}$	+	
Купромакопавонит $Cu_8Pb_4Ag_3Bi_{19}S_{38}$	+	
Купропавонит $Cu_{0.9}Ag_{0.5}Pb_{0.6}Bi_{2.5}S_5$	+	
Лиллианит $Pb_{3-2x}Ag_xBi_{2+x}S_6$		+
Линдстрёмит $Pb_3Cu_3Bi_7S_{15}$		++
Маковицкийит $Cu_{1.12}Ag_{0.81}Pb_{0.27}Bi_{5.35}S_9$	+	+
Матильдит $AgBiS_2$	+	
Муммеит $Cu_{0.58}Ag_{3.11}Pb_{1.10}Bi_{6.65}S_{13}$	+	
Павонит $AgBi_3S_5$	+	
Падераит $Cu_7[(Cu,Ag)_{0.33}Pb_{1.33}Bi_{11.33}]S_{22}$	+	
Пекоит $CuPbBi_{11}S_{18}$	+	
Фридрихит $Cu_5Pb_3Bi_7S_{18}$		+
Хаммарит $Cu_2Pb_2Bi_4S_9$		+

Примечание. Частота встречаемости: ++ – редкие минералы, + – единичные находки. Формулы даны в соответствии с официальным перечнем Международной минералогической ассоциации (The New IMA List of Minerals, <http://cnmnc.units.it/>).

Note. Occurrence of minerals: ++ – rare, + – single findings. The formulas are given according to the New IMA List of Minerals, <http://cnmnc.units.it/>.

Юго-Коневское месторождение приурочено к восточной части одноименного гранитного массива, представленного мелкозернистыми биотитовыми порфиридовидными адамеллитами первой фазы и средне- и крупнозернистыми лейкогранитами второй фазы. Адамеллиты первой фазы под влиянием лейкогранитов второй фазы подверглись метасо-

матическому преобразованию (Золоев и др., 2004) (рис. 2в). В северной части рудного поля кварцевые жилы залегают в среднезернистых лейкогранитах, а в южной – в мелкозернистых порфиридовидных адамеллитах. На месторождении развиты три системы жил с Be-W минерализацией, различающихся по относительному возрасту, простиранию и мощно-

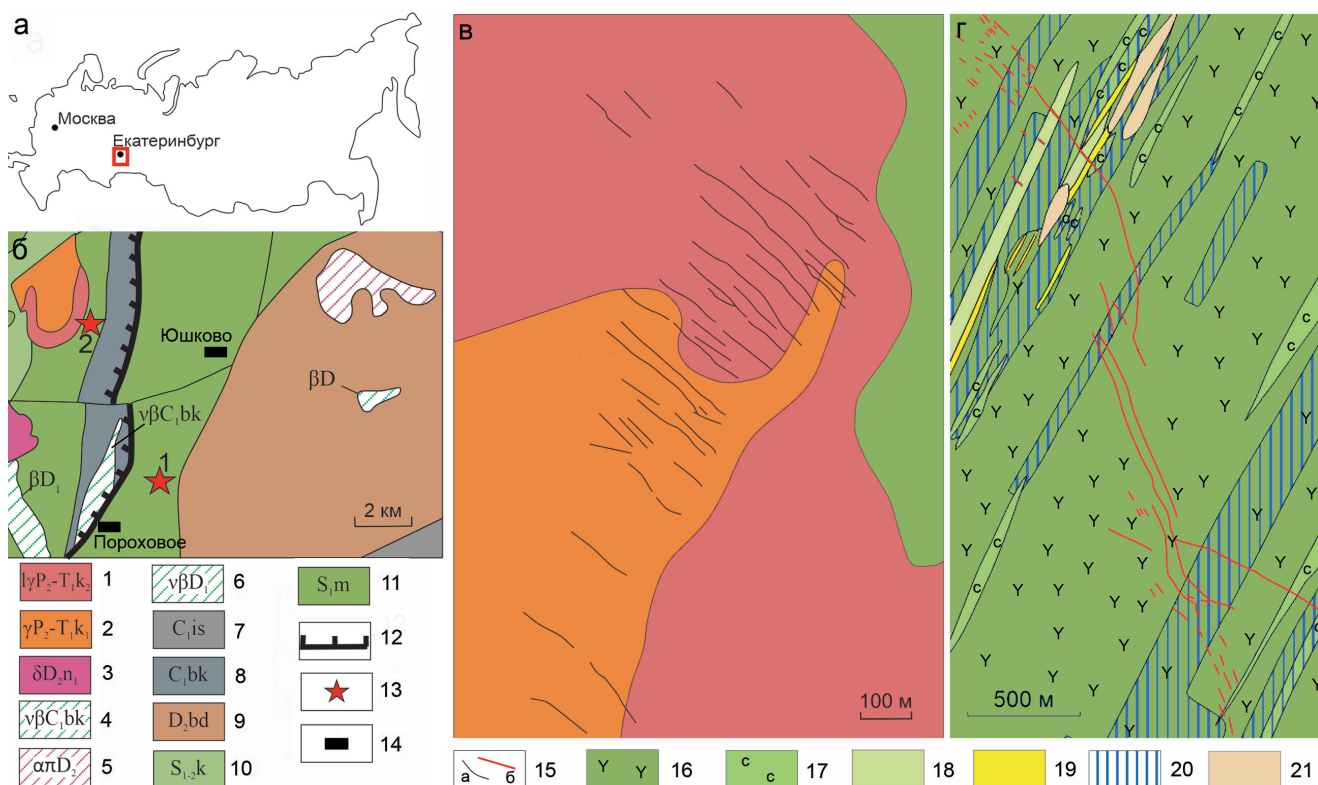


Рис. 2. Географическое расположение (а), положение на геологической карте (б) (по Коровко и др., 2015 с упрощениями) и схемы геологического строения Юго-Коневского (в) и Пороховского (г) месторождений вольфрама.

1, 2 – Юго-Коневский гранит-лейкогранитовый комплекс: 1 – лейкограниты второй фазы, 2 – граниты и гранодиориты первой фазы; 3 – габбро, диориты некрасовского комплекса; 4–6 – дайки: 4 – габбродолеритов и долеритов, 5 – диоритовых порфиритов, 6 – долеритов; 7 – известняки исетской толщи; 8 – песчаники, алевролиты, базальты, андезиты и их туфы бекленищевской толщи; 9 – базальты, дациты; 10 – сланцы слюдяно-кварцевые; 11 – базальты, андезиты, дациты и их туфы межевской толщи; 12 – Кодинский надвиг; 13 – месторождения: 1 – Юго-Коневское, 2 – Пороховское; 14 – населенные пункты; 15 – рудные жилы: а – на рис. 2в, б – на рис. 2г; 16 – метаандезиты; 17 – сланцы по туфам; 18 – мрамора; 19 – скарны; 20 – зоны хлорит-эпидотовых изменений; 21 – карстовые полости.

Fig. 2. Geographic location (a), position on geological map (б) (simplified after Korovko et al., 2015) and geological maps of the Yugo-Konevskoe (v) and Porokhovskoe (r) (simplified after Zoloev et al., 2004) tungsten deposits.

1, 2 – Yugo-Konevo granite-leucogranite complex: 1 – leucogranite of the second phase, 2 – granite and granodiorite of the first phase; 3 – gabbro and diorite of the Nekrasovsky complex; 4–6 – dikes of gabbrodolerite and dolerite (4), diorite porphyrite (5) and dolerite (6); 7 – limestone of the Iset Sequence; 8 – sandstone, siltstone, basalt, andesite and their tuffs of the Beklenishchevo Sequence; 9 – basalt, dacite; 10 – mica-quartz schist; 11 – basalt, andesite, dacite and their tuffs of the Mezhevskaya Sequence; 12 – Kodin thrust; 13 – deposits: 1 – Yugo-Konevo, 2 – Porokhovskoe; 14 – settlements; 15 – ore veins: a – for Fig. 2v, б – for Fig. 2r; 16 – metaandesite; 17 – schist after tuff; 18 – marble; 19 – skarns 20 – zones of chlorite-epidote alteration; 21 – karst cavities.

сти: меридиональные, широтные и диагональные. Меридиональные жилы (аз. простирания 170–195°, падение 55–80° на запад) наиболее ранние, имеют мощность от 0.5 до 50 см, обычно – 6–8 см, протяженность – не более 100 м. Широтные жилы характеризуются северо-восточным простиранием (215–235°) с падением 60–80° на юго-восток и северо-запад. Их мощность 3–10 см, протяженность до первых десятков метров. Они со смещением пересекают меридиональные жилы и, в свою очередь,

рассекаются диагональными жилами с азимутом простирания 295–310° и падением на северо-запад под углом 65–80°. Последние являются основными рудными жилами на месторождении. Всего насчитывается 101 диагональная жила на расстоянии 10–15 м друг от друга. Мощность жил колеблется от 1–6 см до 1.5 м, они прослежены до глубины 400 м. Минеральный состав всех типов жил сходен: кварц, флюорит, мусковит, вольфрамит, шеелит, берилл, пирит, сфалерит, халькопирит, галенит. Имеются

отдельные находки арсенопирита, блёклой руды, висмутина, кубанита и касситерита. Широкие жилы обогащены бериллом в отличие от меридиональных, в которых присутствует молибденит. Около шеелит-кварцевых и вольфрамит-кварцевых жил в гранитах и сланцах почти повсеместно развиты каймы изменения мощностью от 5–8 до 20–60 см (Бонштедт-Куплетская, 1943; Повилайтис, 1975; Золоев и др., 2004).

Пороховское месторождение представляет собой серию жил северо-западного простирания, залегающих в метаморфизованных и метасоматически измененных плагиоклазовых и пироксен-плагиоклазовых андезитовых порфиритах и их туфах (рис. 2г). Вмещающие вулканы преобразованы в мелкозернистый серицит-актинолит-эпидот-хлоритовый агрегат с сохранением первичных порфировых структур; туфы превращены в кварц-хлоритовые сланцы. В северной части месторождения скважинами вскрыты мелкозернистые мрамора, на контакте с которыми развиваются эпидот-пироксеновые и эпидот-хлоритовые скарны и эпидозиты. На месторождении выделяется два генетических типа вольфрамовых руд: преобладающий грейзеновый кварцево-жильный в метавулканитах и скарновый. Ориентировка жильных тел дискордантна Кодинскому надвигу. Кварцевые жилы субвертикальные, по простиранию разделяются на две системы: 240–260° и 225–240°. Протяженность жил первой системы достигает 1.5 км при мощности до 0.5 м, вторая представляет собой скопление маломощных жил длиной не более 200 м. На глубину жилы прослеживаются на несколько сотен метров (Покровский, 1950). Всего известно более 40 жил, содержащих вольфрамит. Жилы имеют кварц-мусковитовый состав с второстепенными карбонатами (доломит, реже кальцит), флюоритом, редко – альбитом. Рудная минерализация представлена вольфрамитом, шеелитом, пиритом, халькопиритом и более редкими молибденитом, сфалеритом и халькогенидами Вi. Вмещающие породы около жил иногда осветлены и серицитизированы на расстояние до 2 см. Скарновые руды связаны с мраморами и развиты незначительно. Рудная минерализация в них приурочена к жилам и прожилкам кварц-флюоритового, иногда с мусковитом, состава, рудные минералы – шеелит, пирит, молибденит, редко – халькопирит, сфалерит, галенит, халькогениды Вi (Покровский, 1950; Рогов и др., 2023).

Материалы и методы исследования

Образцы для исследований отобраны из старых отвалов Юго-Коневского месторождения, траншей и керн разведочных скважин Пороховского месторождения. Оптические свойства рудных минералов в отраженном свете исследованы под поляризационными микроскопами ПОЛАР-3, ПОЛАМ-215 (А.В. Касаткин) и Axioscope A.1 (К.А. Новоселов, Е.В. Белогуб, Д.А. Рогов). Спектры отражения измерены в воздухе по стандарту Si на микроскопе-спектрофотометре МСФ-Р фирмы «ЛОМО» (диаметр фотометрической диафрагмы 0.3 мм, размер выходной щели монохроматора 0.1 мм, спектральный интервал 6 нм; аналитик А.В. Касаткин).

Микроморфология и химический состав сульфосолей изучались на сканирующих электронных микроскопах (СЭМ) Hitachi FlexSEM 1000 с ЭДС-детектором Xplore Contact 30 и системой анализа Oxford AZtecLive STD при ускоряющем напряжении 20 кВ, диаметре зонда 2 мкм и поглощенном токе 5 нА на металлическом кобальте (аналитик А.В. Касаткин) и Vega3 Tescan с ЭДС-детектором Oxford Instrument X-act при ускоряющем напряжении 20 кВ, времени набора 120 сек, диаметре зонда 1 мкм (аналитики М.А. Рассомахин, И.А. Блинов). Определявшиеся элементы, аналитические рентгеновские линии и стандарты: $SK\alpha$ – ZnS; $CuK\alpha$ – Cu; $AgL\alpha$ – Ag; $CdL\beta$ – Cd; $SeL\beta$ и $PbM\alpha$ – PbSe; $BiM\beta$ – Bi (Hitachi FlexSEM 1000) $SK\alpha$ и $PbM\alpha$ – PbS, $CuK\alpha$ – халькопирит, $TeL\alpha$ – HgTe, $BiM\beta$ – Bi (Vega 3 Tescan). Часть количественных анализов химического состава выполнена с помощью волнового электронно-зондового микроанализатора Cameca SX 100 в совместной лаборатории электронной микроскопии и микроанализа Департамента геологических наук Масарикова университета и Чешской геологической службы, г. Брно, Чехия (аналитик Р. Шкода). Условия анализа: ускоряющее напряжение 25 кВ, ток зонда 20 нА, диаметр зонда 1 мкм. Определявшиеся элементы, аналитические рентгеновские линии, кристаллы-анализаторы и использовавшиеся стандарты: $SK\alpha$ (PET) – халькопирит; $CuK\alpha$ (LLIF) – Cu; $AgL\alpha$ (PET) – Ag; $CdL\beta$ (PET) – Cd; $SeL\beta$ (TAP) и $PbM\alpha$ (PET) – PbSe; $BiM\beta$ (PET) – Bi. Содержание остальных элементов, в частности Fe, As и Sb, в изученных сульфосолях оказалось ниже предела чувствительности электронно-зондового метода.

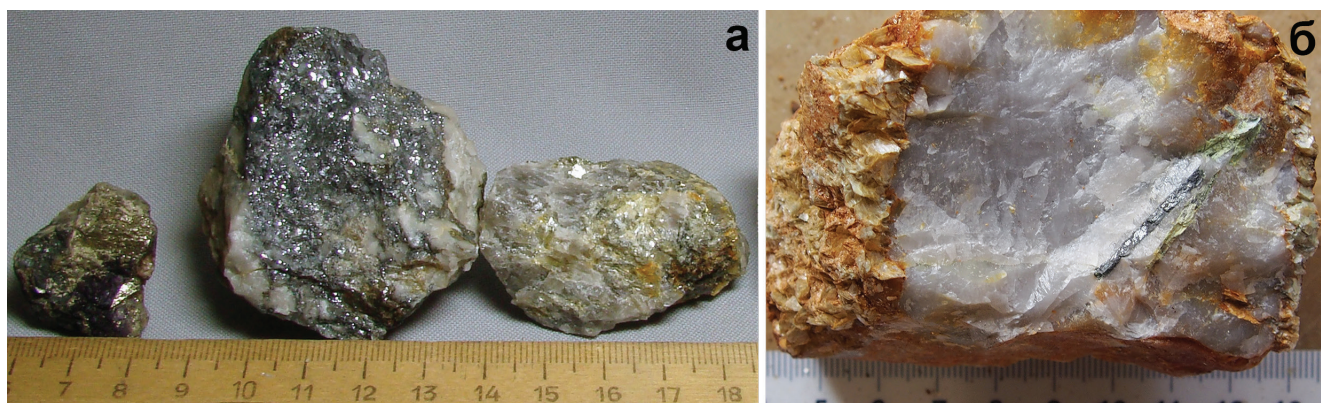


Рис. 3. Образцы с видимой висмутовой минерализацией: а – ассоциация сульфосолей висмута в мусковит-кварцевых жилах Юго-Коневского месторождения, фото А.М. Кузнецова; б – айкинит в кварцевой жиле с мусковитовой оторочкой Пороховского месторождения, фото К.А. Новоселова.

Fig. 3. Samples with visible bismuth mineralization: a – assemblage of Bi sulfosalts in muscovite-quartz veins of the Yugo-Konevo, photo by A.M. Kuznetsov; б – aikinite in a quartz vein with a muscovite rim of the Porokhovskoye deposit, photo by K.A. Novoselov.

Монокристалльное рентгеновское исследование выполнено в лаборатории Департамента наук о Земле Университета г. Падуя, Италия (аналитики Ф. Нестола, А.В. Касаткин). Зерна сульфосолей, изученные оптически и электронно-зондовым методом, были извлечены из оксидных препаратов и проанализированы с помощью многофункционального рентгеновского дифрактометра Rigaku Oxford Diffraction SuperNova с детектором Pilatus 200K Dectris, на $MoK\alpha$ -излучении при ускоряющем напряжении 50 кВ, силе тока 0.12 мА и размере фокуса рентгеновского пучка 0.12 мм. Стандартное расстояние образец–детектор 68 мм, время экспозиции – до 30 минут.

В статье использованы аббревиатуры минеральных видов согласно (Warr, 2021).

Общая характеристика изученных образцов

Образцы Юго-Коневского месторождения представляют собой фрагменты кварцевых жил с мусковитом и флюоритом (рис. 3а). Ассоциация рудных минералов включает пирит, сфалерит, галенит, халькопирит и молибденит, образующие полиминеральные агрегаты размером до 5 см. В сульфидах и кварце оптически, электронно-зондовым и, в ряде случаев, монокристалльным рентгеновским методами установлены многочисленные кристаллы и зерна сульфосолей Bi висмутин-айкинитовой, павонитовой и купропавонитовой гомологических серий, а также ангелит, берриит и матильдит. Помимо перечисленных минералов, в данной ассо-

циации обнаружены самородный висмут, висмутин, гессит, сервеллеит и тетрадимит, образующие вроски размером 5–20 мкм в сульфидах и сульфосолях. В некоторых образцах обнаруживаются редкие индивиды монацита-(Ce) до 50 мкм, циркона до 25 мкм и неустановленные до минерального вида оксиды и силикаты U.

На Пороховском месторождении макроскопически видимый айкинит обнаружен в мусковит-кварцевой жиле, вскрытой траншеей 1 (рис. 3б). В скважинах, перебуривших толщу измененных андезитов и туфов и иногда кварц-серицитовых метасоматитов, минералы Bi встречаются в виде мелких зерен и тонкозернистых агрегатов в кварц-мусковитовых жилах с второстепенными карбонатами, флюоритом и редкими гюбнеритом, шеелитом, бериллом и сульфидами. При оптико-микроскопическом и электронно-микроскопическом изучении полированных препаратов минералы Bi встречены как в виде отдельных кристаллов и полиминеральных агрегатов в жильной массе в ассоциации с другими сульфидами, так и в виде включений в пирите. Минералы Bi представлены самородной формой и многочисленными сульфосолями, образующими тесные взаимные срастания и ассоциирующие с пиритом, халькопиритом, сфалеритом, галенитом и молибденитом. В скважине, пробуренной в мраморах с прожилками мусковит-флюорит-кварцевого состава с сульфидами, минералы Bi встречаются исключительно в жилах грейзенов, где образуют совместные мелко-тонкозернистые агрегаты в пирите.

Сульфосоли висмутин-айкинитовой серии

Сульфосоли, относящиеся к гомологической серии висмутин-айкинита, распространены на обоих месторождениях. Они образуют свинцово-серые с металлическим блеском призматические, игольчатые, изометричные кристаллы и зерна в кварце, пирите, сфалерите, галените и халькопирите, образуют сложные сростки друг с другом и с минералами павонитовой и купропавонитовой серий. На каждом из месторождений установлено по шесть членов висмутин-айкинитовой серии. Висмутин, гладит и айкинит диагностированы на обоих объектах, пекоит, зальцбургит и крупкаит – только на Юго-Коневском месторождении, а линдстрёмит, хаммарит и фридрихит – только на Пороховском. Данные о химическом составе сульфосолей висмутин-айкинитовой гомологической серии и доле айкинитового минала (N_{aik}) в них, рассчитанной согласно (Маковичку, Маковичку, 1978), приведены в таблице 2. Для подтверждения корректности выбора минерального вида в таблицу включены данные о доле N_{aik} в идеальной формуле соответствующей сульфосоли.

Висмутин на Юго-Коневском месторождении представлен медистой разновидностью ($N_{aik} = 2.04–6.22$, табл. 2, ан. 1–3). Размер его выделений достигает 0.2 мм. Он обнаружен в сложных сростках с гладитом, крупкаитом, павонитовыми и купропавонитовыми гомологами в пирите и сфалерите (рис. 4а–в, ж, з). В пирите также встречены структуры распада висмутин-гладитового состава (рис. 4г). Параметры элементарной ячейки висмутин приведены в табл. 3, № 1. В отраженном свете висмутин легко узнаваем по наиболее сильному среди остальных ассоциирующих рудных минералов двуотражению и максимальным эффектам анизотропии в блеклых желтоватых тонах (рис. 4б). На Пороховском месторождении висмутин не содержит примеси ($N_{aik} = 0$, табл. 2, ан. 19), но, как правило, содержит тонкие включения самородного висмута (рис. 5а) или сростается с последним.

Пекоит ($N_{aik} = 17.13–17.15$, табл. 2, ан. 4, 5) встречен в единственном образце с Юго-Коневского месторождения в виде немногочисленных зерен до 20 мкм в сростании с висмутином, гладитом, зальцбургитом и маковицкиитом в сфалерите (рис. 4в).

Гладит на Юго-Коневском месторождении ($N_{aik} = 34.32–35.14$, табл. 2, ан. 6–9) образует пластинчатые выделения до 0.2 мм, тесно сростаясь с висмутином, крупкаитом и маковицкиитом

(рис. 4а), а также тонкие ламели длиной до 0.1 мм в структурах распада с висмутином (рис. 4г). Диагностика гладита подтверждена монокристалльным рентгеновским методом (табл. 3, № 2). На Пороховском месторождении гладит ($N_{aik} = 26.56$, табл. 2, ан. 20) тесно ассоциирует с самородным висмутом и баксанитом в тонкозернистом агрегате, замещающем маковицкиит (рис. 5б).

Зальцбургит ($N_{aik} = 40.20$, табл. 2, ан. 10) на Юго-Коневском месторождении – самый редкий из висмутин-айкинитовых гомологов. Он обнаружен в единственном выделении размером 10 мкм в тесном сростании с пекоитом и гладитом и диагностирован только по химическому составу. Ранее зальцбургит с $N_{aik} = 37.9–38.6$ отмечался в рудах Берёзовского золоторудного месторождения на Среднем Урале (Прибавкин и др., 2018б), а также без аналитических данных на Первомайском молибденовом месторождении в Забайкалье (Damdinova et al., 2019). Наша находка, вероятно, первая на Южном Урале.

Крупкаит ($N_{aik} = 48.40–52.77$, табл. 2, ан. 11–16) встречается на Юго-Коневском месторождении как в весьма крупных, до 1 мм, мономинеральных выделениях и прожилках в кварце и сульфидах, так и в тесных сростаниях с другими сульфосолями гомологических серий висмутин-айкинита и павонита (рис. 4а–в). В некоторых зернах крупкаита отмечены вросстки маковицкиита и самородного висмута. Параметры ромбической элементарной ячейки крупкаита из разных образцов указаны в табл. 3, №№ 3–5.

В частично скрещенных николях умеренно-медистые сульфосоли (гладит, крупкаит) хорошо отличаются как от висмутин, так и от павонитовых гомологов благодаря цветным эффектам анизотропии в характерных серовато-фиолетовых тонах (рис. 4б).

Линдстрёмит ($N_{aik} = 62.07–62.52$) широко распространен на Пороховском месторождении и найден в трех скважинах. Линдстрёмит образует гомогенные мономинеральные гипидиоморфные (рис. 5в) и ксеноморфные (рис. 5и) зерна, иногда с включениями тетрадимита. Минерал отчетливо анизотропен и по сравнению с тетрадимитом имеет розоватый оттенок и меньший показатель отражения. В химическом составе линдстрёмита по сравнению с идеальной формулой присутствует избыток Pb и небольшой дефицит Bi (табл. 2, ан. 21–23). Минерал требует доизучения.

Член висмутин-айкинитовой серии с $N_{aik} = 63.14$, занимающий промежуточное место между

Таблица 2
Table 2Химический состав минералов висмутин-айкинитовой серии (мас. %)
Chemical composition of minerals of the bismuthinite-aiikinite series (wt. %)

№ ан.	№ обр.	Минерал	Cu	Pb	Bi	S	Se	Сумма	N _{аик.} , %	N _{идеал.} , %	Кристаллохимическая формула
Юго-Коневское месторождение											
1	ЮК-1/1	Висмутин	0.51	–	81.02	19.43	–	100.96	2.04	0	Cu _{0.04} Bi _{1.94} S _{3.02}
2	ЮК-1/1		1.09	0.72	76.46	18.67	0.09	97.85	5.71	0	Cu _{0.09} Ag _{0.04} Pb _{0.02} Bi _{1.87} S _{2.98}
3	ЮК-1/1		1.05	1.65	76.85	18.94	–	98.64	6.22	0	Cu _{0.08} Ag _{0.01} Pb _{0.04} Bi _{1.87} S _{3.00}
4	ЮК-1/1	Пекоит	1.99	7.09	72.92	18.41	–	100.41	17.13	16.67	Cu _{0.98} Pb _{1.07} Bi _{10.94} S _{18.00}
5	ЮК-1/1		1.49	8.43	71.48	18.41	–	99.81	17.15	16.67	Cu _{0.74} Pb _{1.29} Bi _{10.82} S _{18.15}
6	ЮК-1/1	Гладит	4.30	12.39	64.23	18.19	0.12	99.23	34.32	33.33	Cu _{1.08} Pb _{0.95} Bi _{4.96} S _{9.04} Se _{0.03}
7	ЮК-1/1		4.29	12.77	64.71	18.66	–	100.43	34.61	33.33	Cu _{1.06} Pb _{0.97} Bi _{4.85} S _{9.12}
8	ЮК-1/1		4.30	12.85	64.50	18.51	0.11	100.27	34.69	33.33	Cu _{1.06} Pb _{0.98} Bi _{4.86} S _{9.08} Se _{0.02}
9	ЮК-1/1		3.81	14.51	63.80	17.68	–	99.80	35.14	33.33	Cu _{0.97} Pb _{1.14} Bi _{4.95} S _{8.94}
10	ЮК-1/1	Зальцбургит	4.56	15.35	60.68	17.55	–	98.14	40.20	40.00	Cu _{1.58} Pb _{1.63} Bi _{6.38} S _{12.02}
11	ЮК-1/1		5.18	19.67	57.68	17.22	–	99.75	48.40	50.00	Cu _{0.91} Pb _{1.05} Bi _{3.07} S _{5.97}
12	ЮК-1/1	Крупкаит	5.94	18.57	58.83	17.93	–	101.27	49.00	50.00	Cu _{1.00} Pb _{0.96} Bi _{3.02} S _{6.01}
13	1545M		6.37	18.70	56.35	18.04	–	99.46	52.23	50.00	Cu _{1.08} Pb _{0.97} Bi _{2.90} S _{6.05}
14	1545M		6.44	18.72	56.21	17.99	–	99.36	52.42	50.00	Cu _{1.09} Pb _{0.97} Bi _{2.90} S _{6.04}
15	1545M		6.40	18.88	55.91	18.06	0.05	99.30	52.69	50.00	Cu _{1.08} Pb _{0.98} Bi _{2.88} S _{6.05} Se _{0.01}
16	ЮК-1/1		6.38	18.99	55.90	18.11	0.34	99.72	52.77	50.00	Cu _{1.07} Pb _{0.98} Bi _{2.86} S _{6.04} Se _{0.05}
17	ЮК-8		9.85	33.97	39.16	15.92	–	98.90	92.05	100.00	Cu _{0.93} Pb _{0.98} Bi _{1.12} S _{2.97}
18	ЮК-8	10.29	33.70	39.01	16.09	–	99.09	92.75	100.00	Cu _{0.96} Pb _{0.96} Bi _{1.11} S _{2.97}	
Пороховское месторождение											
19	2032/134	Висмутин	–	–	80.68	18.88	–	99.56	0	0	Bi _{1.98} S _{3.02}
20	2022/135.6		Гладит	2.38	12.46	66.28	17.46	–	98.58	26.56	33.33
21	2013/116.3	Линдстрёмит	6.63	24.54	51.71	16.99	–	99.87	62.07	60.00	Cu _{2.92} Pb _{3.32} Bi _{6.93} S _{14.85}
22	2022/139.6		6.95	23.66	51.69	17.16	–	99.46	62.20	60.00	Cu _{3.05} Pb _{3.18} Bi _{6.88} S _{14.90}
23	2032/134		7.02	23.88	51.89	17.30	–	100.09	62.52	60.00	Cu _{3.05} Pb _{3.18} Bi _{6.86} S _{14.91}
24	2022/116.3	Хаммарит	6.55	25.20	50.93	17.04	–	99.72	63.14	66.67	Cu _{1.73} Pb _{2.07} Bi _{4.04} S _{9.04}
25	977X		7.86	23.40	49.88	17.45	–	98.68	66.33	66.67	Cu _{2.06} Pb _{1.88} Cd _{0.01} Bi _{3.98} S _{9.07}
26	2042ат/73	Фридрихит	8.65	28.88	46.32	15.84	–	99.69	76.64	83.33	Cu _{4.81} Pb _{4.92} Bi _{7.83} S _{17.44}
27	2013/137.5		8.36	30.16	44.32	16.52	–	99.37	79.02	83.33	Cu _{4.59} Pb _{5.07} Bi _{7.39} S _{17.96}
28	2033/77.4		8.83	29.92	44.88	15.92	–	99.55	79.52	83.33	Cu _{4.89} Pb _{5.08} Bi _{7.55} S _{17.48}
29	ТР-1	Айкинит	10.56	36.46	36.46	16.04	–	98.90	99.03	100.00	Cu _{0.98} Pb _{1.04} Bi _{1.03} S _{2.94} Te _{0.02}

Примечание. Здесь и в табл. 4: № ан. – номер анализа; № обр. – номер образца; прочерк – содержание компонента ниже предела обнаружения. N_{aik} , % – доля айкинитового компонента в минерале; N_{aik} , % идеал. – доля айкинитового компонента в идеальной формуле соответствующего минерала. В сумму анализов включены (мас. %): 0.83 Ag (ан. 2), 0.15 Ag (ан. 3), 0.09 Cd (ан. 25), 0.44 Te (ан. 29). Анализы расположены по степени возрастания айкинитового компонента n_{aik} . Формулы минералов рассчитаны на сумму атомов, равную 5 (висмутин), 6 (айкинит), 11 (крупкайт), 16 (гладит), 17 (хаммарит), 21.6 (зальцбургит), 28 (линдстрёмит), 31 (пекоит), 35 (фридрихит).

Note. Here and in Table 4: № ан. – analysis number; № обр. – sample number; dash means that the element content is below detection limit. N_{aik} , % – amount of the aikinite end-member of the mineral; N_{aik} , % идеал. – amount of the aikinite end-member in the ideal formula of the corresponding mineral. The analytical total includes (wt.%): 0.83 Ag (an. 2), 0.15 Ag (an. 3), 0.09 Cd (an. 25), 0.44 Te (an. 29). The analyses are ranged according to the degree of increase in the aikinite end-member component n_{aik} . The empirical formulas are recalculated to the atom sum of 5 (bismuthinite), 6 (aikinite), 11 (krupkaite), 16 (gladite), 17 (hammarite), 21.6 (salzburgite), 28 (lindströmite), 31 (pekoite), 35 (friedrichite).

линдстрёмитом и **хаммаритом** найден на Пороховском месторождении в виде ксеноморфных зерен до 0.1 мм в ассоциации с тетрадимитом, пиритом и флюоритом (рис. 5г, табл. 2, ан. 24). Кроме того, хаммарит с $N_{aik} = 66.63$ (табл. 2, ан. 25) образует включения в кварце до 50 мкм и ассоциирует с пиритом, сфалеритом, молибденитом и шеелитом.

Фридрихит ($N_{aik} = 76.64–79.52$) на Пороховском месторождении образует выделения до 0.5 мм в кварце, интерстициях мусковита и флюорита, на контакте сфалерита и мусковита (рис. 5д). В одном случае фридрихит замещается тонким агрегатом самородного висмута и не диагностированных сульфоселей (рис. 5д). Фридрихит оптически анизотропен, в отраженном свете и на изображении в обратно-рассеянных электронах однороден. Химический состав удовлетворительно пересчитывается на стехиометрическую формулу (табл. 2, ан. 26–28).

Айкинит наряду с крупкайтом является наиболее распространенным среди висмутин-айкинитовых гомологов на обоих месторождениях (табл. 2, ан. 17, 18, 29). На Юго-Коневском месторождении айкинит встречен в виде мономинеральных призматических кристаллов до 1 мм и идиоморфных зерен до 1.5 мм в кварц-флюорит-мусковитовой вмещающей породе (рис. 4д) в ассоциации с гесситом, молибденитом и халькопиритом. По доле айкинитового компонента ($N_{aik} = 92.05–92.75$) данная сульфосоль располагается посередине между фридрихитом ($N_{aik} = 83.33$) и айкинитом ($N_{aik} = 100$), однако чуть ближе к последнему. Правомерность ее отнесения к айкиниту подтверждается монокристалльными рентгеновскими данными (табл. 2, № 6): утроение параметра b , присущее фридрихиту, нами не установлено. На Пороховском месторождении состав айкинита близок к конечному члену ($N_{aik} = 99.03$). В некоторых кристаллах айкинита

наблюдаются мелкие включения галенита (рис. 5е), Си-содержащего сервеллеита (рис. 4е) и ангелаита (рис. 4м). Это единственный из висмутин-айкинитовых гомологов, который затронули гипергенные изменения: отдельные зерна айкинита корродированы с поверхности англезитом и сульфатом Вi, близким по химическому составу к каннониту на Юго-Коневском месторождении, и оксидом Вi на Пороховском. К сожалению, мелкий размер выделений не позволяет подтвердить их диагностику рентгеновским методом.

Сульфосоли павонитовой и купропавонитовой серий

Структура минералов гомологической серии павонита (Makovicky et al., 1977) состоит из двух типов чередующихся галенитоподобных пластин. Толщина одной всегда соответствует одному октаэдру $Me^{oct}S_6$ ($Me = Ag, Pb, Bi$), чередующемуся с парными колонками пирамид BiS_5 , тогда как толщина другой варьирует в зависимости от числа слабодиформированных октаэдров $Me^{oct}S_6$, расположенных по диагонали толстой галенитоподобной пластины. Число октаэдров – это номер павонитового гомолога N_p , которым минералы серии отличаются друг от друга (Makovicky, 2019). На Юго-Коневском месторождении установлены сульфосоли с $N_p = 4$ (маковицкиит, купромаковицкиит), 5 (павонит), 6 (дантопаит) и 8 (муммеит), а на Пороховском – только маковицкиит.

Относительно недавно (Tora et al., 2012) в самостоятельную серию были выделены купропавонитовые гомологи. От павонитовых они отличаются содержанием и конфигурацией тонкой пластины. Вместо двух координационных Вi пирамид, присутствующих у павонитовых гомологов, они

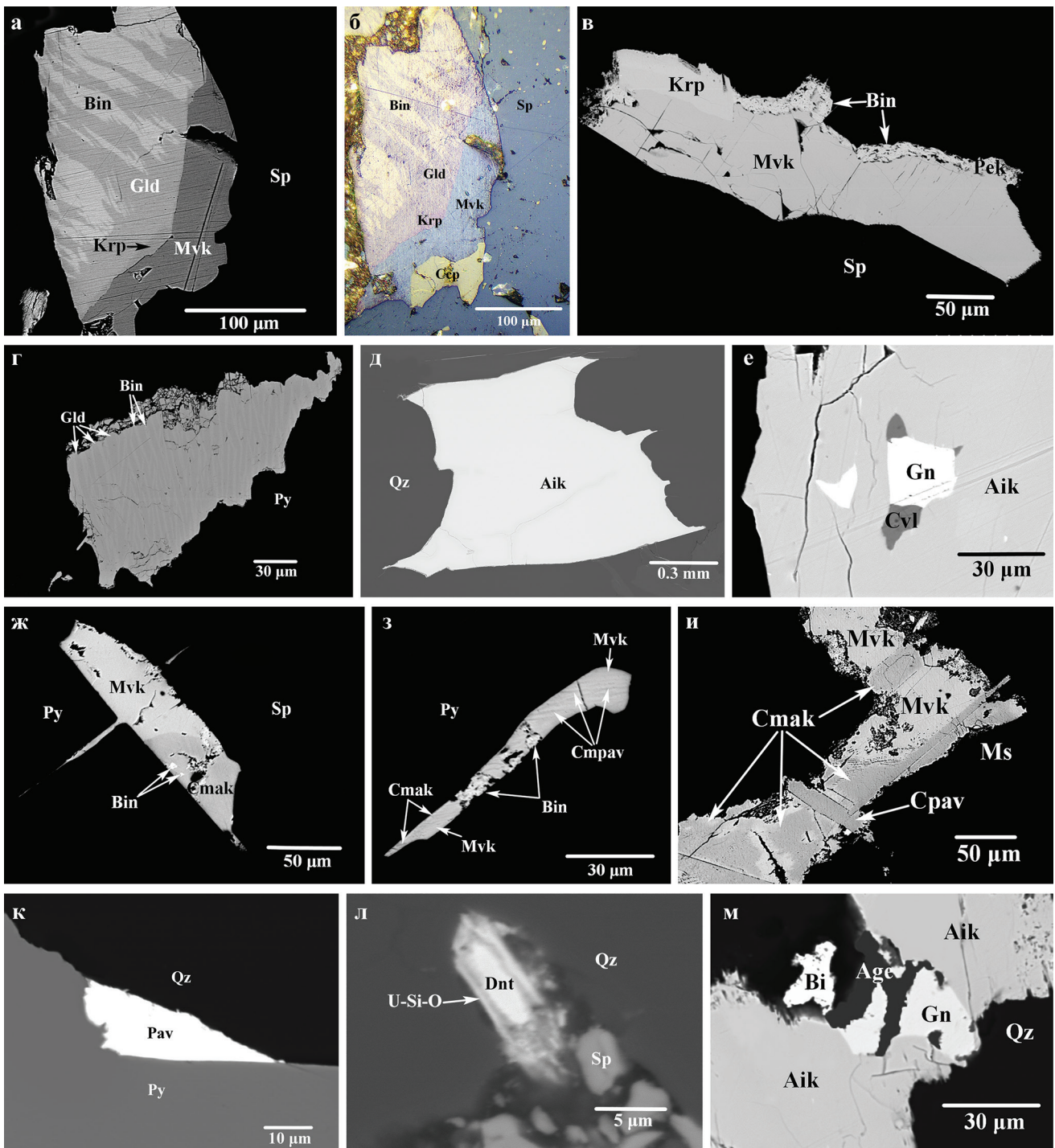


Рис. 4. Морфология сульфосалей Юго-Коневского месторождения: а – сросток висмутина (Bin), глауquita (Gld), крупкаита (Krp) и маковицкиита (Mvk) с халькопиритом (Ccp) в сфалерите (Sp); б – тот же сросток в отраженном свете, никели частично скрещены; в – сросток висмутина, пекоита (Pek), крупкаита и маковицкиита в сфалерите; г – структура распада висмутин-глауцитового состава в пирите (Py); д – крупное зерно айкинита (Aik) в кварце (Qz); е – включения галенита (Gn) и сервеллеита (Cvl) в айкините; ж – сросток маковицкиита и купромаковицкиита (Cmak) на контакте пирита и сфалерита, в купромаковицкиите – мелкие включения висмутина; з – тонкие ламеллы купромакопавонита (Cmpav) и купромаковицкиита (более темные на фото) в маковицкиите (более светлый) с висмутином в пирите; и – сросток маковицкиита, купромаковицкиита и купропавонита (Cpav) в мусковите (Ms); к – зерно павонита (Pav) на контакте пирита и кварца; л – зерно дантопаита с каймой неустановленного уранилсиликата (U-Si-O) в кварце со сфалеритом; м – прожилки ангелаита (Age) в галените с айкинитом и висмутом (Bi) в кварцевой вмещающей породе.

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

Fig. 4. Morphology of sulfosalts from the Yugo-Konevo deposit: а – aggregate of bismuthinite (Bin), gladite (Gld), krupkaite (Krp) and makovickyite (Mvk) with chalcopyrite (Ccp) in sphalerite (Sp); б – the same aggregate in reflected light under partly crossed nicols; в – aggregate of bismuthinite, pekoite (Pek), krupkaite and makovickyite in sphalerite; г – bismuthinite–gladite exsolution lamellae in pyrite (Py); д – large aikinite grain (Aik) in quartz (Qz); е – inclusions of galena (Gn) and cervelleite (Cvl) in aikinite; ж – makovickyite–cupromakovickyite (Cmak) intergrowth at the contact of pyrite and sphalerite and small inclusions of bismuthinite in cupromakovickyite; з – thin lamellae of cupromakopavonite (Cmpav) and cupromakovickyite (darker) in makovickyite (brighter) intergrown with bismuthinite in pyrite; и – intergrowth of makovickyite, cupromakovickyite and cupropavonite (Cpav) in muscovite (Ms); к – pavonite (Pav) grain at the contact of pyrite and quartz; л – dantopaite grain rimmed by an unidentified uranyl silicate (U-Si-O) in quartz with sphalerite; м – veinlets of ángelaite (Age) in galena with aikinite and bismuth (Bi) in quartz matrix.

Here and in Fig. 5, BSE images.

Таблица 3

Параметры элементарных ячеек сульфосолей Юго-Коневского месторождения

Table 3

Unit-cell parameters of sulfosalts from the Yugo-Konevo deposit

№ п/п	№ обр.	Минерал	Сингония	Параметры элементарной ячейки				
				a, Å	b, Å	c, Å	β, °	V, Å ³
1	ЮК-1/1	Висмутин	Ромбич.	4.01(3)	11.29(5)	10.98(4)		496(5)
2	ЮК-1/1	Гладит		4.000(14)	11.48(3)	33.62(12)		1544(8)
3	ЮК-1	Крупкаит		4.0115(8)	11.201(2)	11.562(5)		519.5(3)
4	ЮК-1/1			4.013(3)	11.192(9)	11.575(8)		519.8(6)
5	ЮК-7			4.0251(14)	11.260(7)	11.557(8)		523.8(5)
6	ЮК-8	Айкинит		4.0319(19)	11.272(9)	11.620(6)		528.1(6)
7	ЮК-1/1	Маковицкиит	Монокл.	13.261(4)	4.066(2)	14.663(4)	99.41(3)	779.9(5)
8	545М			13.254(1)	4.0263(4)	14.660(2)	98.93(1)	772.9(1)
9	ЮК-1/1	Купромаковицкиит		13.250(7)	4.0592(19)	29.34(2)	99.23(6)	1558(2)
10	545М			13.348(2)	4.0183(3)	29.588(4)	99.71(1)	1564.3(2)
11	ЮК-1/1	Павонит		13.27(2)	4.083(11)	16.42(3)	93.42(15)	889(3)
12	ЮК-1/1	Купромакопавонит		13.25(3)	4.070(7)	31.20(9)	92.8(2)	1680(7)
13	ЮК-1/1	Купропавонит		13.278(17)	4.081(7)	33.10(5)	93.28(11)	1791(4)

Примечание. № обр. – номер образца.

Note. № обр. – sample number.

содержат одну Вi пирамиду и одну двуглавую призму Pb, а единственный октаэдр здесь заселен двумя атомами Cu в сильно искаженной тетраэдрической координации (Тора et al., 2008). К настоящему моменту известны две сульфосоли, относящиеся к купропавонитовой серии – купромакопавонит (N_p = 4.5) и купропавонит (N_p = 5). Обе также установлены на Юго-Коневском месторождении.

Данные о химическом составе сульфосолей павонитовой и купропавонитовой гомологических серий приведены в таблице 4. Отнесение конкретных анализов к тому или иному минеральному виду осуществлялось расчетным путем согласно процедуре, предложенной (Karup-Möller, Makovicky, 1979). Диагностика подтверждена монокристалльными рентгеновскими данными (табл. 3).

Маковицкиит и **купромаковицкиит** наиболее распространены среди павонитовых гомологов. На Юго-Коневском месторождении они образуют мономинеральные пластинчатые зерна до 0.3 и

0.2 мм, заключенные в сульфидах (пирит, сфалерит, галенит, халькопирит), кварце и мусковите, сложные сростки с висмутин-айкинитовыми гомологами (рис. 4а–в) и тетрадимитом, а также тесные сростания друг с другом и купромакопавонитом, являющиеся результатом распада твердых растворов (рис. 4ж–и). Маковицкиит Пороховского месторождения сростается с самородным висмутом (рис. 5б, ж, м), замещается агрегатом гладита, самородного висмута и, вероятно, других сульфосолей. Маковицкиит обоих месторождений характеризуется широкими вариациями химического состава (табл. 4, ан. 1–13, 33, 34) в отношении Cu (0.30–2.69 а.ф.), Ag (1.36–2.42 а.ф.) и особенно Pb (0–4.64 а.ф.), что, в целом, присуще данной сульфосоли (Тора, Раар, 2008). Химический состав купромаковицкиита (табл. 4, ан. 14–18) значительно менее вариативен и весьма близок к составу этого же минерала из мест его первых находок – месторождений Фелберталь (Австрия) и Байта Бихор (Румыния) (Тора, Раар,

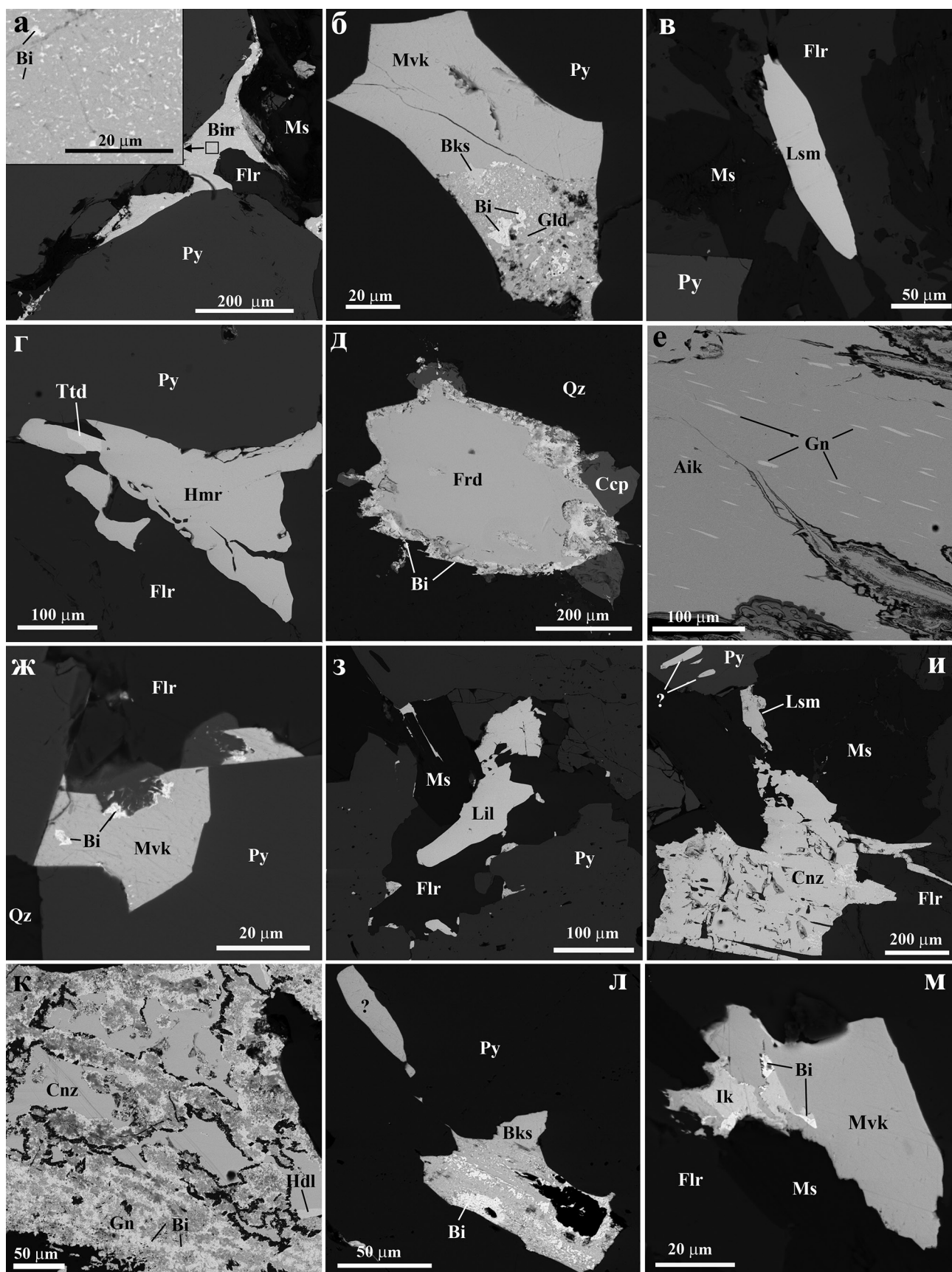


Рис. 5. Морфология сульфосолей Пороховского месторождения: а – висмутин (Bin) с эмульсионными включениями самородного висмута (Bi) в ассоциации с флюоритом (Flr) и мусковитом (Ms) в интерстиции пирита (Py); б – сросток гладита (Gld), маковицкиита (Mvk), баксанита (Bks) и самородного висмута в пирите; в – линдстрёмит (Lsm) во флюорите с мусковитом и пиритом; г – хаммарит (Hmr) с включением тетрадимита (Ttd) на контакте флюорита и пирита; д – фридрихит (Frd) с каймой самородного висмута и халькопирита (Ccp) в кварце (Qz); е – ориентированные включения галенита (Gn) в айкините (Aik); ж – сросток маковицкиита с включением самородного висмута и пирита в ассоциации с кварцем и мусковитом; з – лиллианит (Lil) с мусковитом и флюоритом в интерстициях пирита; и – канницарит (Cnz) и линдстрёмит в ассоциации с флюоритом, мусковитом и пиритом с включением неидентифицированной сульфосоли Bi (?); к – реликты канницарита в тонкозернистом агрегате галенита и самородного висмута с включением хедлейита (Hdl); л – баксанит с включениями самородного висмута в пирите, (?) – неидентифицированная сульфосоли Bi-Pb; м – сросток икунолита (Ik) и маковицкиита с включениями самородного Bi в мусковите и флюорите.

Fig. 5. Morphology of sulfosalts of the Porokhovskoye deposit: а – interstitial bismuthinite (Bin) with emulsion of native bismuth (Bi) in assemblage with fluorite (Flr) and muscovite (Ms) in pyrite (Py); б – intergrowth of gladite (Gld), makovickyite (Mvk), baksanite (Bks) and native bismuth in pyrite; в – lindströmite (Lsm) in fluorite with muscovite and pyrite; г – hammarite (Hmr) with tetradymite (Ttd) inclusion at the contact of fluorite and pyrite; д – friedrichite (Frd) rimmed by native bismuth and chalcopyrite (Ccp) in quartz; е – oriented inclusions of galena (Gn) in aikinite (Aik); ж – intergrowth of makovickyite with native bismuth inclusions and pyrite in assemblage with quartz and muscovite; з – interstitial lillianite (Lil) with muscovite and fluorite in pyrite; и – cannizzarite (Cnz) and lindströmite in assemblage with fluorite, muscovite, and pyrite with inclusions of an unidentified Bi sulfosalt (?); к – relics of cannizzarite in a fine-grained aggregate of galena and native bismuth with inclusions of hedleyite (Hdl); л – baksanite with native bismuth inclusions and unidentified Bi sulfosalt (?) in pyrite; м – intergrowth of ikunolite (Ik) and makovickyite with native bismuth inclusions in muscovite and fluorite.

2008). Примесь Cd в анализах обоих сульфосолей традиционно трактуется, как изоморфная к Pb: см., напр., Тора, Рааг, (2008). Во многих изученных зернах маковицкиита Юго-Коневского месторождения, кроме этого, установлена примесь Se, отсутствующая в составе купромаковицкиита. Монокристалльные рентгеновские данные для обоих минералов указаны в табл. 3, №№ 7–10.

В отраженном свете оба минерала сходны: серовато-белые, намного светлее вмещающего сфалерита, но темнее пирита. Двуотражение отчетливое. В скрещенных николях маковицкиит и купромаковицкиит легко отличаются от висмутин-айкинитовых гомологов, с которыми они срastaются, благодаря синевато-серым и серо-голубым эффектам анизотропии (рис. 4б). Спектры отражения обоих минералов (табл. 5; рис. 6) имеют сложный профиль с максимумом в синей области и плавным снижением к области красной. Спектры маковицкиита и купромаковицкиита из Юго-Коневского месторождения и мест их первых находок (Тора, Рааг, 2008) сходны, однако у южно-уральских сульфосолей максимум отражения отмечен чуть раньше – в районе 440 нм по сравнению с 460–470 нм у вторых (рис. 6).

На территории Российской Федерации безмедистый и бессвинцовистый маковицкиит ранее отмечался среди висмутовых минералов месторождения Пасечное на Дальнем Востоке в виде редких включений размером 1–5 мкм в арсенипирите

и скородите (Гребенникова и др., 2021). Наши находки этого минерала – первые на Южном Урале. Что касается купромаковицкиита, то его находка на Юго-Коневском месторождении, скорее всего, первая на территории всей России.

Павонит установлен в виде редких зерен до 40 мкм в пирите и на контакте последнего с кварцем (рис. 4к). Диагностика минерала основана на данных его химического состава (табл. 4, ан. 19–22) и подтверждена монокристалльным рентгеновским методом (табл. 3, № 11). В отраженном свете он выглядит чуть темнее пирита, двуотражение ясное. В скрещенных николях павонит отчетливо анизотропен в блеклых сероватых тонах.

Поскольку в идеальной формуле павонита отсутствует медь, то для корректности отнесения того или иного химического состава к этому минеральному виду правомерно воспользоваться дополнительной процедурой, предложенной (Makovicky et al., 2010) для безмедистых Ag-Bi-сульфосолей. Так, в полученной нами эмпирической формуле павонита (табл. 4, ан. 19) $\text{Cu}_{0.35}\text{Ag}_{0.70}\text{Pb}_{0.32}\text{Bi}_{2.81}\text{S}_{5.00}$ сумма катионов при расчете на $S = 5$ а.ф. составляет 4.18, а без учета меди – 3.83 а.ф. по сравнению с 4 в идеальной формуле AgBi_3S_5 . На т. н. «замещающую» медь ($^{\circ}\text{Cu}$) («substitutional copper» согласно (Karup-Möller, Makovicky, (1979)), т. е. медь, потенциально заселяющую октаэдрические позиции в идеальной структуре минерала, приходится 4 –

Таблица 4
Химический состав минералов павонитовой и купропавонитовой серий и других сульфоселей, сульфидов и сульфотеллуридов (мас. %) *Table 4*
Chemical composition of minerals of the pavonite and cupropavonite series and other sulfosalts, sulfides and sulfotellurides (wt. %)

№ ан.	№ обр.	Минерал	Cu	Ag	Pb	Cd	Bi	S	Se/Te*	Сумма	N _p	N _{p2}	N _{p3}	Кристаллохимическая формула
1	ЮК-1/1		2.94	7.84	1.63	—	68.15	18.32	0.15	99.03	4	4.15	3.78	Cu _{1.45} Ag _{2.28} Pb _{0.25} Bi _{10.24} S _{17.94} Se _{0.06}
2	1545M		3.10	8.00	0.98	0.23	67.64	18.54	0.18	98.67	4	4.27	3.88	Cu _{1.51} Ag _{2.30} Pb _{0.15} Cd _{0.06} Bi _{10.03} S _{17.93} Se _{0.07}
3	ЮК-1/1		3.14	8.13	1.26	—	68.84	18.22	—	99.59	4	4.25	3.86	Cu _{1.57} Ag _{2.39} Pb _{0.19} Bi _{10.43} S _{18.00}
4	1545M		3.59	7.21	0.96	0.16	68.96	18.68	—	99.56	4	3.99	3.56	Cu _{1.75} Ag _{2.07} Pb _{0.14} Cd _{0.04} Bi _{10.20} S _{18.00}
5	1545M		3.93	5.82	1.32	0.16	68.90	18.63	1.75	100.51	4	3.57	3.12	Cu _{1.84} Ag _{1.61} Pb _{0.19} Cd _{0.04} Bi _{9.84} S _{17.34} Se _{0.66}
6	ЮК-1/1		4.30	6.24	0.77	—	68.98	18.75	0.13	99.17	4	3.75	3.25	Cu _{2.07} Ag _{1.78} Pb _{0.11} Bi _{10.13} S _{17.95} Se _{0.05}
7	1545M	Маковицкиит	4.61	5.79	0.10	0.71	68.54	18.71	0.07	98.53	4	3.71	3.18	Cu _{2.23} Ag _{1.65} Pb _{0.01} Cd _{0.19} Bi _{10.10} S _{17.97} Se _{0.03}
8	ЮК-1/1		4.68	5.66	3.72	—	65.91	18.51	0.26	98.74	4	3.99	3.43	Cu _{2.28} Ag _{1.63} Pb _{0.56} Bi _{9.78} S _{17.90} Se _{0.10}
9	ЮК-1/1		4.74	5.67	1.39	—	69.16	18.64	—	99.60	4	3.69	3.15	Cu _{2.31} Ag _{1.63} Pb _{0.21} Bi _{10.24} S _{18.00}
10	ЮК-1/1		4.94	5.75	0.24	—	69.18	18.86	0.08	99.05	4	3.68	3.12	Cu _{2.38} Ag _{1.63} Pb _{0.04} Bi _{10.11} S _{17.97} Se _{0.03}
11	1545M		5.13	5.91	0.40	0.17	68.72	18.75	—	99.08	4	3.83	3.24	Cu _{2.48} Ag _{1.69} Pb _{0.06} Cd _{0.05} Bi _{10.12} S _{18.00}
12	ЮК-1/1		5.44	5.09	4.64	—	64.26	18.51	—	97.94	4	4.11	3.45	Cu _{2.67} Ag _{1.47} Pb _{0.70} Bi _{9.59} S _{18.00}
13	1545M		5.79	4.98	3.02	0.40	65.38	18.80	1.87	100.24	4	4.02	3.34	Cu _{2.69} Ag _{1.36} Pb _{0.43} Cd _{0.11} Bi _{9.23} S _{17.30} Se _{0.70}
14	1545M		7.13	4.24	7.88	0.22	61.22	19.11	—	99.80	4	4.64	3.75	Cu _{3.39} Ag _{1.19} Pb _{1.15} Cd _{0.06} Bi _{8.83} S _{18.00}
15	ЮК-1/1		7.32	4.21	9.25	—	59.83	17.74	—	98.34	4	4.85	3.91	Cu _{3.75} Ag _{1.27} Pb _{1.45} Bi _{9.32} S _{18.00}
16	1545M	Купромаковицкиит	7.80	4.03	7.54	0.53	61.43	18.42	—	99.75	4	4.72	3.76	Cu _{3.85} Ag _{1.17} Pb _{1.14} Cd _{0.15} Bi _{9.21} S _{18.00}
17	1545M		7.88	4.37	7.88	0.59	59.63	18.68	—	99.03	4	5.05	4.04	Cu _{3.83} Ag _{1.25} Pb _{1.18} Cd _{0.16} Bi _{8.82} S _{18.00}
18	1545M		7.96	4.11	7.69	0.54	62.56	18.28	—	101.14	4	4.74	3.78	Cu _{3.96} Ag _{1.21} Pb _{1.17} Cd _{0.15} Bi _{9.45} S _{18.00}
19	ЮК-1/1		2.44	8.25	7.26	—	64.00	17.50	—	99.45	5	4.92	4.59	Cu _{0.35} Ag _{0.70} Pb _{0.32} Bi _{2.81} S _{5.00}
20	ЮК-1/1	Павонит	2.53	8.39	7.01	—	64.61	17.56	—	100.10	5	4.96	4.62	Cu _{0.36} Ag _{0.71} Pb _{0.31} Bi _{2.82} S _{5.00}
21	ЮК-1/1		2.61	8.11	10.64	—	61.42	17.46	—	100.24	5	5.44	5.06	Cu _{0.38} Ag _{0.69} Pb _{0.47} Bi _{2.70} S _{5.00}
22	ЮК-1/1		3.28	8.43	6.85	—	64.53	17.03	—	100.12	5	5.20	4.75	Cu _{0.49} Ag _{0.74} Pb _{0.31} Bi _{2.91} S _{5.00}
23	ЮК-1/1	Дантопаит	1.14	10.16	8.77	—	62.21	17.39	—	99.67	6	5.89	5.72	Cu _{0.73} Ag _{0.82} Pb _{1.72} Bi _{12.07} S _{22.00}
24	ЮК-1/1	Муммеит	4.24	13.48	3.52	—	60.48	17.81	0.20	99.73	8	9.13	8.31	Cu _{1.56} Ag _{2.91} Pb _{0.40} Bi _{6.74} S _{13.00}
25	ЮК-1/1	Купромакопавонит	7.19	4.26	13.42	—	56.61	16.97	—	98.45	4.5	5.44	4.46	Cu _{8.13} Ag _{2.83} Pb _{4.65} Bi _{19.46} S _{38.00}
26	ЮК-1/1		7.25	4.23	14.39	—	56.56	17.41	—	99.74	4.5	5.53	4.54	Cu _{7.99} Ag _{2.74} Pb _{4.85} Bi _{18.93} S _{38.00}
27	ЮК-1/1	Купромакопавонит	7.98	4.51	12.34	—	57.80	17.92	—	100.55	4.5	5.58	4.51	Cu _{8.54} Ag _{2.84} Pb _{4.05} Bi _{18.80} S _{38.00}
28	1545M	Купропавонит	7.09	6.22	7.96	0.36	58.26	18.75	0.23	98.87	5	5.85	4.84	Cu _{0.95} Ag _{0.49} Pb _{0.33} Cd _{0.03} Bi _{2.38} S _{9.98} Se _{0.02}
29	ЮК-12	Ангелаит	15.55	13.42	25.13	—	28.91	16.24	0.14	99.39				Cu _{1.93} Ag _{0.98} Pb _{0.95} Bi _{1.09} S _{3.99} Se _{0.01}
30	ЮК-12	Берриит	6.34	7.18	21.09	—	49.11	17.15	—	100.87				Cu _{2.98} Ag _{1.99} Pb _{3.04} Bi _{7.03} S _{16.00}
31	ЮК-4а	Матильдит	—	28.72	—	—	54.85	16.87	—	100.44				Ag _{1.01} Bi _{1.00} S _{2.00}
32	ЮК-1/1	Падераит	9.97	0.41	5.84	—	61.74	17.23	0.11	95.30**				Cu _{6.40} Ag _{0.16} Pb _{1.15} Bi _{12.06} S _{21.94} Se _{0.06}
Пороховское месторождение														
33	2013/116.3	Маковицкиит	0.63	8.82	—	—	69.71	19.31	0.50	98.96	4	3.75	3.67	Cu _{0.30} Ag _{2.42} Bi _{9.90} S _{17.88} Te _{0.12}
34	2013/116.3	Маковицкиит	3.98	4.95	11.22	—	62.01	17.25	0.40	99.81	4	4.33	3.83	Cu _{2.09} Ag _{1.53} Pb _{1.80} Bi _{9.86} S _{17.89} Te _{0.11}
35	2022/139.6	Лиллианит	1.53	0.52	46.18	—	36.15	15.46	—	99.84				Cu _{0.30} Ag _{0.06} Pb _{2.77} Bi _{2.15} Se _{0.00}

№ ан.	№ обр.	Минерал	Cu	Ag	Pb	Cd	Bi	S	Se/Te*	Сумма	N _p	N _{p2}	N _{p3}	Кристаллохимическая формула
36	2042ат/73	Каннищарит	—	—	34.08	—	49.62	15.79	—	99.48				Pb _{7.68} Bi _{11.10} S _{23.00}
37	2042ат/73	«Бурсаит»	1.28	—	46.55	—	36.78	15.08	—	99.69				Cu _{0.45} Pb _{5.04} Bi _{13.95} S _{10.56}
38	2013/116.3	Икунолит	—	—	—	—	89.53	10.47	—	100.00				Bi _{13.97} S _{3.03}
39	2042ат/73	Хедлейит	—	—	—	—	74.19	—	25.60	99.79				Bi _{16.39} Te _{3.61}
40	2022/135.6	Баксанит	—	—	5.56	—	71.21	6.41	16.40	99.58				Bi _{5.18} Pb _{0.41} Te _{1.96} S _{3.04}
41	2033/77.4	Тетрадимит	—	—	5.44	—	71.02	6.03	17.23	99.72				Bi _{5.26} Pb _{0.41} Te _{2.09} S _{2.91}
42	2013/116.3	Тетрадимит	—	—	—	—	58.68	4.79	36.48	99.95				Bi _{1.96} Te _{2.00} S _{1.04}

Примечание. N_p – номер павонитового (купропавонитового) гомолога, соответствующий структурным данным; N_{p2} и N_{p3} – значения павонитового (купропавонитового) гомолога, вычисленные из его химического состава в соответствии с рекомендациями (Кагур-Мёллер, Маковичку, 1979). Формулы минералов рассчитаны на сумму S + Se(Te), равную 2 а.ф. (матильдит), 3 а.ф. (тетрадимит), 4 а.ф. (ангелит, икунолит), 5 а.ф. (павонит, купропавонит, баксанит), 6 а.ф. (лиллианит), 10 а.ф. (хедлейит), 11 а.ф. («бурсаит»), 13 а.ф. («муммеит»), 16 а.ф. (берриит), 18 а.ф. (маковичкуит, купромаковичкуит), 22 а.ф. (дантопаит, падеарит), 23 а.ф. (каннищарит), 38 а.ф. (купромакопавонит). * – Se – для Юго-Коневского месторождения, Te – для Пороховского месторождения. ** – Низкая сумма ан. 32 объясняется вычетом примеси вмещающего пирита.

Note. N_p – number of the pavonite (cupropavonite) homologue corresponding to structural data. N_{p2} and N_{p3} – numbers of the pavonite (cupropavonite) homologue based on its chemical composition according to recommendations of (Kagur-Möller, Makovicky, 1979). The empirical formulas are recalculated to the S + Se(Te) sum of 2 apfu (matildite), 3 apfu (tetradymite), 4 apfu (angelaite, ikunolite), 5 apfu (pavonite, cupropavonite, baksanite), 6 apfu (lillianite), 10 apfu (hedleyite), 11 apfu («bursait»), 13 apfu (mummeite), 16 apfu (berryite), 18 apfu (makovickyite, cupromakovickyite), 22 apfu (dantopaite, padearite), 23 apfu (cannizzarite), 38 apfu (cupromakopavonite). * – Se – for the Yugo-Konevo deposit, Te – for the Porokhovskoe deposit. ** – The low total of an. 32 is due to the subtraction of pyrite from the matrix.

Таблица 5

Коэффициенты отражения маковичкуита и купромаковичкуита Юго-Коневского месторождения

Table 5

Reflectance values of makovickyite and cupromakovickyite of the Yugo-Konevo deposit

Длина волны λ (нм)	Маковичкуит		Купромаковичкуит	
	R _{max}	R _{min}	R _{max}	R _{min}
400	48.3	42.3	48.4	41.4
420	48.6	42.5	48.7	41.8
440	49.3	42.8	49.0	42.3
460	49.0	42.4	48.6	42.1
470	48.8	42.1	48.4	41.9
480	48.6	41.8	48.2	41.7
500	48.3	41.5	47.8	41.4
520	47.8	41.2	47.3	41.1
540	47.2	40.9	46.9	40.8
546	47.1	40.9	46.8	40.8
560	46.7	40.7	46.4	40.6
580	46.4	40.6	46.0	40.4
589	46.2	40.6	45.9	40.3
600	46.0	40.5	45.7	40.2
620	45.8	40.4	45.4	40.1
640	45.6	40.3	45.3	39.9
650	45.6	40.3	45.2	39.8
660	45.5	40.2	45.0	39.6
680	45.3	40.0	44.9	39.4
700	45.1	39.8	44.7	39.2

3.83 = 0.17 а.ф. Соответственно, на долю т. н. «интерстициальной» меди (ⁱCu) («interstitial copper» согласно (Кагур-Мёллер, Маковичку, 1979)), которая располагается в межслоевых позициях структуры, остается 0.18 а.ф. «Замещающая» медь добавляется к Ag (0.70 + 0.17 = 0.87), а «интерстициальная» – к Bi (2.81 + 0.18 = 2.99). Далее, из свинца вычитается ⁱCu (0.32–0.18), и остаток (0.14) распределяется поровну (по 0.07 а.ф.) между Ag и Bi. В результате получаем формулу Ag_{0.94}Bi_{3.06}S₅, близкую к идеальной формуле AgBi₃S₅, что подтверждает корректность химического анализа и отнесение данного состава к павониту.

Дантопаит, еще один безмедистый член павонитовой серии, образует очень мелкие, до 7 мкм, включения в сфалерите и кварце, окруженные каймой неуставленного U-силиката (рис. 4л). В силу малого размера выделений минерал диагностирован только по химическому составу (табл. 4, ан. 23), однако корректность такой диагностики подтверждена с помощью процедуры, описанной выше. В эмпирической формуле дантопаита Cu_{0.73}Ag_{3.82}Pb_{1.72}Bi_{12.07}S_{22.00} на «интерстици-

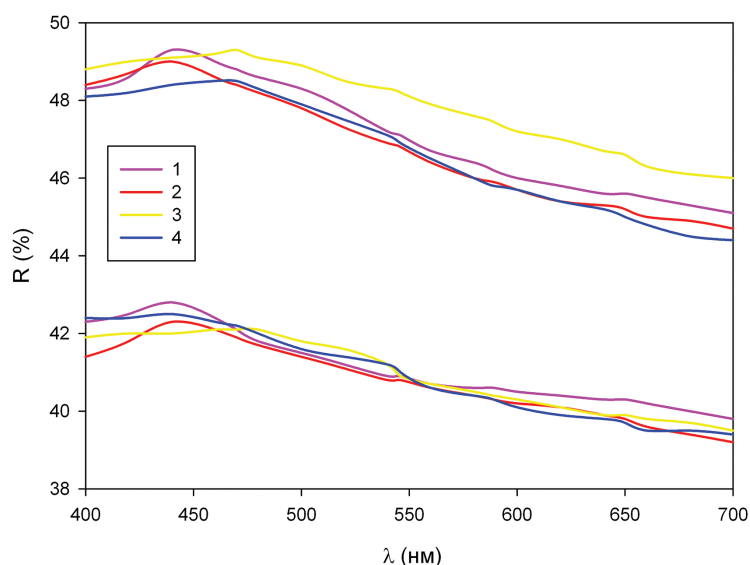


Рис. 6. Спектры отражения маковицкиита и купромаковицкиита (оригинальные и литературные данные).

1 – маковицкиит, Юго-Коневское месторождение; 2 – купромаковицкиит, Юго-Коневское месторождение; 3 – маковицкиит, месторождение Фелбертал, Австрия (Тора, Паар, 2008), 4 – купромаковицкиит, месторождение Баита Бихор, Румыния (Тора, Паар, 2008).

Fig. 6. Reflectance spectra of makovickyite and cupromakovickyite (our and literature data).

1 – makovickyite, Yugo-Konevo deposit; 2 – cupromakovickyite, Yugo-Konevo deposit; 3 – makovickyite, Felbertal deposit, Austria (Tora, Paar, 2008); 4 – cupromakovickyite, Băița Bihor deposit, Romania (Tora, Paar, 2008).

альную» медь (${}^i\text{Cu}$) приходится 0.34 а.ф., а на «замещаемую» (${}^s\text{Cu}$) соответственно, 0.39 а.ф. Первая добавляется к Bi ($12.07 + 0.34 = 12.41$), а вторая – к Ag ($3.82 + 0.39 = 4.21$). Далее, из свинца вычитается ${}^i\text{Cu}$ ($1.72 - 0.34 = 1.38$), и оставшаяся часть распределяется поровну (т. е. по 0.69 а.ф.) между Ag и Bi . В результате получается формула $\text{Ag}_{4.90}\text{Bi}_{13.10}\text{S}_{22}$, близкая к идеальной формуле дантопаита $\text{Ag}_5\text{Bi}_{13}\text{S}_{22}$. В отраженном свете минерал выглядит белым, существенно ярче вмещающего сфалерита. Наша находка этой сульфосоли является первой на территории Российской Федерации.

Муммеит, предположительно, идентифицирован по химическому составу (табл. 4, ан. 24) в единственном зерне размером около 20 мкм, обнаруженном на контакте сфалерита и кварца. По сравнению с муммеитом из места его первой находки – рудника Аляска в Колорадо, США (Karup-Möller, Makovicky, 1992) юго-коневский минерал характеризуется дефицитом Pb . В отраженном свете муммеит выглядит белым на фоне серого сфалерита. Анизотропия отчетливая, в серых тонах, однако в слегка раскрещенных николях появляются коричневатые-желтые и серо-голубые цветные эффекты,

характерные для этого минерала (Karup-Möller, Makovicky, 1992). В связи с малым размером минерала его рентгеновское исследование не проведено.

В Российской Федерации муммеит ранее отмечался в рудах Партизанского скарново-полиметаллического месторождения на Дальнем Востоке (Симаненко, Раткин, 2008) и в составе сульфидной минерализации, приуроченной к кварц-хлоритовым метасоматитам Ялуниногорского гранитоидного массива на Среднем Урале (Прибавкин и др., 2018а). В первом случае муммеит описан в виде агрегата удлиненных пластинчатых кристаллов размером 40×7 мкм, сростающегося с селеножозеитом и образующего вместе с ним включение в зерне самородного висмута. Во втором случае сростки муммеита и гессита размером до 0.2 мм заключены в халькопирите. В обоих случаях минерал диагностирован по химическому составу, однако в отличие от муммеита из места первой его находки в нем фиксируется либо полное отсутствие Cu (Партизанское месторождение), либо ее резкий дефицит (Ялуниногорский массив). Значение павонитового гомолога для сульфосоли из Партизанского месторождения составляет 8.76 (Симаненко, Раткин,

2008). Для сульфосоли из Ялуниногорского массива эти значения рассчитаны нами по формулам (Karup-Möller, Makovicky, 1979) и соответствуют $N_{p2} = 9.70$ и $N_{p3} = 9.53$. Таким образом, в обоих случаях эти показатели отличаются от структурного значения для муммеита ($N_p = 8$), поэтому мы не исключаем, что «муммеит» как из Партизанского месторождения, так и из Ялуниногорского массива могут быть новыми членами павонитовой гомологической серии с $N_p = 9$ и 10 соответственно. Для доказательства этих предположений требуется рентгеноструктурный анализ обоих минералов. В любом случае, находка муммеита на Юго-Коневском месторождении, вероятно, первая на Южном Урале.

Купромакопавонит, единственный среди павонитовых и купропавонитовых гомологов член с нецелочисленным номером $N_p = 4.5$, достоверно установлен в виде тонких ламелей длиной до 30 мкм, тесно срастающихся с маковицкиитом (рис. 4з). Данная структура является результатом распада высокотемпературной гомогенной фазы (Тора et al., 2012). Юго-Коневский минерал (табл. 4, ан. 25–27) обогащен свинцом (4.05–4.85 а.ф.) по сравнению с голотипом купромакопавонита из месторождения Фелберталь, Австрия (Тора et al., 2012), где он в дефиците ($Pb + Cd = 3.15$ а.ф.) по сравнению с 4 а.ф. в идеальной формуле минерала $Cu_3Ag_3Pb_4Bi_{19}S_{38}$. Тем не менее, принадлежность южно-уральской сульфосоли к купромакопавониту не вызывает сомнений, о чем свидетельствуют расчетные значения N_{p3} (4.46, 4.51, 4.54) по сравнению с 4.48 у голотипа (Тора et al., 2012), а также монокристалльные рентгеновские данные (табл. 3, № 12). Наша находка этого минерала является первой на территории Российской Федерации и второй в мире.

Купропавонит встречается в виде ламелей до 70 мкм в агрегате купромаковицкиита-маковицкиита в мусковит-кварцевой вмещающей породе (рис. 4и). Он диагностирован по химическому составу (табл. 4, ан. 28) и параметрам элементарной ячейки (табл. 3, № 13). По оптическим свойствам купропавонит практически идентичен павониту. Купропавонит ранее неоднократно отмечался в Шарташском массиве, относящемся к Берёзовскому рудному району на Среднем Урале в составе структур распада твердых растворов павонитовой и висмутин-айкинитовой серий (Прибавкин и др., 1997; Спиридонов и др., 1997; Прибавкин и др., 2018б). Наша находка этой сульфосоли, вероятно, первая на Южном Урале.

Среди сульфосолей еще одной гомологической серии – **лиллианитовой** – встречается только лиллианит ($N_{chem} = 3.77$), который на Пороховском месторождении образует мономинеральные зерна до 0.25 мм в мусковите и флюорите, ассоциирующими с пиритом, (рис. 5з; табл. 4, ан. 35) и сростки с линдстрёмитом до 0.2 мм в мусковит-флюоритовом агрегате.

Другие висмутовые минералы

Ангелаит обнаружен в единственном образце с Юго-Коневского месторождения. Он слагает тонкие прожилки до 30 мкм в галените и айкините на контакте последнего с самородным висмутом в кварц-флюоритовой породе (рис. 4м). Химический состав (табл. 4, ан. 29) близок к теоретической формуле минерала. Отражательная способность ангелаита близка к таковой у вмещающих галенита и айкинита, однако ангелаит хорошо различим по характерному слабо зеленоватому оттенку и особенно по сильным цветным эффектам анизотропии – бледно-серым, темно-зеленым и темно-синим. Ангелаит на территории Российской Федерации ранее отмечался в рудных ассоциациях Мышьяковой Шахты Питкярантского рудного поля (Иващенко, Голубев, 2015), однако в его химическом составе минерала отсутствует Pb, поэтому он, очевидно, не может быть отнесен к данной сульфосоли. С точки зрения достоверности диагностики наша находка этого минерала, вероятно, первая в России.

Берриит установлен в том же образце, что и ангелаит, в составе сростка с айкинитом размером до 30 мкм. Совместно с ними наблюдаются Cu-содержащий сервеллеит, пирит и халькопирит. Минерал диагностирован по химическому составу (табл. 4, ан. 30) и оптическим свойствам – голубовато-зеленоватому цвету в отраженном свете и отчетливым цветным эффектам анизотропии в голубоватых тонах.

Матильдит образует вроски до 50 мкм в галените со сфалеритом, пиритом, халькопиритом и молибденитом в кварц-флюорит-мусковитовой породе. Химический состав минерала (табл. 4, ан. 31) практически совпадает с идеальной формулой. В отраженном свете матильдит бледно-кремовый. От вмещающего галенита он хорошо отличается по заметному двуотражению (матильдит чуть светлее галенита в наиболее светлом положении и чуть темнее его в наиболее темном положении) и цветным эффектам анизотропии.

Cu-Ag-Pb-Bi-сульфосоли, предположительно отнесенная к *падераиту*, обнаружена в единственном зерне размером 30×50 мкм, заключенном в пирите. Химический состав минерала (табл. 4, ан. 32) не противоречит падераиту в части содержания Cu, Ag и Pb, в то время, как количество Bi слегка завышено по сравнению с падераитом из других мест: 12.06 а.ф. по сравнению с 11.4 а.ф. (см., напр., Mumme, Žák, 1985; Cook, Ciobanu, 2003; Tora, Makovicky, 2006). В отраженном свете минерал светло-серый с кремовым оттенком, его отражательная способность ниже, чем у вмещающего пирита.

Канницарит на Пороховском месторождении обнаружен в образцах из двух скважин. Минерал представлен ксеноморфными выделениями с размером сечения до 50 мкм (рис. 5и), расположенными в интерстициях флюорита и мусковита, ассоциирующихся с пиритом, который содержит включения точно неидентифицированной сульфосоли Bi-Pb. В схожей позиции находится линдстрёмит. Канницарит содержит тонкие включения самородного висмута и сульфосоли, близкой по составу линдстрёмиту. Также канницариту соответствует состав гомогенных участков ксеноморфных полиминеральных агрегатов из флюорит-мусковитового жильного агрегата. Размер участков достигает 70 мкм. Канницарит замещается тонкозернистым агрегатом, состоящим из самородного висмута и галенита, возможно, также с примесью субмикронных зерен других Pb-Bi сульфосолей (рис. 5к). Канницарит сростается с теллуридом Bi, соотношение компонентов в котором близко к хедлейиту. В обоих случаях канницарит отличается хорошей полируемостью, анизотропен. Химический состав проанализированных зерен близок, но в одном случае содержит примесь Ag (табл. 4, ан. 36). Химический состав хорошо рассчитывается на формулу канницарита, но ближе к не утвержденному минералу, зафиксированному как UM1989-22-S:BiPb. Форма выделений отличается от листоватой, типичной для канницарита. Минерал требует доизучения.

Cu-Pb-Bi-сульфосоли, химический состав которой ближе всего к дискредитированному минералу *бурсаиту*, обнаружена на Пороховском месторождении в виде гипидиоморфных включений с удлиненным сечением размером до 0.12 мм в максимальном измерении в пирите (рис. 5и, л, табл. 4, ан. 37). По сравнению с пиритом минерал отчетливо

мягче, анизотропен, имеет более низкое отражение и хуже поддается полировке, В отраженном свете и на изображении в обратно-рассеянных электронах гомогенный. Минерал требует доизучения.

Среди висмутовых минералов Юго-Коневского и Пороховского месторождений важное место занимает **самородный висмут**. Этот минерал преимущественно образует включения в сульфосолях, входит в состав тонкозернистых продуктов распада сульфосолей, реже сростается с висмутином, сульфосолями (рис. 4м, 5а). Максимальный размер сечения самородного Bi в сростке с висмутином на Пороховском месторождении достигал 35 мкм.

Среди минералов Bi, сульфиды, сульфотеллуриды и теллуриды на Юго-Коневском и Пороховском месторождениях распространены в значительно меньшей степени, чем сульфосоли Bi и самородный висмут. Чаще всего теллуриды и сульфотеллуриды Bi встречаются в виде сростков и включений в висмутовых сульфосолях. К сожалению, рентгеновское исследование сульфосолей, сульфотеллуридов и сульфидов, описанных в данном разделе, не выполнено из-за мелкого размера их выделений.

Баксанит найден только на Пороховском месторождении, где он образует ксеноморфное включение размером до 0.1 мм в пирите. Баксанит содержит включения самородного висмута, в сходной позиции наблюдается гипидиоморфное зерно недиагностированной сульфосоли Pb-Bi, состав которой близок к сходному по морфологии и положению «бурсаиту» (рис. 5б, л, табл. 4, ан. 40, 41).

Тетрадимит обнаружен в виде сростка с линдстрёмитом на Пороховском месторождении (рис. 5г, табл. 4, ан. 42), размер выделения 45 мкм. На уровне точности ЭДС встречен во включениях в сульфосолях висмутин-айкинитовой гомологической серии на обоих месторождениях.

Хедлейит тесно ассоциирует с канницаритом, зерно имеет удлиненное сечение размером 20 мкм (рис. 5к, табл. 4, ан. 39). По сравнению с канницаритом имеет желтоватый оттенок и более высокое отражение. Отчетливо анизотропен. Принадлежность к минеральному виду требует подтверждения рентгеновскими методами.

Икунолит встречен в одном образце Пороховского месторождения. Минерал образует включение в ксеноморфном зерне маковицкиита (рис. 5м, табл. 4, ан. 38).

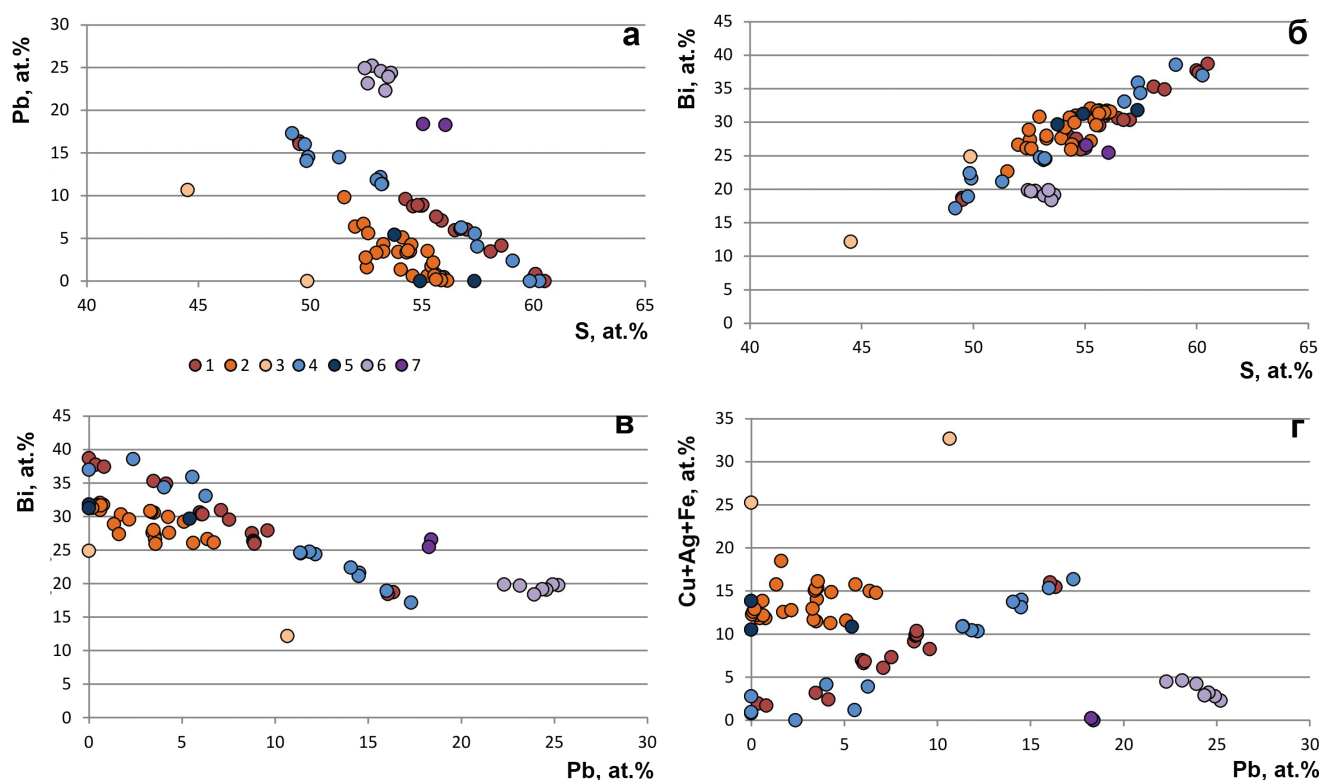


Рис. 7. Бинарные диаграммы, демонстрирующие разнообразие химических составов висмутовых сульфосолей Юго-Коневского (1–3) и Пороховского (4–7) месторождений.

1, 4 – висмутин-айкинитовая гомологическая серия; 2, 5 – павонитовая и купропавонитовая гомологические серии; 3 – ангелаит, матильдит; 6 – лиллианитовая гомологическая серия; 7 – канницарит.

Fig. 7. Binary plots showing the diversity of chemical composition of Bi-sulfosalts of the Yugo-Konevo (1–3) and Porokhovskoe (4–7) deposits.

1, 4 – bismuthinite-aikininite homologue series; 2, 5 – pavonite and cupropavonite homologue series; 3 – ángelaite, matildite; 6 – lillianite homologue series; 7 – cannizzarite.

Обсуждение и выводы

Висмутовая минерализация типична для месторождений W, в том числе, связанных с гранитным магматизмом (Повилайтис, 1975; Спиридонов и др., 1997; Золоев и др., 2004; Damdinova et al., 2019). Не являются исключением Юго-Коневское и Пороховское месторождения. Несмотря на то, что продуктивные жилы залегают в разных вмещающих породах и на различном удалении от интрузии, минеральный состав жил и, в частности, минералов Bi в них сходен, что подтверждает представления о единстве процесса формирования руд изученных месторождений (Покровский, 1950; Золоев и др., 2004) и предполагаемой близости условий их образования (Рогов и др., 2023).

Соотношение основных компонентов в представителях различных гомологических серий на обоих месторождениях значительно варьирует (рис. 7), при этом набор минеральных видов сульфосолей отличается.

Для Пороховского месторождения характерны сульфосоли с большей ролью Pb, здесь также чаще встречаются теллуриды, На Юго-Коневском месторождении шире распространены представители павонитовой и купропавонитовой серий, в составе сульфосолей присутствует примесь Se (табл. 2, 4).

По сравнению с набором висмутовых минералов Коклановского грейзенового месторождения, специализированного на Mo (Новоселов и др., 2022), висмутовая минерализация Юго-Коневского и Пороховского месторождений отличается большим распространением сульфосолей и меньшим – теллуридов и сульфотеллуридов.

Выделения сульфосолей Bi чаще всего занимают пространство между нерудными минералами жил, что интерпретируется как их более позднее образование по отношению к кварцу, мусковиту и флюориту. С другой стороны, иногда висмутовая минерализация формирует моно- или полими-

неральные идиоморфные или гипидиоморфные включения в сульфидах, преимущественно в пирите, образующемся близодновременно с породообразующими минералами жил. Таким образом, по-видимому, минералы Vi формировались на протяжении всего рудного интервала. Их неравномерное распределение в объеме месторождений может быть связано с особенностями переноса Vi гидротермальными флюидами. Согласно современным представлениям, основанным на экспериментальных данных о фракционировании Vi между раствором и расплавом, при температурах $>271^\circ\text{C}$ ($T^\circ_{\text{плавленияVi}}$) Vi может переноситься флюидами в виде мельчайших капель расплава, способных слипаться и конденсировать в себе Te , Au и некоторые другие металлы (Douglas et al., 2000; Ciobanu et al., 2006). При понижении температуры растворов и достаточной активности S создаются условия для формирования сульфосолей металлов. Данных по способности расплава Vi извлекать Ag , Pb из растворов в настоящее время недостаточно, однако возможность реализации такого механизма нельзя исключить,

В системе висмутин–айкинит непрерывная серия неупорядоченных твердых растворов существует при температурах свыше 300°C ; при температурах ниже 300°C образуются упорядоченные фазы с индивидуальными сверхструктурами, производными от структуры висмутина (Чвилева и др., 1988), что обуславливает разнообразие висмутовых сульфосолей Pb . Субслоистая структура этих соединений создает широкие возможности для вхождения других металлов, таких как Ag и Cu , а также изоморфизма. Распространение сульфосолей промежуточного состава между висмутином и айкинитом может указывать на формирование содержащей сульфосоли Vi сульфидной ассоциации при температурах $<300^\circ\text{C}$.

Нужно отметить, что относительно немногие минералы, принадлежащие к классу сульфосолей, демонстрируют характерные структуры, обусловленные распадом изначально гомогенной высокотемпературной фазы. Висмутин–айкинитовые, павонитовые и купропавонитовые гомологи относятся к таким минералам. Распад реализуется как на уровне формирования сверхструктур, так и в виде тонкозернистых смесей, состоящих из самородного висмута, сульфотеллуридов и точно недиагностированных минералов классов сульфидов, сульфосолей, развивающихся по более высокотемпературным или более устойчивым фазам. Возможно,

такой распад обусловлен также и нестехиометричностью первичных сульфосолей и, в частности, избытком Vi . В рассмотренных нами образцах такие замещения установлены для фридрихита, маковицкиита и канницарита (рис. 5б, д, и, к). Локальный избыток Vi отражается в присутствии его эмульсии в висмутине (рис. 5а), а Pb – в ориентированных включениях галенита в айкините (рис. 5е). Таким образом, поведение минералов Vi отражает общую эволюцию гидротермальной системы.

Проведенные работы позволили значительно расширить список минералов грейзеновых месторождений вольфрама на Южном Урале. На данный момент надежно диагностированы сульфосоли висмутин–айкинитовой (айкинит, висмутин, гладит, зальцбургит, крупкаит, пекоит, хаммарит), павонитовой (маковицкиит, купромаковицкиит, павонит, дантопаит, муммеит) и купропавонитовой (купромакопавонит, купропавонит) гомологических серий, а также ангелаит, берриит, матильдит, тетрадимит и самородный висмут. Ввиду методических сложностей анализа при помощи ЭДС минералов системы Pb-S-Vi , канницарит, линдстрёмит и фридрихит требуют подтверждения структурными методами, но устойчивый химический состав этих минералов позволяет включить их в список с большой долей уверенности.

Авторы благодарны А.И. Брусницыну за замечания, которые были учтены при подготовке окончательного варианта статьи, М.А. Рассомыхину и И.А. Блинову – за химические анализы минералов Пороховского месторождения, а М.Д. Мильшиной – за содействие в оформлении иллюстраций. Работы на Пороховском месторождении выполнены при содействии ООО «УГЭ» (Р.Р. Ирмаков) в рамках государственного задания ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН (№ 22031600292-6).

Литература

- Бонштедт-Куплетская Э.М.** (1943) К минералогии Карасьевского и Юго-Коневского вольфрамовых месторождений на Среднем Урале. *Доклады АН СССР*, 40(9), 412–415.
- Гребенникова А.А., Саядян Г.Р., Шлыков С.А.** (2021) Новые данные по минералогии золоторудного месторождения Пасечное (Южный Сихотэ-Алинь, Россия). *Записки РМО*, 150(2), 28–41.
- Золоев К.К., Левин В.Я., Мормиль С.И., Шардакова Г.Ю.** (2004) Минерагения и месторождения редких металлов, молибдена, вольфрама Урала. Екатеринбург, Министерство природных ресурсов РФ, ГУПР по

Свердловской обл., Институт геологии и геохимии им. А.Н. Заварицкого УрО РАН, ОАО УГСЭ, 336 с.

Иващенко В.И., Голубев А.И. (2015) Новые аспекты минералогии и металлогении Питкярантского рудного района. *Труды Карельского научного центра РАН*, 7, 127–148.

Коровко А.В., Двоглазов Д.А., Кузовков Г.Н., Смирнов В.Н., Пуртов В.А., Бурнатная Л.Н., Герасименко Б.Н., Глазырина Н.С., Сидорова М.Н., Ведерников В.В. (2015) Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1 : 200 000. Издание второе. Серия Среднеуральская. Лист О-41-XXXII. Объяснительная записка. М., МФ ВСЕГЕИ, 274 с.

Колодкин С.П. (1936) Месторождение вольфрамовых руд «3-й год пятилетки». *Разведка недр*, 8, 9–13.

Новоселов К.А., Белогуб Е. В., Паленова Е.Е., Заботина М.В., Котляров В. А. (2022) Коклановское W–Mo месторождение (Зауралье): минералого-геохимическая зональность. *Геология рудных месторождений*, 64(4), 382–405.

Повилайтис М.М. (1975) Закономерности размещения и формирования месторождений вольфрама. М., Наука, 256 с.

Покровский П.В. (1950) Минеральный состав, структурные особенности и условия локализации Карасьевского, Пороховского, Пьянковского вольфрамовых месторождений Боевско-Юго-Коневской группы. *Труды Уральского ФАН СССР*, 15–24.

Прибавкин С.В., Середкин М.В., Кононкова Н.Н. (1997) Минералогия ранних кварцевых жил Шарташского массива, Средний Урал. *Уральская летняя минералогическая школа-97*. Екатеринбург, УГГГА, 198–203.

Прибавкин С.В., Готтман И.А., Коровко А.В. (2018а) Петрология Ялуниногорского гранитоидного массива (Алапаевско-Сухоложская медно-порфириновая зона, Средний Урал). *Литосфера*, 18(1), 46–60.

Прибавкин С.В., Суставов С.Г., Готтман И.А. (2018б) Сульфосоли висмута Берёзовского рудного района: химический состав и минеральные ассоциации. *Литосфера*, 18(3), 445–458.

Рогов Д.А., Белогуб Е.В., Новоселов К.А., Рассомахин М.А., Ирмаков Р.Р., Чугаев А.Е. (2023) Минеральные формы вольфрама на Пороховском и Юго-Коневском месторождениях (Южный Урал). *Минералогия*, 9(2), 41–59.

Симаненко Л.Ф., Раткин В.В. (2008) Партизанское скарновое полиметаллическое месторождение: геология, минералогия, генезис (Таухинская металлогеническая зона, Сихотэ-Алинь). М., Наука, 158 с.

Спирidonov Э.М., Бакшеев И.А., Куруленко Р.С., Прокофьев В.Ю., Середкин М.В., Устинов В.И., Прибавкин С.В., Филимонов С.В. (1997) Гумбеитовая формация Урала. М., МГУ, 97 с.

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

Cook N.J., Ciobanu C.L. (2003) Lamellar minerals of the cuprobismutite series and related padëraite: a new occurrence and implications. *The Canadian Mineralogist*, 41, 441–456.

Ciobanu C.L., Cook N.J., Damian F., Damian G. (2006) Gold scavenged by bismuth melts: an example from alpine shear-remobilizates in the Highis Massif, Romania. *Mineralogy and Petrology*, 87, 351–384.

Damdinova L.B., Damdinov B.B., Huang X.W., Bryansky N.V., Khubanov V.B., Yudin D.S. (2019). Age, conditions of formation, and fluid composition of the Pervomaiskoe molybdenum deposit (Dzhidinskoe ore field, South-Western Transbaikalia, Russia). *Minerals*, 9(10), 572.

Douglas N., Mavrogenes J., Hack A., England R. (2000) The liquid bismuth collector model: an alternative gold deposition mechanism. *15th Australian Geological Convention*, Sydney, 135.

Karup-Möller S., Makovicky E. (1979) On pavonite, cupropavonite, benjaminite and «oversubstituted» gustavite. *Bulletin de Minéralogie*, 102, 351–367.

Karup-Möller S., Makovicky E. (1992) Mummeite – a new member of the pavonite homologous series from Alaska mine, Colorado. *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte*, 12, 555–576.

Makovicky E. (2019) Algorithms for calculations of homologue order N in the homologous series of sulfosalts. *European Journal of Mineralogy*, 31, 83–97.

Makovicky E., Makovicky M. (1978) Representation of compositions in the bismuthinite – aikinite series. *The Canadian Mineralogist*, 16, 405–409.

Makovicky E., Mumme W.G., Watts J.A. (1977) The crystal structure of synthetic pavonite, AgBi_3S_5 , and the definition of the pavonite homologous series. *The Canadian Mineralogist*, 15, 339–348.

Makovicky E., Paar W., Putz H., Zagler G. (2010) Dantopaite, $\text{Ag}_5\text{Bi}_{13}\text{S}_{22}$, the ^6P natural member of the pavonite homologous series, from Erzwies, Austria. *The Canadian Mineralogist*, 48, 467–481.

Mumme W.G., Žák L. (1985) Padëraite, $\text{Cu}_{5.9}\text{Ag}_{1.3}\text{Pb}_{1.6}\text{Bi}_{11.2}\text{S}_{22}$, a new mineral of the cuprobismutite-hodrushite group. *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte*, 12, 557–567.

Topa D., Makovicky E. (2006) The crystal structure of padëraite, $\text{Cu}_7(\text{X}_{0.33}\text{Pb}_{1.33}\text{Bi}_{11.33})_{213}\text{S}_{22}$, with $X = \text{Cu}$ or Ag : new data and interpretation. *The Canadian Mineralogist*, 44, 481–495.

Topa D., Makovicky E., Balić-Žunić T. (2008) What is the reason for the doubled unit-cell volumes of the copper-lead-rich pavonite homologues? The crystal structures of cupromakovickyite and makovickyite. *The Canadian Mineralogist*, 46, 515–524.

Topa D., Makovicky E., Ilincă G., Ditttrich H. (2012) Cupromakopavonite, $\text{Cu}_8\text{Ag}_3\text{Pb}_4\text{Bi}_{19}\text{S}_{38}$, a new mineral species, its crystal structure and the cupropavonite homologous series. *The Canadian Mineralogist*, **50**, 295–312.

Topa D., Paar W.H. (2008) Cupromakovickyite, $\text{Cu}_8\text{Pb}_4\text{Ag}_2\text{Bi}_{18}\text{S}_{36}$, a new mineral species of the pavonite homologous series. *The Canadian Mineralogist*, **46**, 503–514.

Warr L.N. (2021) IMA-CNMNC approved mineral symbols. *Mineralogical Magazine*, **85**, 291–320.

References

Bonstedt-Kupletskaya E.M. (1943) [Mineralogy of the Karas'evskoe and Yugo-Konevskoe tungsten deposits in the Central Urals]. *Doklady Akademii nauk SSSR [Doklady Academy of Sciences of the USSR]*, **40**(9), 412–415. (in Russian)

Chvileva T.N., Bezmertnaya M.S., Spiridonov E.M., Agroskin A.S., Papayan G.V., Vinogradova R.A., Lebedeva S.I., Zavyalov E.N., Filimonova A.A., Petrov V.K., Rautian L.P., Sveschnikova O.L. (1988) [Handbook of ore minerals in reflected light]. Moscow, Nedra, 504 p. (in Russian)

Cook N.J., Ciobanu C.L. (2003) Lamellar minerals of the cuprobismutite series and related padëraite: a new occurrence and implications. *The Canadian Mineralogist*, **41**, 441–456.

Ciobanu C.L., Cook N.J., Damian F., Damian G. (2006) Gold scavenged by bismuth melts: an example from alpine shear-remobilizates in the Highis Massif, Romania. *Mineralogy and Petrology*, **87**, 351–384.

Damdinova L.B., Damdinov B.B., Huang X.W., Bryansky N.V., Khubanov V.B., Yudin D.S. (2019). Age, conditions of formation, and fluid composition of the Pervomaiskoe molybdenum deposit (Dzhidinskoe ore field, South-Western Transbaikalia, Russia). *Minerals*, **9**(10), 572.

Douglas N., Mavrogenes J., Hack A., England R. (2000) The liquid bismuth collector model: an alternative gold deposition mechanism. *15th Australian Geological Convention*, Sydney, 135.

Grebennikova A.A., Sayadyan G.R., Shlykov S.A. (2021) [New data on mineralogy of the Pasechnoye gold deposit (South Sikhote-Alin, Russia)]. *Zapiski RMO [Proceedings of the Russian Mineralogical Society]*, **150**(2), 28–41. (in Russian)

Ivashchenko V.I., Golubev A.I. (2015) [New aspects of mineralogy and metallogeny of the Pitkyaranta ore region]. *Trudy Karelskogo nauchnogo tsentra RAN [Proceedings of the Karelian Scientific Center of the Russian Academy of Sciences]*, **7**, 127–148. (in Russian)

Karup-Möller S., Makovicky E. (1979) On pavonite, cupropavonite, benjaminite and «oversubstituted» gustavite. *Bulletin de Minéralogie*, **102**, 351–367.

Karup-Möller S., Makovicky E. (1992) Mummeite – A new member of the pavonite homologous series from Alaska mine, Colorado. *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte*, **12**, 555–576.

Kolodkin S.P. (1936) [Tungsten ore deposit «3-y god pyatiletki»]. *Razvedka nedr [Mineral Exploration]*, **8**, 9–13. (in Russian)

Korovko A.V., Dvoeglazov D.A., Kuzovkov G.N., Smirnov V.N., Purtov V.A., Burnatnaya L.N., Gerasimenko B.N., Glazyrina N.S., Sidorova M.N., Vedernikov V.V. (2015) [State Geological Map of the Russian Federation. Scale 1: 200 000. Second edition. Series Sredneural'skaya. Sheet O-41-XXXII. Explanatory note]. Moscow, MF VSEGEI, 274 p. (in Russian)

Makovicky E. (2019) Algorithms for calculations of homologue order N in the homologous series of sulfosalts. *European Journal of Mineralogy*, **31**, 83–97.

Makovicky E., Makovicky M. (1978) Representation of compositions in the bismuthinite – aikinite series. *The Canadian Mineralogist*, **16**, 405–409.

Makovicky E., Mumme W.G., Watts J.A. (1977) The crystal structure of synthetic pavonite, AgBi_3S_5 , and the definition of the pavonite homologous series. *The Canadian Mineralogist*, **15**, 339–348.

Makovicky E., Paar W., Putz H., Zagler G. (2010) Dantopaite, $\text{Ag}_5\text{Bi}_{13}\text{S}_{22}$, the ^6P natural member of the pavonite homologous series, from Erzwies, Austria. *The Canadian Mineralogist*, **48**, 467–481.

Mumme W.G., Žák L. (1985) Padëraite, $\text{Cu}_{5.9}\text{Ag}_{1.3}\text{Pb}_{1.6}\text{Bi}_{11.2}\text{S}_{22}$, a new mineral of the cuprobismutite-hodrushite group. *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte*, **12**, 557–567.

Novoselov K., Belogub E., Palenova E., Zabolina M., Kotlyarov V. (2022) The Koklan W-Mo deposit, Transuralia: mineralogical-geochemical zoning. *Geology of Ore Deposits*, **64**(4), 221–242.

Pokrovsky P.V. (1950) [Mineral composition, structural features and localization conditions of the Karas'evskoe, Porokhovskoe and P'yankovskoe W deposits of the Boevsky-Yugo-Konevkaya group]. *Trudy Ural'skogo FAN SSSR [Proceeding of the Urals Branch of the Academy of Science of the USSR]*, 15–24. (in Russian)

Povilaitis M.M. (1975) [Features of location and formation of tungsten deposits]. M., Nauka, 256 p. (in Russian).

Pribavkin S.V., Seredkin M.V., Kononkova N.N. (1997) [Mineralogy of early quartz veins of the Shartash pluton, Central Urals]. *Uralskaya letnyaya mineralogicheskaya shkola-97 [Ural Summer Mineralogical School-97]*. Yekaterinburg, UGGGA, 198–203. (in Russian)

Pribavkin S.V., Gottman I.A., Korovko A.V. (2018a) [Petrology of the Yaluninogorsk granitoid pluton (Alapaevsk-Sukhoy log porphyry copper zone, Central Urals)]. *Litosfera [Lithosphere]*, **18**(1), 46–60. (in Russian).

- Pribavkin S.V., Sustavov S.G., Gottman I.A.** (2018b) [Bi sulfosalts of the Berezovskiy ore region: chemical composition and mineral assemblages]. *Litosfera [Lithosphere]*, **18**(3), 445–458. (in Russian).
- Rogov D.A., Belogub E.V., Novoselov K.A., Rassomakhin M.A., Irmakov R.R., Chugaev A.E.** (2023) [Mineral forms of tungsten at the Porokhovskoe and Yugo-Konevskoe deposits (South Urals)]. *Mineralogiya [Mineralogy]*, **9**(2), 41–59.
- Simanenko L.F., Ratkin V.V.** (2008) [Partizanskoe skarn polymetallic deposit: geology, mineralogy, genesis (Taukha metallogenic zone, Sikhote-Alin)]. Moscow, Nauka, 158 p. (in Russian)
- Spiridonov E.M., Baksheev I.A., Kurulenko R.S., Prokofiev V.Yu., Seriodkin M.V., Ustinov V.I., Pribavkin S.V., Filimonov S.V.** (1997) [Gumbeite complex of the Urals]. Moscow, MGU, 97 p. (in Russian)
- Topa D., Makovicky E.** (2006) The crystal structure of padëraite, $Cu_7(X_{0.33}Pb_{1.33}Bi_{11.33})_{\Sigma 13}S_{22}$, with $X = Cu$ or Ag : new data and interpretation. *The Canadian Mineralogist*, **44**, 481–495.
- Topa D., Makovicky E., Balić-Žunić T.** (2008) What is the reason for the doubled unit-cell volumes of the copper-lead-rich pavonite homologues? The crystal structures of cupromakovickyite and makovickyite. *The Canadian Mineralogist*, **46**, 515–524.
- Topa D., Makovicky E., Ilinca G., Ditttrich H.** (2012) Cupromakopavonite, $Cu_8Ag_3Pb_4Bi_{19}S_{38}$, a new mineral species, its crystal structure and the cupropavonite homologous series. *The Canadian Mineralogist*, **50**, 295–312.
- Topa D., Paar W.H.** (2008) Cupromakovickyite, $Cu_8Pb_4Ag_2Bi_{18}S_{36}$, a new mineral species of the pavonite homologous series. *The Canadian Mineralogist*, **46**, 503–514.
- Warr L.N.** (2021) IMA-CNMNC approved mineral symbols. *Mineralogical Magazine*, **85**, 291–320.
- Zoloev K.K., Levin V.Ya., Mormil S.I., Schardakova G.Yu.** (2004) [Minerageny and deposits of rare metals, molybdenum, tungsten of the Urals]. Yekaterinburg, Ministerstvo prirodnykh resursov RF, GUPR po Sverdlovskoy obl., Institut geologii i geokhimii in. A.N. Zavaritskogo, OAO UGSE, 336 p. (in Russian).

УДК 553.064.32 (553.311.2)

DOI: 10.35597/2313-545X-2023-9-3-4

**ТИПОХИМИЗМ СУЛЬФИДОВ
МАГНЕТИТ-ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ АКТАШ,
ЗАПАДНЫЙ КАРАМАЗАР, ТАДЖИКИСТАН (ДАННЫЕ ЛА-ИСП-МС)****У.А. Ятимов, В.В. Масленников, Д.А. Артемьев***Институт минералогии, Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН,
Миасс, Челябинская обл., 456317 Россия; umed1990@list.ru**Статья поступила в редакцию 14.07.2023 г., принята к печати 21.09.2023 г.***GEOCHEMICAL FEATURES OF SULFIDES OF THE
AKTASH MAGNETITE-POLYMETALLIC DEPOSIT,
WESTERN KARAMAZAR, TAJIKISTAN (LA-ICP-MS DATA)****U.A. Yatimov, V.V. Maslennikov, D.A. Artem'ev***Institute of Mineralogy, South Urals Federal Research Center of Mineralogy and Geoecology UB RAS,
Miass, Chelyabinsk Region, 456317, Russia; umed1990@list.ru**Received 14.07.2023, accepted 21.09.2023*

Аннотация. Методом ЛА-ИСП-МС изучено распределение элементов-примесей в сульфидах разных минеральных типов руд магнетит-полиметаллического месторождения Акташ (Таджикистан). На месторождении сульфиды частично замещают слоистые магнетитовые руды. Каждая разновидность сульфидов характеризуется своей геохимической специализацией. В галените сульфидно-магнетитовых руд гораздо выше содержания элементов «высокотемпературной» ассоциации (Bi, Ag, Cu), чем в галените пироксен-сфалеритовых руд, в котором, наряду с Ag и Bi, доминируют элементы «среднетемпературной» ассоциации (Se, Te, Sb). Сфалерит сульфидно-магнетитовых и хлорит-пирротитовых руд содержит больше Fe, Cd и Mn, чем сфалерит пироксен-сфалеритовых руд, для которого характерны повышенные содержания Co и As. Пирит характеризуется низким содержанием элементов-примесей за исключением As, содержания которого максимальны по сравнению с содержаниями в других сульфидах. Содержания Ag, Se, Bi, Zn, Cd и Ni в халькопирите хлорит-пирротитовых руд выше, чем в халькопирите сульфидно-магнетитовых и пироксен-сфалеритовых руд. Халькопириту пироксен-сфалеритовых руд свойственны повышенные содержания Pb, As, Ge, Te и Sb. Из элементов-примесей в пирротите отмечаются относительно повышенные содержания Co, Ni и Se. Из комплексных сульфидно-магнетитовых, хлорит-пирротитовых и пироксен-сфалеритовых руд наряду с Fe, Cu, Zn, Pb и Au, образующими собственные минералы предлагается попутно извлекать следующие элементы (в скобках приведены содержания Bi, Ag, Se и Te в галените и Cd в сфалерите): Bi (19520–24650 г/т), Ag (7907–9650 г/т), Se (397–606 г/т) и Te (276–436 г/т) из галенитового концентрата и Cd (8525–27670 г/т) – из сфалеритового.

Ключевые слова: типохимизм, элементы-примеси, галенит, сфалерит, пирит, халькопирит, пирротин, месторождение Акташ, Кансайское рудное поле, Западный Карамазар.

Abstract. The distribution of trace elements in sulfides from various ores of the Aktash magnetite-polymetallic deposit (Tajikistan) is studied using LA-ICP-MS method. Sulfides partly replace banded magnetite ores. Each sulfide type exhibits specific geochemical features. Galena from sulfide-magnetite ores contains the higher amount of elements of «high-temperature» association (Bi, Ag, Cu) than galena from pyroxene-sphalerite ores, which, in addition to Ag and Bi, also contains higher amount of elements of «medium-temperature» association (Se, Te, and Sb). Sphalerite from sulfide-magnetite and chlorite-pyrrhotite ores contains higher Fe, Cd and Mn amount than sphalerite from pyroxene-sphalerite ores, which is characterized by elevated Co and As contents. Pyrite is depleted in trace elements except for As, the content of which is maximum compared to other sulfides. The Ag, Se, Bi, Zn, Cd and Ni contents of chalcopyrite from chlorite-pyrrhotite ores are higher than in chalcopyrite from sulfide-magnetite and pyroxene-sphalerite ores. Chalcopyrite from pyroxene-sphalerite ores is characterized by elevated Pb, As, Ge, Te and Sb contents. Relatively high Co, Ni and Se

contents are determined in pyrrhotite. In addition to Fe, Cu, Zn, Pb and Au, which form minerals in all types of ores, we suggest by-product extraction of following elements from complex sulfide-magnetite, chlorite-pyrrhotite and pyroxene-sphalerite ores (the Bi, Ag, Se and Te contents of galena and Cd content of sphalerite are shown in brackets): Bi (19520–24650 ppm), Ag (7907–9650 ppm), Se (397–606 ppm) and Te (276–436 ppm) from galena concentrate and Cd (8525–27670 ppm) from sphalerite concentrate.

Keywords: geochemical features, trace elements, galena, sphalerite, pyrite, chalcopyrite, pyrrhotite, Aktash deposit, Kansai ore field, Western Karamazar.

Введение

Сульфидные руды скарновых месторождений, кроме основных цветных металлов, также являются источниками благородных, редких и рассеянных элементов, вплоть до промышленных концентраций, что обуславливает комплексный характер этих руд. Карамазар представляет собой крупную полиметаллическую провинцию, в пределах которой расположены такие известные месторождения как Алтынтопкан, Большой Канимансур, Кансай, Замбарак, Караташ-Котан, Тары-э-Кан и др. (Моисеева, 1969; Сафонов и др., 2000). Руды перечисленных месторождений, кроме основных элементов (Pb, Zn, Cu и Fe), также содержат значительные концентрации Bi, Ag, Au, Cd, Te, Se и других элементов.

Впервые элементы-примеси в сульфидах руд месторождений Кансайского рудного поля, в том числе месторождения Акташ, изучены Ф.И. Вольфсоном (1951), позднее этим вопросом занимались М.В. Еникеева (1959), Н.В. Нечелюстов, Н.Н. Попова, Э.Ф. Минцер (1961), В.С. Попов (1960), И.В. Дуброва, Е.Н. Кашинцева (1965) и др. Содержания элементов-примесей ими анализировались в основном методами рентгенохимического и полуколичественного спектрального анализа. На современном уровне элементы-примеси в рудообразующих сульфидах и закономерности их распределения в разных типах руд полиметаллических месторождений Карамазара и Кансайского рудного поля исследованы недостаточно. В этой связи авторы поставили задачу изучить закономерности распределения элементов-примесей сульфидов из разных минеральных типов руд месторождения Акташ.

В данной работе впервые для месторождения приводятся результаты изучения минералов с помощью масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и лазерной абляцией (ЛА-ИСП-МС).

Геологическое строение месторождения

Месторождение Акташ расположено в восточной части Кансайского рудного поля Западного Карамазара (Северный Таджикистан) (рис. 1а) на участке, ограниченном с юга Южно-Окурдаванским разломом (Альпийский надвиг) и с запада, севера и востока – интрузивами Чокадамбулакского массива, прорвавшими карбонатные и эффузивно-осадочные толщи (Рахимов, 1978). Интрузивные породы представлены гранодиоритами и гранодиорит-порфирами, диоритами и долеритами, образующими дайкообразные и штокообразные тела. На контакте с интрузивами эффузивно-осадочные породы андезитового и андезит-дацитового составов преобразованы в полосчатые скарны. На отдельных участках сохраняются реликтовые блоки эффузивов (Чокадамбулакское месторождение) (Власова и др., 1972).

В геологическом строении месторождения Акташ принимают участие карбонатные породы верхнего девона–нижнего карбона, интрузивные породы и полосчатые скарны, вероятно, так же, как и на Чокадамбулакском месторождении, образовавшиеся по слоистым вулканогенно-осадочным породам (рис. 1б) (Рахимов, 1978; Власова и др., 1972; Шихин и др., 1972; Ятимов и др., 2022б). Карбонатные породы сложены известняками, доломитами и их смешанными разновидностями. На удалении от интрузивов в верхней части карбонатной толщи хребта Окуртау, к которой приурочено месторожде-

Для цитирования: Ятимов У.А., Масленников В.В., Артемьев Д.А. Типохимизм сульфидов магнетит-полиметаллического месторождения Акташ, Западный Карамазар, Таджикистан (данные ЛА-ИСП-МС). Минералогия, 9(3), 50–69. DOI: 10.35597/2313-545X-2023-9-3-4

For citation: Yatimov U.A., Maslennikov V.V., Artem'ev D.A. Geochemical features of sulfides of the Aktash magnetite-polymetallic deposit, Western Karamazar, Tajikistan (LA-ICP-MS data). Mineralogy, 9(3), 50–69. DOI: 10.35597/2313-545X-2023-9-3-4.

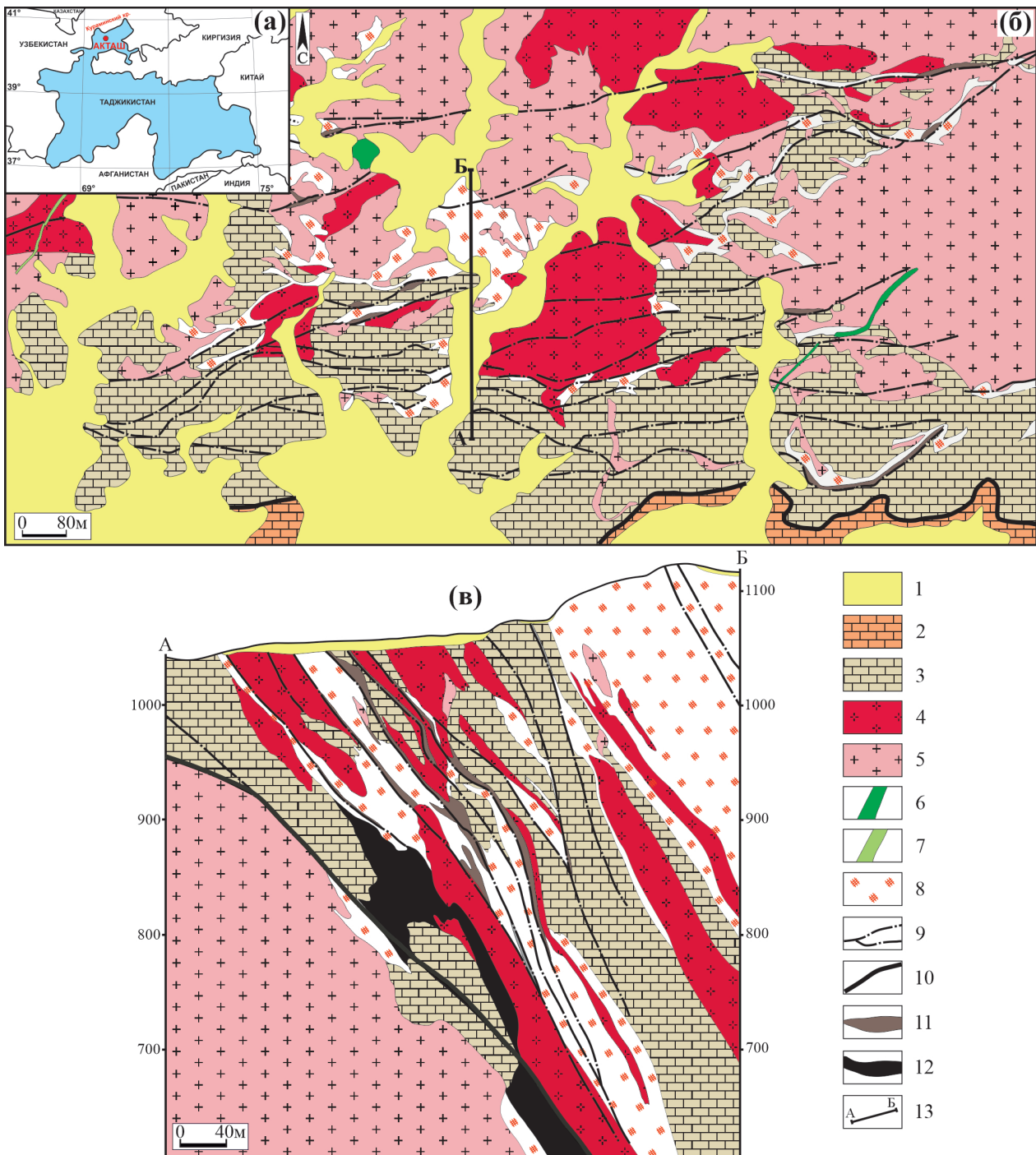


Рис. 1. Географическое положение (а), геологическая карта (б) и геологический разрез (в) месторождения Акташ, с упрощениями по (Фахридинов и др., 1974ф).

1 – четвертичные отложения; 2 – карбонатные породы палеогена; 3 – карбонатные породы верхнего девона–нижнего карбона; 4 – гранодиорит-порфиры среднего карбона–нижнего триаса; 5 – гранодиориты среднего карбона; 6 – диоритовые порфиры верхнего триаса; 7 – долеритовые порфиры верхнего триаса; 8 – скарны; 9 – разрывные нарушения; 10 – Альпийский надвиг; 11 – полиметаллические рудные тела; 12 – магнетитовые рудные тела; 13 – линия геологического разреза.

Fig. 1. Geographical position (a), geological structure (б) and geological section A–B (в) of the Aktash deposit, simplified after (Fakhridinov et al., 1974).

1 – Quaternary sediments; 2 – Paleogene carbonate rocks; 3 – Upper Devonian-Lower Carboniferous carbonate rocks; 4 – Middle Carboniferous-Lower Triassic granodiorite-porphyr; 5 – Middle Carboniferous granodiorite; 6 – Upper Triassic dioritic porphyry; 7 – Upper Triassic dolerite porphyry; 8 – skarn; 9 – ore zones; 10 – Alpine thrust; 11 – polymetallic ore bodies; 12 – magnetite ore bodies; 13 – geological cross section line.

ние, отмечены первые признаки проявления вулканической деятельности (Страхов, 1962). Наблюдается переслаивание известняков, вулканокластиков андезитового и андезидацитового состава, песчаников, алевролитов и кремнистых пород (Шихин и др., 1972).

Главное сульфидно-магнетитовое тело, падающее под углом 50–60°, начиная с глубины 400 м, не перебушено (рис. 1в). Полосчатые магнетитовые руды перемежаются с полосчатыми скарнами и мраморизованными известняками. Главными минералами скарнов являются пироксены ряда диопсид–геденбергит, гранаты ряда гроссуляр–андрадит, амфиболы ряда актинолит–тремолит, серпентин, эпидот и кальцит. Руды по минеральному составу подразделяются на три типа: сульфидно-магнетитовые, пироксен-сфалеритовые и хлорит-пирротиновые (Рахимов, 1978; Ятимов и др., 2022а).

Материалы и методы исследований

Полевые работы на месторождении, включающие составление схемы распространения рудных тел в центральной части месторождения и отбор образцов для исследований, проводились в 2018–2021 гг. Всего изучено 50 образцов пород и руд. Минеральный состав руд изучен в аншлифах под микроскопом Olympus BX51 с цифровой фотокамерой Olympus DP12.

Состав некоторых минералов исследован с помощью растрового электронного микроскопа РЭММА-202М, оснащенного энергодисперсионным микроанализатором в Институте минералогии ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН. Количественный анализ проведен с использованием эталонов MINM-25-53 фирм «ASTIMEX Scientific Limited» (стандарт № 01-044) и «Microanalysis Consultants Ltd.» (стандарт № 1362).

Содержание элементов-примесей (V^{51} , Mn^{55} , Fe^{56} , Co^{59} , Ni^{60} , Cu^{65} , Zn^{66} , Ga^{69} , Ge^{74} , As^{75} , Se^{77} , Mo^{95} , Ag^{107} , Cd^{111} , In^{115} , Sn^{118} , Sb^{121} , Te^{125} , Ba^{137} , Au^{197} , Tl^{205} , Pb^{208} , Bi^{209}) в сульфидах определялось методом ЛА-ИСП-МС на масс-спектрометре Agilent 7700х с программным комплексом MassHunter и лазерным пробоотборником New Wave Research UP-213 (ИМин ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН). Параметры лазера: Nd: YAG, длина волны излучения 213 нм, энергия пучка (fluence) 2.5–3.5 Дж/см², частота повторения импульсов 7–10 Hz, диаметр пятна абляции 30–110 мкм, несущий газ – He, скорость потока 0.65 л/мин. Время работы лазера 5 с (пре-

дабляция) + 25–30 с (холостой ход) + 50–60 с (время анализа). Время между преабляцией и анализом 15–25 с. Параметры масс-спектрометра: RF Power – 1550 Вт, рабочий газ – Ar, скорость несущего потока 0.95 л/мин, плазмообразующий поток Ar 15 л/мин, охлаждающий поток Ar 0.9 л/мин. калибровка масс-спектрометра осуществлялась на калибровочных мультиэлементных растворах. Для градуировки и расчета использовались международные стандарты: прессованные сульфиды USGS MASS-1 и USGS GSD-1g. Расчёт проводился в программе Iolite с использованием Pb^{208} , Zn^{66} и Fe^{57} в качестве внутренних стандартов. Для определения минералого-геохимических ассоциаций элементов в сульфидах руд различного минерального состава был использован метод кластерного анализа при помощи пакета статистических программ Statsoft Statistica 10.0. Выборки формировались по разновидностям каждого минерального вида сульфидов.

Результаты исследований

Характеристика минеральных типов руд.

Нами изучены сульфидно-магнетитовые, хлорит-пирротиновые и пироксен-сфалеритовые руды.

Сульфидно-магнетитовые руды слагают крутопадающие линзообразные тела среди полосчатых серпентин-пироксен-гранатовых скарнов (Ятимов и др., 2022б). Рудные тела прослеживаются по простиранию на 100–200 м, мощность их колеблется от 10 до 35 м. Для сульфидно-магнетитовых руд характерны полосчатая и вкраплено-массивная текстуры с чередованием магнетитовых, сульфидных и скарновых полос, согласных с общей слоистостью рудовмещающей толщи известняков (рис. 2а). В магнетитовой массе присутствуют включения скарнированных пород. Структура магнетитовых агрегатов в сплошных рудах неравномернозернистая. Выделяется несколько морфологических разновидностей магнетита (Ятимов и др., 2022б).

Сульфиды представлены пиритом, галени- том, халькопиритом и сфалеритом, которые неравномерно распределены в основной магнетитовой массе и образуют гнезда, тонкую вкрапленность и прожилки (рис. 2г). Основным сульфидным минералом является пирит, который представлен ксеноморфными агрегатами и крупными эвгедральными кристаллами (до 300 мкм). Галенит в виде небольших скоплений размером до 300–400 мкм выполняет пространство между зёрнами магнетита и пирита. В галенитовых агрегатах обнару-

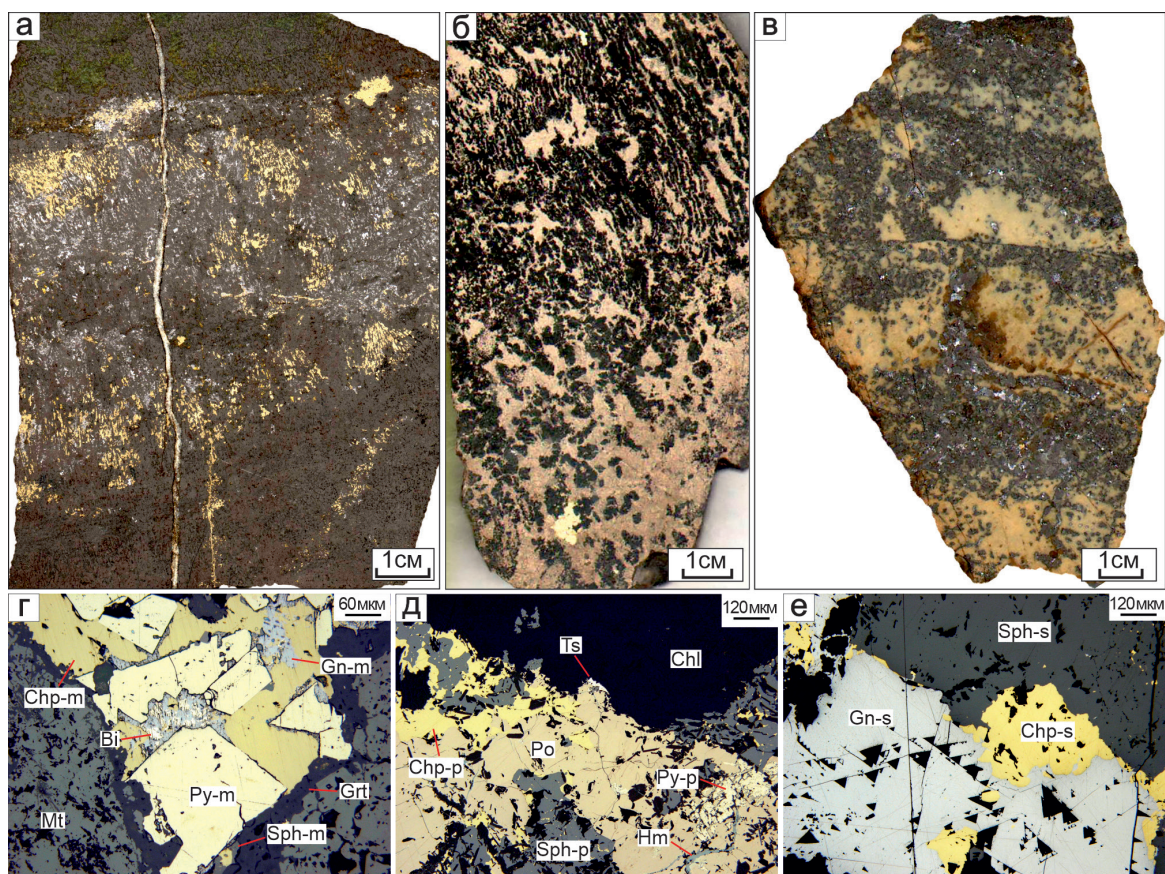


Рис. 2. Текстурно-структурные особенности руд месторождения Акташ: а – полосчато-вкрапленная сульфидно-магнетитовая руда; б – пятнисто-массивная и прерывисто-полосчатая хлорит-пирротиновая руда с редкими порфиридными выделениями пирита; в – прожилково-вкрапленная пироксен-сфалеритовая руда с вкрапленностью галенита; г – вросстки самородного висмута в галените в ассоциации с пиритом, халькопиритом, сфалеритом и гранатом в основной массе магнетита; д – агрегаты пирротина в ассоциации с халькопиритом, сфалеритом, пиритом и цумоитом на контакте хлорита; е – сфалерит в тесном сростании с халькопиритом и галенитом. Полированный образец (а–в), отраженный свет (г–е).

Py-m – пирит сульфидно-магнетитовых руд, Py-p – пирит хлорит-пирротиновых руд, Py-s – пирит пироксен-сфалеритовых руд, Chp-m – халькопирит сульфидно-магнетитовых руд, Chp-p – халькопирит хлорит-пирротиновых руд, Chp-s – халькопирит пироксен-сфалеритовых руд, Gn-m – галенит сульфидно-магнетитовых руд, Gn-s – галенит пироксен-сфалеритовых руд, Sph-m – сфалерит сульфидно-магнетитовых руд, Sph-p – сфалерит хлорит-пирротиновых руд, Sph-s – сфалерит пироксен-сфалеритовых руд, Mt – магнетит, Po – пирротин, Ts – цумоит, Hm – гематит, Grt – гранат, Chl – хлорит, Bi – самородный висмут.

Fig. 2. Textural and structural features of ores from the Aktash deposit: а – banded-disseminated magnetite ore; б – patchy massive and banded pyrite-pyrrhotite ore with rare porphyritic pyrite; в – banded-disseminated galena-sphalerite ore; г – ingrowths of native bismuth in galena in assemblage with pyrite, chalcopyrite, sphalerite and garnet in magnetite; д – pyrrhotite in assemblage with chalcopyrite, sphalerite, pyrite and tsumoite at the contact with chlorite; е – sphalerite closely intergrown with chalcopyrite and galena. Polished sample (а–в), reflected light (г–е).

Py-m – pyrite of sulfide-magnetite ore, Py-p – pyrite of chlorite-pyrrhotite ore, Py-s – pyrite of pyroxene-sphalerite ore, Chp-m – chalcopyrite of sulfide-magnetite ore, Chp-p – chalcopyrite of chlorite-pyrrhotite ore, Chp-s – chalcopyrite of pyroxene-sphalerite ore, Gn-m – galena of sulfide-magnetite ore, Gn-s – galena of pyroxene-sphalerite ore, Sph-m – sphalerite of sulfide-magnetite ore, Sph-p – sphalerite of chlorite-pyrrhotite ore, Sph-s – sphalerite of pyroxene-sphalerite ore, Mt – magnetite, Po – pyrrhotite, Ts – tsumoite, Hm – hematite, Grt – garnet, Chl – chlorite, Bi – native bismuth.

жены многочисленные включения минералов Bi: самородный висмут, висмутин, галеновисмутин, виттихенит, эмплектит, айкинит, фридрихит, зальцбургит, бисмит и заваричит (Ятимов и др., 2019).

В незначительных количествах в виде ангдральных агрегатов в ассоциации с пиритом, халькопиритом и галенитом встречается сфалерит с эмульсионной вкрапленностью халькопирита. В ассоци-

ации с магнетитом обычно присутствуют агрегаты пироксена (диопсид-геденбергит) и граната (гроссуляр-андрадит). В меньшем количестве установлены эпидот, амфибол, серпентин и кальцит, замещающие гранат-пироксеновую ассоциацию, редко присутствуют шеелит, циркон, пирофанит и титанит.

Хлорит-пирротиновые руды встречаются реже, чем сульфидно-магнетитовые. Они имеют пятнистые, сплошные и прерывисто-полосчатые текстуры, обусловленные наличием полос, изогнутых в мелкие складки (рис. 2б). Этот тип иногда накладывается на сульфидно-магнетитовые руды. Основной рудный минерал – пирротин. В рудах также встречаются пирит, халькопирит, сфалерит, магнетит, гематит, марказит, хлорит, диопсид, реже глаукокодот и бадделеит, а также теллуриды Вi (цумоит, пильзенил) и Ag (гессит, штюцит) (рис. 2д). Пирит присутствует в виде мелких ксеноморфных зерен в пирротине и образует самостоятельные выделения размером до 1 см на контакте с нерудными минералами. В ассоциации с пирротинном присутствуют ангедральные зерна халькопирита, а также сфалерита с тонкой вкрапленностью халькопирита. Магнетит обычно располагается по краям крупных сульфидных агрегатов, а также встречается в виде мелких включений в пирротине. Наблюдается замещение магнетита гематитом, а также встречаются гематитовые прожилки, секущие пирит и пирротин. Обнаружено одно зерно галенита размером 5 мкм, который содержит 3.49 мас. % Ag и 4.25 мас. % Se. Хлорит обычно сростается с агрегатами и пластинками пирротина. Диопсид обычно образует кристаллы вокруг агрегатов хлорита и одиночные кристаллы в сульфидах.

Пироксен-сфалеритовые руды имеют прожилково-вкрапленной текстуру (рис. 2в). Форма рудных тел – разнообразная: от контактовых залежей, столбообразных, ветвящихся трубообразных до мелких линз и маломощных жил (Белоусов, Полотов, 1981). Сплошные руды обычно залегают или в центральных частях рудных тел, или вблизи известняков. Сфалерит ассоциирует с галенитом, халькопиритом, пиритом, реже пирротинном и нерудными минералами (рис. 2е). Форма зерен сфалерита ксеноморфная и субгедральная. Наблюдаются прожилки кальцита во всех минералах. Галенит образует относительно крупные зерна в основной массе сфалерита и реже встречается на границах зерен пироксена и граната. Халькопирит образует в галените микровключения либо каймы вокруг агрегатов галенита. В агрегатах сфалерита присут-

ствует эмульсионная вкрапленность халькопирита и пирротина. Пирит встречается в виде ангедральных и субгедральных зерен. Пироксен образует мономинеральные скопления и отдельные агрегаты и кристаллы в ассоциации с гранатом, серпентином, хлоритом, кальцитом, кварцем и сульфидами.

Последовательность минералообразования в рудах в общем можно представить в следующем виде: (1) магнетит-1, 2 + пироксен + гранат + магнетит-3, 4 + серпентин + амфибол + пирит- m' + халькопирит- m + галенит- m + сфалерит- m + висмутовые минералы + самородное золото → (2) магнетит + пирротин- p + пирит- p + халькопирит- p + теллуриды висмута + хлорит + диопсид + самородное золото + теллуриды серебра + гематит → (3) пироксен + гранат + серпентин + сфалерит- s + пирит- s + халькопирит- s + галенит- s + кальцит + хлорит + гематит.

Типохимизм сульфидов. Методом ЛА-ИСП-МС проанализирован состав основных рудообразующих сульфидов месторождения Акташ: галенита, сфалерита, пирита, пирротина и халькопирита.

Характерной особенностью галенита являются повышенные содержания Вi, Ag, Se, Te, Cu, Cd и Тl (табл. 1, рис. 3а–г). Повышенные содержания Вi, Ag, Cu, Cd и Тl отмечаются в галените- m сульфидно-магнетитовых руд, а в галените- s пироксен-сфалеритовых руд сконцентрированы повышенные содержания Se, Te и Sb (рис. 3а–г). В галените- m содержания Вi, Ag, Cu, Cd, Тl и Fe на несколько порядков выше, чем в галените- s . Наблюдается увлечение содержаниями Se, Te и Sb в галените от сульфидно-магнетитовых к пироксен-сфалеритовым рудам (рис. 3б, г). Содержания V, Co, Ni, Zn, Ga, Ge, As, Mo, In, Sn, Ba, Au и U в галените низкие (табл. 1).

Аномально высокие содержания Fe, Cd, Mn и Cu является характерной особенностью сфалерита месторождения Акташ. По содержаниям элементов-примесей сфалерит сульфидно-магнетитовых и хлорит-пирротинных руд отличается от сфалерита пироксен-сфалеритовых руд относительно высокими содержаниями Fe, Вi, Cd, Cu, Pb и In (табл. 2, рис. 4а). Содержания Co, As, Hg, Mn и Se в сфалерите- m по сравнению с другими разновидностями сфалерита сравнительно низкие (табл. 2, рис. 4б). Содержания Co и As в сфалерите- s по сравнению с другими разновидностями сфалери-

¹ m , p и s – минералы сульфидно-магнетитовых, хлорит-пирротинных и пироксен-сфалеритовых руд, соответственно.

Таблица 1

Содержание элементов-примесей в галените месторождения Акташ (г/т)

Table 1

Trace element content of galena of the Aktash deposit (ppm)

Тип	Содержание	V	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se
Gn-m (n = 15)	среднее	0.06	21	538	0.11	0.43	448	2.70	0.06	0.32	0.55	105
	медиана	0.04	1.10	29	0.08	0.38	444	1.40	0.04	0.29	0.53	106
	мин	0.03	0.40	9	0.04	0.20	151	0.80	0.02	0.17	0.25	69
	макс	0.24	260	3580	0.37	1.05	835	15	0.44	0.74	0.94	122
Gn-s (n = 19)	среднее	0.07	7.40	19	0.11	0.48	1.2	2.60	0.04	0.40	0.62	478
	медиана	0.06	5.60	23	0.10	0.65	1.2	2.80	0.05	0.47	0.57	473
	мин	0.01	2.30	5.50	0.02	0.05	0.3	0.70	0.01	0.12	0.28	397
	макс	0.14	33	33	0.22	0.95	2.6	4.6	0.07	0.65	0.93	606
Тип	Содержание	Mo	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	Ba	Au	Tl	Bi
Gn-m (n = 15)	среднее	0.04	8786	176	0.015	0.97	0.53	93	0.69	0.67	158	22241
	медиана	0.05	8650	175	0.013	0.92	0.51	97	0.27	0.15	158	22530
	мин	0.02	7907	122	0.005	0.72	0.32	52	0.06	0.03	141	19520
	макс	0.05	9650	268	0.042	1.41	0.81	138	2.65	6.68	170	24650
Gn-s (n = 19)	среднее	0.05	578	27	0.015	0.85	13	371	0.07	0.06	36	1375
	медиана	0.03	561	27	0.010	0.82	4.9	387	0.07	0.05	36	1434
	мин	0.00	481	18	0.003	0.41	1.4	276	0.00	0.01	18	680
	макс	0.27	680	42	0.035	1.36	121	436	0.22	0.27	47	1694

Примечание. Здесь и в табл. 2–5, n – количество анализов.

Note. Here and in Tables 2–5, n – number of analyses.

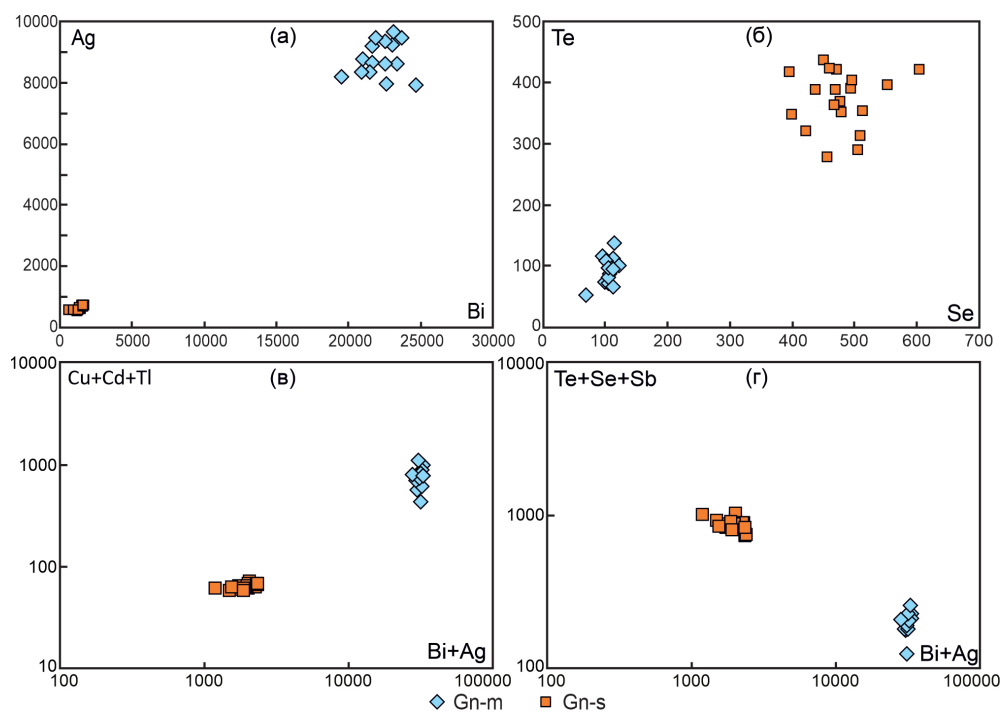


Рис. 3. Корреляции между элементами-примесями в галените месторождения Акташ (г/т): а – Ag–Bi; б – Te–Se; в – Cu + Cd + Tl–Bi + Ag; г – Te + Se + Sb–Bi + Ag.

Fig. 3. Ag–Bi (a), Te–Se (б), Cu + Cd + Tl–Bi + Ag (в) and Te + Se + Sb–Bi + Ag (г) correlations in galena of the Aktash deposit (ppm).

Таблица 2

Содержание элементов-примесей в сфалерите месторождения Акташ (г/т)

Table 2

Trace element content of sphalerite of the Aktash deposit (ppm)

Тип	Содержание	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Ga	Ge	As	Se	Mo	Ag
Sph-m (n = 15)	среднее	1174	39031	0.05	0.51	8694	0.33	0.36	4.3	0.65	0.24	50
	медиана	1246	35000	0.02	0.03	5170	0.25	0.07	1.5	0.25	0.20	17
	мин	529	28690	0.005	0.02	1310	0.005	0.07	0.15	0.25	0.08	5
	макс	2470	60300	0.22	2.70	31900	1.07	1.53	36	4.3	1.00	450
Sph-p (n = 14)	среднее	12424	95047	55	0.15	2969	0.80	2.10	1.2	31	0.04	2.40
	медиана	12943	94900	55	0.13	2400	0.50	2.10	1.1	30	0.03	1.90
	мин	8870	87410	51	0.02	404	0.10	1.70	0.7	27	0.01	0.80
	макс	15210	99870	63	0.52	8740	2.50	2.70	2.0	37	0.09	5.60
Sph-s (n = 20)	среднее	6960	23879	266	0.19	103	0.66	1.40	16	4.10	0.04	3.00
	медиана	6752	23575	278	0.08	30	0.57	1.40	17	3.80	0.03	2.70
	мин	5148	15980	150	0.008	4.10	0.23	0.80	10	0.10	0.02	0.70
	макс	8827	32400	317	0.70	560	1.24	1.90	20	11.2	0.12	8.30
Тип	Содержание	Cd	In	Sn	Sb	Te	Ba	Au	Hg	Tl	Pb	Bi
Sph-m (n = 15)	среднее	20530	13	0.84	2.13	0.69	2.86	0.12	27	0.82	2856	620
	медиана	19930	8.90	0.83	1.45	0.35	0.98	0.13	24	0.61	289	154
	мин	14200	5.10	0.39	0.29	0.17	0.12	0.005	17	0.05	5.30	4.20
	макс	27670	39	2.30	4.94	3.95	11.6	0.31	61	1.93	9700	3500
Sph-p (n = 14)	среднее	13980	8.10	0.83	0.05	0.05	0.45	0.06	77	0.017	3.1	1.32
	медиана	13660	8.30	0.82	0.04	0.04	0.46	0.04	69	0.010	2.2	0.71
	мин	12860	6.50	0.62	0.01	0.001	0.10	0.01	50	0.001	0.90	0.30
	макс	16620	9.40	1.07	0.11	0.20	1.20	0.30	175	0.069	10.2	5.77
Sph-s (n = 20)	среднее	9484	0.30	0.57	0.71	0.44	0.34	0.01	68	0.034	18	0.31
	медиана	9361	0.34	0.56	0.55	0.19	0.28	0.01	55	0.013	6.20	0.13
	мин	8525	0.03	0.29	0.007	0.08	0.06	0.00	46	0.004	0.97	0.01
	макс	10860	0.63	1.08	2.91	4.10	1.10	0.02	122	0.147	176	1.39

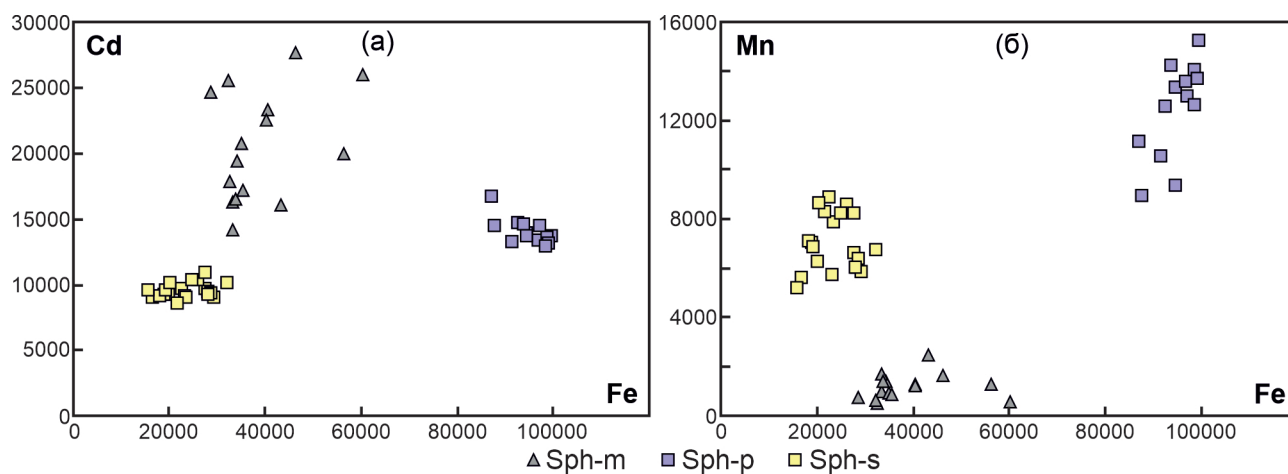


Рис. 4. Корреляции между элементами-примесями в сфалерите месторождения Акташ (г/т): а – Cd–Fe; б – Mn–Fe.

Fig. 4. Cd–Fe (a) and Mn–Fe (б) correlations in sphalerite of the Aktash deposit (ppm).

Таблица 3

Содержание элементов-примесей в пирите месторождения Акташ (г/т)

Table 3

Trace element content in pyrite of the Aktash deposit (ppm)

Тип	Содержание	V	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Mo
Py-m (n = 42)	среднее	0.18	30	10	73	26	4.2	0.03	2.2	1931	1.4	0.47
	медиана	0.03	4.5	1.4	3.1	1.2	1.1	0.02	1.2	186	1.4	0.02
	мин	0.01	0.1	0.01	0.1	0.2	0.5	0.004	0.8	2.5	0.1	0.002
	макс	2.44	370	104	1375	937	115	0.32	4.6	9690	4.3	6.02
Py-p (n = 22)	среднее	0.08	45	117	98	6.7	38	0.04	10	90	44	0.13
	медиана	0.07	39	122	96	5.3	3.9	0.02	10	55	44	0.06
	мин	0.02	0.6	70	65	0.2	1.7	0.002	9	1.4	33	0.008
	макс	0.37	175	147	125	27	444	0.30	11	670	52	0.54
Py-s (n = 16)	среднее	0.06	68	111	187	119	671	0.06	30	258	93	0.16
	медиана	0.06	39	72	89	37	270	0.05	30	163	112	0.03
	мин	0.02	0.9	1.0	3.6	5.3	6.2	0.02	28	12	20	0.006
	макс	0.12	432	713	732	642	2770	0.10	33	817	144	1.08
Тип	Содержание	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	Ba	Au	Tl	Pb	Bi
Py-m (n = 42)	среднее	0.40	0.15	0.004	0.14	1.80	0.79	0.06	0.57	0.01	24	2.37
	медиана	0.08	0.06	0.003	0.11	0.31	0.22	0.02	0.03	0.008	9.7	0.70
	мин	0.003	0.007	0.001	0.05	0.01	0.008	0.002	0.002	0.001	0.1	0.03
	макс	4.57	2.86	0.014	0.47	24.4	7.3	0.42	7.78	0.071	193	14.8
Py-p (n = 22)	среднее	2.20	0.60	0.004	0.12	3.14	1.96	11	0.11	0.95	19.1	4.43
	медиана	1.80	0.09	0.003	0.13	1.53	0.11	1.05	0.03	0.24	17.2	0.96
	мин	0.30	0.01	0.001	0.01	0.01	0.01	0.1	0.001	0.002	0.30	0.15
	макс	10.8	9.4	0.013	0.25	14.8	38	136	0.42	7.23	52.2	68
Py-s (n = 16)	среднее	2.20	7.55	0.047	0.07	4.31	8.75	1.14	0.10	0.04	61	7.4
	медиана	1.31	3.34	0.027	0.071	2.51	6.10	0.12	0.07	0.02	55	4.4
	мин	0.16	0.05	0.006	0.006	0.50	1.37	0.02	0.008	0.001	16	0.9
	макс	8.91	32.9	0.128	0.122	26.7	33.1	8.0	0.50	0.21	151	34

та гораздо выше. В целом, содержания Ni, Ga, Ge, Mo, Ag, Sn, Sb, Te, Ba, Au, Tl и Bi в сфалерите всех типов руд низкие и слабо варьируют (табл. 2).

Содержания большинства элементов-примесей в пирите сульфидно-магнетитовых руд ниже по сравнению с пиритом хлорит-пирротинных и пироксен-сфалеритовых руд. Это отчетливо прослеживается на примере Co, Ni, Cu, Zn, Ge и Se (табл. 3). Пирит-м характеризуется низкими содержаниями Ni, Cu, Pb, Mn и Co и чуть более высокими содержаниями As по сравнению с пиритом других типов руд (рис. 5а). Содержания других элементов-примесей в этом пирите обычно составляют менее 1 г/т. Пирит-р в сравнении с пиритом-м обогащен Co, Ni, Ge, Se, Te и Ba и обеднен As и Cu (табл. 3, рис. 5а, б). Пирит-с обогащен Ni, Cu, Zn, Ge, Se, Cd

и Te относительно пирита сульфидно-магнетитовых и хлорит-пирротинных руд (табл. 3). Содержания V, Ga, In, Sn, Au, Tl и U во всех разновидностях пирита незначительные (табл. 3).

В пирротине отмечаются относительно высокие содержания Co, Ni, Ge, Se, Mn, Cu, As, Pb, Bi и Zn при низких содержаниях большинства других элементов (табл. 4). Содержания Se и Te в пирротине и пирите хлорит-сфалеритовых руд сопоставимы, но пирротин содержит гораздо меньше As (рис. 5а, б).

Халькопирит характеризуется повышенными содержаниями Zn и Cd, что связано с микровключениями сфалерита (табл. 5). Содержания Zn и Cd в халькопирите сульфидно-магнетитовых руд менее изменчивы и, в целом, эти элементы в разновид-

Таблица 4

Содержание элементов-примесей в пирротине месторождения Акташ (г/т)

Table 4

Trace elements content of pyrrhotite of the Aktash deposit (ppm)

Тип	Содержание	V	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Mo
Po (n = 22)	среднее	0.18	3.40	93	68	0.74	0.97	0.034	12.1	0.67	36	0.07
	медиана	0.04	2.10	91	66	0.65	1.08	0.021	11.9	0.50	37	0.04
	мин	0.02	1.00	77	28	0.50	0.15	0.003	11.4	0.20	24	0.01
	макс	2.68	18.0	109	111	1.70	1.68	0.265	14.1	1.40	48	0.42
Тип	Содержание	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	Ba	Au	Tl	Pb	Bi
Po (n = 22)	среднее	0.42	0.14	0.01	0.34	0.10	0.20	0.80	0.05	0.01	1.21	0.63
	медиана	0.38	0.05	0.01	0.35	0.10	0.24	0.60	0.04	0.009	0.79	0.38
	мин	0.22	0.05	0.00	0.11	0.01	0.04	0.50	0.014	0.001	0.3	0.20
	макс	0.90	0.45	0.02	0.56	0.20	0.35	1.70	0.21	0.08	8.55	2.55

Таблица 5

Содержание элементов-примесей в халькопирите месторождения Акташ (г/т)

Table 5

Trace elements content of chalcopyrite of the Aktash deposit (ppm)

Тип	Содержание	V	Mn	Co	Ni	Zn	Ga	Ge	As	Se	Mo	Ag
Chp-m (n = 14)	среднее	0.14	3.2	0.04	0.24	311	0.19	0.31	0.55	5.50	0.16	1.30
	медиана	0.08	1.4	0.02	0.07	310	0.14	0.07	0.14	2.70	0.13	1.00
	мин	0.02	0.03	0.01	0.05	200	0.04	0.02	0.005	1.40	0.07	0.30
	макс	0.57	13	0.13	1.00	410	0.64	2.11	4.10	17	0.45	3.00
Chp-p (n = 14)	среднее	0.12	27	1.70	1.20	4412	0.08	5.80	1.50	41	0.20	84
	медиана	0.09	24.9	0.90	0.30	1515	0.05	5.60	1.30	42	0.19	89
	мин	0.01	1.60	0.20	0.10	437	0.01	4.30	0.20	32	0.11	47
	макс	0.57	88.1	9.60	11	16900	0.26	7.60	5.90	51	0.50	97
Chp-s (n = 13)	среднее	0.07	22	1	0.22	1070	0.20	15	10	8	0.1	2.30
	медиана	0.07	19	0.30	0.18	891	0.20	15	8	6	0.08	0.70
	мин	0.04	0.50	0.10	0.02	259	0.10	14	6	4.3	0.04	0.20
	макс	0.19	62	7.50	0.89	2310	0.60	16	21	15	0.16	13
Тип	Содержание	Cd	In	Sn	Sb	Te	Ba	Au	Hg	Tl	Pb	Bi
Chp-m (n = 14)	среднее	50	1.60	0.29	0.41	0.18	0.84	0.04	0.22	0.26	4.8	2.90
	медиана	44	1.60	0.20	0.33	0.10	0.10	0.03	0.14	0.08	3.0	2.40
	мин	31	1.00	0.01	0.11	0.004	0.01	0.01	0.01	0.01	0.7	1.10
	макс	82	2.20	0.90	0.91	1.05	5.00	0.08	1.17	2.00	13	8.0
Chp-p (n = 14)	среднее	122	1.50	0.60	0.30	0.40	2.70	0.17	2.00	0.10	14	7.20
	медиана	45	1.30	0.70	0.20	0.30	2.50	0.10	0.90	0.06	11	6.00
	мин	10	1.00	0.20	0.10	0.10	0.40	0.04	0.20	0.02	3.6	1.50
	макс	430	2.40	1.00	0.70	0.80	5.50	0.40	9.60	0.25	35	16.8
Chp-s (n = 14)	среднее	25	0.05	0.31	2.90	1.84	0.50	0.04	0.52	0.30	112	2.70
	медиана	21	0.05	0.29	2.60	1.00	0.20	0.04	0.65	0.26	48	2.00
	мин	2.90	0.03	0.12	0.30	0.05	0.20	0.01	0.05	0.08	11	0.60
	макс	58	0.08	0.48	6.50	10.7	1.40	0.10	1.40	0.82	650	8.30

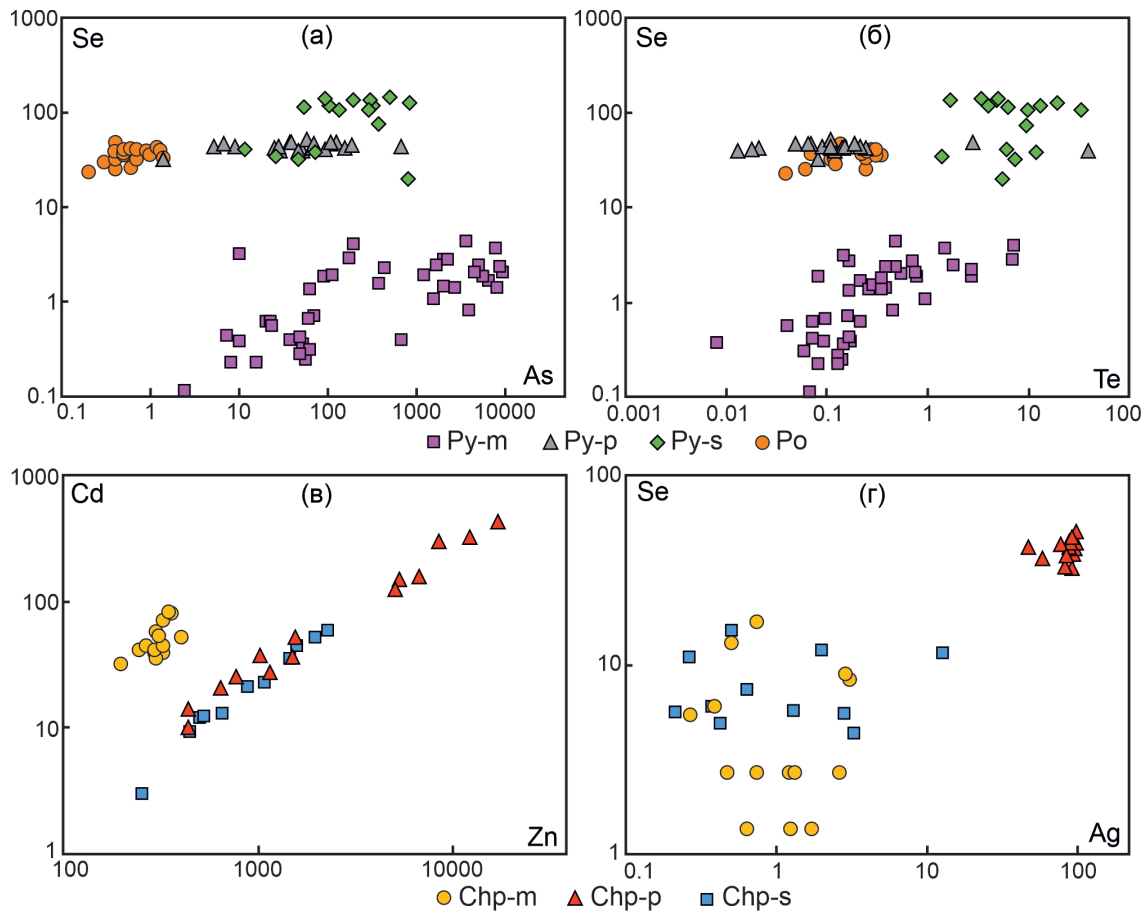


Рис. 5. Корреляции между элементами-примесями в пирите (а, б) и халькопирите (в, г) месторождения Акташ (г/т): а – Se–As; б – Se–Te; в – Cd–Zn; г – Se–Ag.

Fig. 5. Se–As (a) and Se–Te (б) correlations in pyrite and Cd–Zn (в) and Se–Ag (г) correlations in chalcopyrite of the Aktash deposit (ppm).

ностях халькопирита имеют положительную корреляцию, что свидетельствует о наличии включений сфалерита (рис. 5в). Халькопирит-м обеднен элементами-примесями по сравнению с халькопиритом других руд (табл. 5). Халькопирит хлорит-пирротиновых руд содержит в несколько раз больше Zn, Cd, Ag, Se, Bi и Ni, чем халькопирит сульфидно-магнетитовых и пироксен-сфалеритовых руд (табл. 5, рис. 5в, г). Для халькопирита-s характерны повышенные содержания Pb, As, Ge, Te и Sb (табл. 5). Крайне низкие содержания V, Ga, Mo, Sn, Au и Tl отмечаются во всех разновидностях халькопирита.

Обсуждение

Распределение элементов-примесей в сульфидах. Западный Кармазар является своеобразной геохимической провинцией большого комплекса важнейших элементов, сконцентрированных как в

моноэлементных, так и комплексных месторождениях. Эта провинция выделяется как серебро-висмутоносная и кадмиеносная. Все полиметаллические месторождения Западного Кармазара почти независимо от их генетических особенностей содержат повышенное количество Bi и Ag в галените и Cd – в сфалерите (Бадалов, 1991). На месторождении Акташ этими элементами, соответственно, обогащены галенит и сфалерит по сравнению с пиритом, халькопиритом и пирротинном. В зависимости от условий формирования и минеральных ассоциаций в сульфидах могут варьировать содержания и многих других элементов-примесей.

Сульфиды сульфидно-магнетитовых и хлорит-пирротинных руд на месторождении Акташ обогащены Fe, Mn, Cd, Bi, Ag, Tl и Sb по сравнению с сульфидами пироксен-сфалеритовых руд, тогда как последние характеризуются в несколько раз более высокими содержаниями Se, Te, Sb, Co и Ni. Такое распределение элементов в основном на-

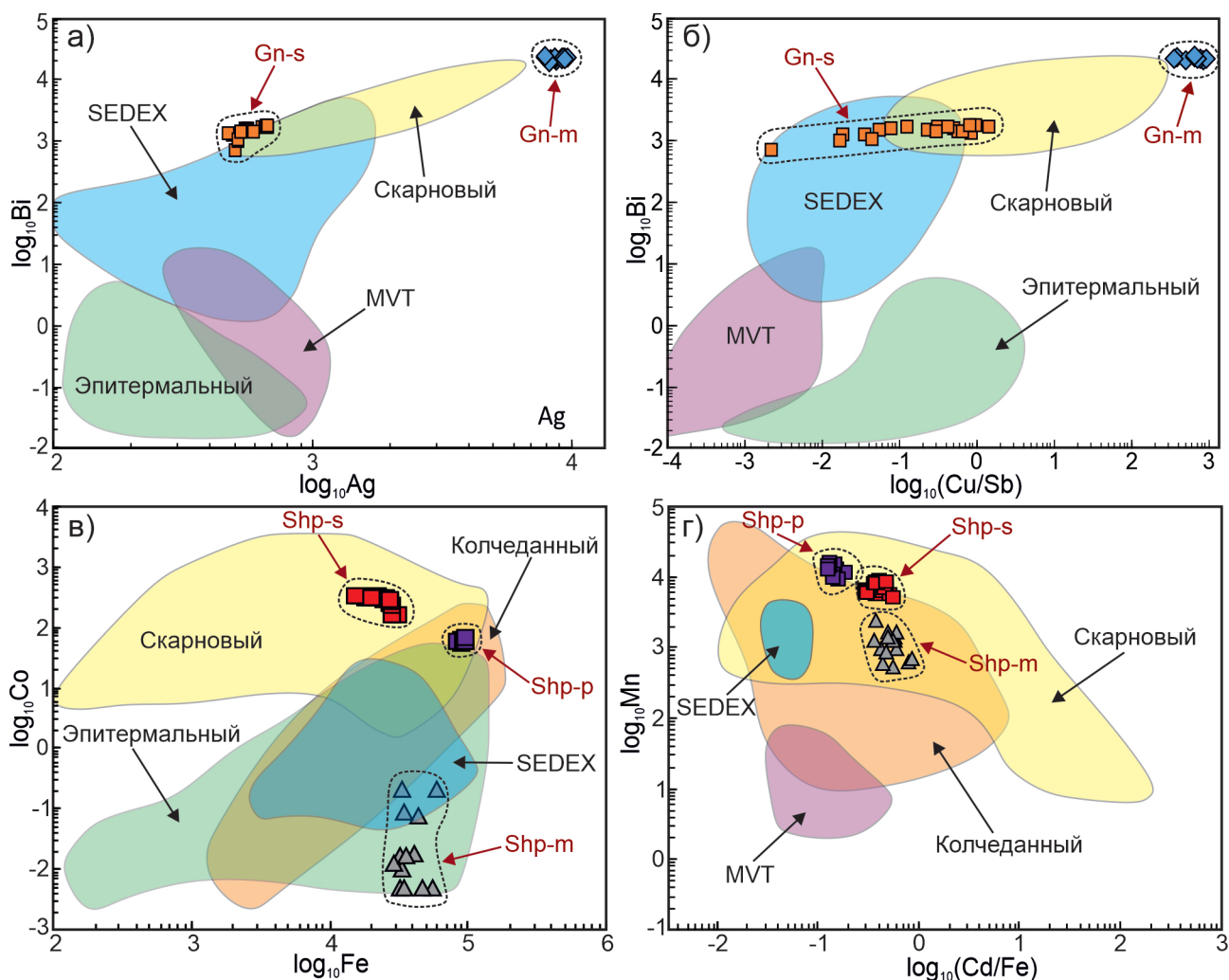


Рис. 6. Корреляции между элементами-примесями в галените (а, б) и сфалерите (в, г) месторождения Акташ и других генетических типов месторождений: а – Bi–Ag; б – Bi–Cu/Sb (George et al., 2015; Wind et al., 2020; Li et al., 2022; Wei et al., 2021); в – Co–Fe; г – Mn–Cd/Fe (Cook et al., 2009; Ye et al., 2011; Yuan et al., 2018; Wei et al., 2018; Li et al., 2020). SEDEX – эксгальационно-осадочный тип; MVT – Pb–Zn месторождения долины р. Миссисипи.

Fig. 6. Bi–Ag (а) and Bi–Cu/Sb (б) correlations in galena and Co–Fe (в) and Mn–Cd/Fe (г) correlations in sphalerite from the Aktash deposit and other genetic types of deposits: а, б – (George et al., 2015; Wind et al., 2020; Li et al., 2022; Wei et al., 2021); в, г – (Cook et al., 2009; Ye et al., 2011; Yuan et al., 2018; Wei et al., 2018; Li et al., 2020).

SEDEX – sedimentary exhalation type; MVT – Mississippi valley type Pb–Zn deposits.

блюдается в разновидностях галенита, сфалерита и пирита. В халькопирите из хлорит-пирротиновых руд отмечаются высокие содержания Se и Ag по сравнению с халькопиритом сульфидно-магнетитовых и пироксен-сфалеритовых руд (рис. 6а). По некоторым данным высокие содержания Se в халькопирите могут отражать высокие температуры минералообразования (Auclair et al., 1987; Butler, Nesbitt, 1999). Например, халькопирит-р месторождения Акташ обеднен Se по сравнению с высокотемпературным халькопиритом труб древних и современных черных курильщиков (Масленников и др.,

2016; Maslennikov et al., 2017), а халькопирит-с и халькопирит-м по соотношению Se, Ag и Sn подобны халькопириту черных (высокотемпературных) курильщиков (рис. 6а). На месторождении Акташ основным минералом-концентратором Se является галенит. Для большинства свинцово-цинковых скарновых месторождений ранние генерации галенита в несколько раз богаче Se и Te по сравнению с поздними (Сечевица и др., 1990), однако в разновидностях галенита месторождения Акташ и других скарново-полиметаллических месторождений Западного Кармазarta наблюдается обратная

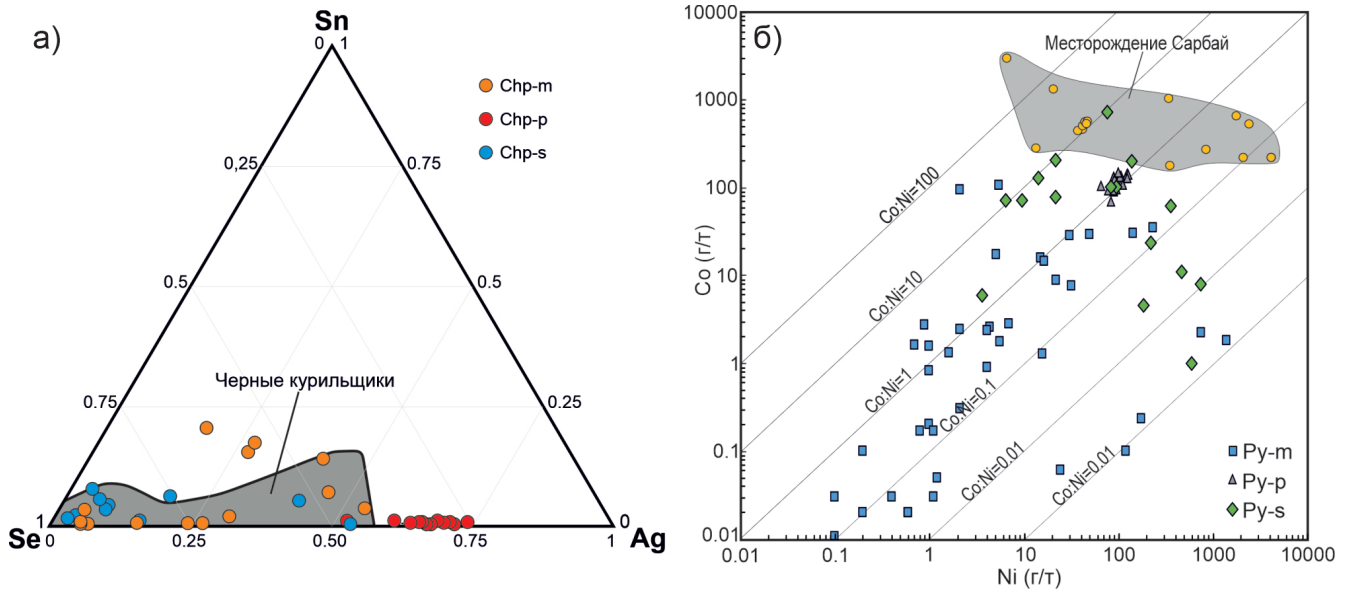


Рис. 7. Соотношение Se-Ag-Sn для халькопирита (а) и Co-Ni для пирита (б) из месторождения Акташ.
Fig. 7. Se-Ag-Sn plot for chalcopyrite (a) and Co-Ni plot for pyrite (б) of the Aktash deposit.

картина. Следует отметить, что пирит месторождения Акташ содержит в несколько раз меньше Co по сравнению с пиритом скарново-сульфидно-магнетитовых месторождений, ассоциирующих с андезит-базальтовыми формациями (например, месторождение Сарбай в Тургайском прогибе) (рис. 6б). Сильная корреляция между Co и Ni и соотношение $Co/Ni > 1$ (в среднем, 1.27) отмечается только в пирите хлорит-пирротиновых руд. Содержания Co и Ni в пирите сульфидно-магнетитовых и пироксен-сфалеритовых руд сильно варьируют, но их повышенные содержания установлены лишь в пирите-s (рис. 6б).

В последние годы содержания Bi, Ag, Cu и Se в галените и Fe, Mn, Cd, Ge, In, Ga, Se и Te в сфалерите используют для интерпретации генезиса месторождений (Cook et al., 2009; Ye et al., 2011; George et al., 2015; Yuan et al., 2018; Wei et al., 2018; Wind et al., 2020; Li, 2020; Wei et al., 2021; Li et al., 2022). Галенит месторождения Акташ обогащен Bi, Ag, Cu, Se, Te, Cd и Tl, но крайне обеднен Sb аналогично другим Zn-Pb месторождениям скарнового типа (George et al., 2015; Li et al., 2022). Однако на дискриминационной диаграмме содержаний Bi и Ag изученные нами разновидности галенита образуют отдельные поля (рис. 7а). Состав галенита-m с аномально повышенными содержаниями Bi и Ag не попадает в поле состава галенита из скарновых месторождений. Состав галенита-s с относитель-

но низкими содержаниями Bi и Ag совпадает с таковым из скарновых месторождений (рис. 7а). На диаграмме содержаний Bi и Cu/Sb, галенит-m отличается аномально высокими содержаниями Bi и Cu, а состав галенита-s находится между полями состава галенита из скарновых месторождений и месторождений типа SEDEX (рис. 7б). Повышенные содержания Bi обычно связаны с высокотемпературными флюидами, тогда как Sb более подвижен при низких температурах (Tooth et al., 2013; Cave et al., 2020), что свидетельствует о разных температурных условиях формирования галенита-m и галенита-s. Отличительным признаком галенита-m из месторождения Акташ являются повышенные содержания Cu и Tl. В галените свинцово-цинковых стратиформных, эпитеpmальных, скарновых и большинства колчеданных месторождений содержания Tl обычно не превышают 20 г/т (Graham et al., 2009; Масленников и др., 2016). Средние содержания Tl в галените месторождения Акташ в несколько раз выше: 158 г/т в галените-m и 36 г/т в галените-s (табл. 1). Природный галенит, как правило, содержит не более 70 г/т Cu, для которой предполагается изоморфизм подобный изоморфизму Ag (Graham et al., 2009). Содержание Cu в галените-m аномально высокие (в среднем, 448 г/т), но в галените-s ее содержание уменьшается до незначительных количеств (табл. 1).

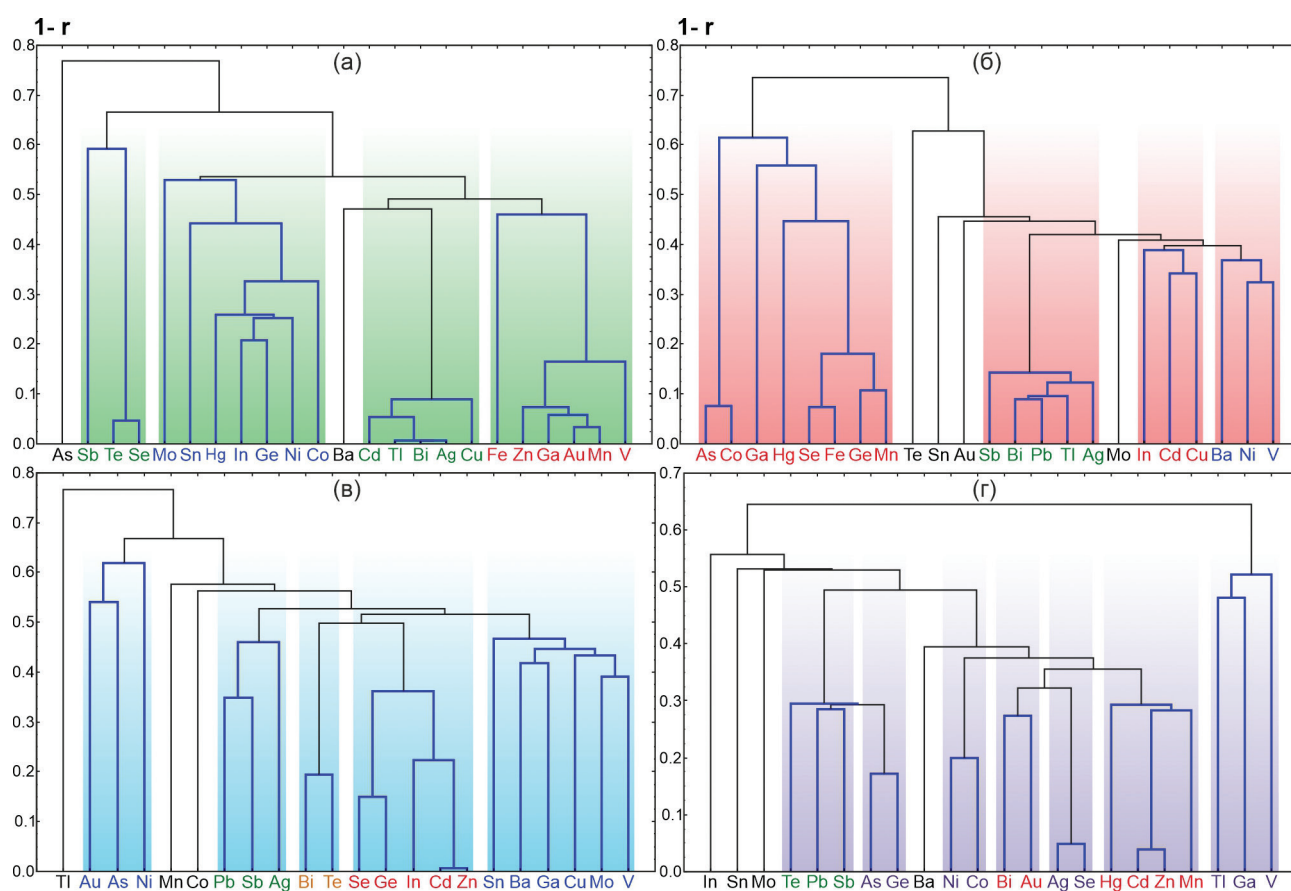


Рис. 8. Результаты кластеризации элементов-примесей в сульфидах из сульфидно-магнетитовых, хлорит-пирротитовых и пироксен-сфалеритовых руд.

Цветами выделены группы (кластеры) элементов. а – галенит; б – сфалерит; в – пирит и пирротин; г – халькопирит.

Fig. 8. Results of clustering of trace elements in sulfides of sulfide-magnetite, chlorite-pyrrhotite and pyroxene-sphalerite ores.

Groups (clusters) of elements are marked with colors. а – galena; б – sphalerite; в – pyrite and pyrrhotite; г – chalcopyrite.

По некоторым данным сфалерит месторождений скарнового типа обогащен Mn, Cd и Co и обеднен In, Sn и Fe (Cook et al., 2009; Ye et al., 2011; Li et al., 2020). Для сфалерита месторождения Акташ характерны повышенные содержания Fe, Mn, Cd и Co и пониженные – In, Sn, Ge и Ga. Сфалерит-т обогащен Mn и Co, но содержит аномальное содержание Cd и на диаграмме Co–Fe состав этого сфалерита попадает в поля эпитермальных и стратиформных месторождений (рис. 7в). Соотношения Co–Fe остальных разновидностей сфалерита совпадают с полем скарновых месторождений. На дискриминационной диаграмме Mn и Cd/Fe все разновидности сфалерита попадают в поле скарнового типа (рис. 7г).

Минералого-геохимические ассоциации и формы нахождения элементов-примесей. По результатам кластерного анализа в выборке галенита

из сульфидно-магнетитовых и пироксен-сфалеритовых руд выделены несколько групп или ассоциаций химических элементов (рис. 8а). Ассоциации Cd-Tl-Bi-Ag-Cu и Sb-Te-Se связаны с изоморфным вхождением этих элементов в структуру галенита (George et al., 2015). Ассоциация Fe-Zn-Ga-Au-Mn-V, возможно, характеризует микровключения железистого сфалерита, совместные с самородным золотом. Ассоциация Mo-Sn-Hg-In-Ge-Ni-Co может быть объяснена микровключениями пирита и халькопирита.

Для разновидностей сфалерита из разных типов руд (рис. 8б) характерны две ассоциации (As-Co-Ga-Hg-Se-Fe-Ge-Mn и In-Cd-Cu), которые, видимо, представляют собой изоморфные примеси. Ассоциация Sb-Bi-Pb-Tl-Ag характерна для микровключений галенита, а ассоциация Ba-Ni-V может быть связана с микровключениями пирита и бари-

та, однако видимые микровключения последнего нами не обнаружены.

Ассоциация Pb-Sb-Ag, полученная для объединенной выборки разновидностей пирита и пирротина, может быть обусловлена микровключениями галенита, а ассоциация Se-Ge-In-Cd-Zn, скорее всего, связана с включениями сфалерита (рис. 8в). Ассоциация Bi-Te обусловлена включениями теллуридов Bi (цумоита и пильзенита) (Ятимов и др., 2020). Элементы ассоциаций Sn-Ba-Ga-Cu-Mo-V и Au-As-Ni, по всей видимости, изоморфно входят в кристаллическую структуру пирита, кроме Sn, Ba и V, которые отражают присутствие минералов, содержащих указанные элементы.

В разновидностях халькопирита в виде изоморфной примеси участвуют следующие элементы (рис. 8г): Ni-Co, As-Ge, Ag-Se и Tl-Ga-V. Ассоциация Te-Pb-Sb показывает наличие микровключений галенита, а ассоциация Hg-Cd-Zn-Mn связана с микровключениями сфалерита. Ассоциация Bi-Au отражает включения сростков самородного золота и висмута.

Многие элементы-примеси имеют две формы нахождения в исследованных сульфидах. В одних случаях элементы входят в состав микровключений в минералах-носителях, в других – изоморфно замещают химические элементы в структуре сульфида. Так, в кристаллическую решетку галенита могут входить Bi, Ag, Se, Te, Sb, Tl, Cu и, возможно, Cd (Годовиков, 1966; Ненашева, 1975; George et al., 2015). Висмут, Ag, Cu, Tl и Sb изоморфно замещают Pb в кристаллической решетке галенита по схеме гетеровалентного изоморфизма: $(Ag, Cu, Tl)^{1+} + (Bi, Sb)^{3+} \leftrightarrow 2Pb^{2+}$ (George et al., 2015). Помимо этого, Bi, Ag и Cu могут присутствовать за счет микровключений висмутовых минералов, которые наблюдаются в виде включений в галените сульфидно-магнетитовых руд (Ятимов и др., 2019). В структуру сфалерита изоморфно входят Fe, Mn, Cd, Cu, Hg, In, Ga, Ge, Tl, Co, Ni (Cook et al., 2009). Большинство этих элементов изоморфно входят также в состав сфалерита месторождения Акташ, кроме Tl и Ni, которые связаны с включениями галенита и пирита, соответственно (рис. 7б). Катионы с ионным радиусом и зарядом, аналогичным заряду Zn^{2+} , такие как Fe^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} , Ge^{2+} , могут непосредственно замещать Zn в кристаллической решетке сфалерита по схеме $M^{2+} \leftrightarrow Zn^{2+}$ (Patrick et al., 1998; Cook et al., 2009; Lockington et al., 2014).

В структуре пирита и пирротина в определенных количествах изоморфно могут замещать Fe

и S следующие элементы: Co, Ni, Mn, Cu, Zn, Ge, As, Sb, Au, Ag, Se, Te (Reich et al., 2013; Deditius et al., 2014). В нашем случае, подавляющее большинство элементов-примесей, судя по результатам кластерного анализа, изоморфно входят в структуру пирита и пирротина (рис. 7в). В халькопирите только Ag, Pb, Zn, As, Se и Co обычно упоминаются как изоморфные примеси, а Mn, Tl, In, Ga и Hg встречаются редко и в низких концентрациях (George et al., 2018). Возможно, в составе халькопирита Ag, Se, As, Ge, Co, Ni, Tl, In, Ga и V присутствуют изоморфно, а повышенные содержания Pb, Sb, Te, Zn, Cd, Mn, Hg, Bi и Au обеспечиваются благодаря микровключениям галенита, сфалерита, самородного золота и висмута. Ровные тренды ЛА-ИСП-МС и отсутствие аномальных пиков Se, характерных для микровключений, указывают на вхождение Se в структуру халькопирита в изоморфной форме.

Промышленное значение содержаний элементов-примесей. Содержания некоторых элементов-примесей (Bi, Ag, Se, Te, Cd) в сульфидах, возможно, являются промышленно значимыми. В настоящее время запасы полиметаллических руд по категории C₂ составляют 2.178 млн т: Zn 80.2 тыс. т, Pb 22.9 тыс. т и Au 3.5 т при средних содержаниях 3.68 % Zn, 1.05 % Pb и 0.44 г/т Au (по отдельным золоторудным телам – 35.8 г/т Au) (Белоусов, Полотов, 1981ф). Запасы сульфидно-магнетитовых руд не подсчитаны. Запасы Bi и Ag в полиметаллических рудах месторождения Акташ составляет 579.1 т и 97.5 т при средних содержаниях 0.027 % Bi и 44.8 г/т Ag (Белоусов, Полотов, 1981ф). Запасы этих элементов в сульфидно-магнетитовых рудах также не подсчитаны. Установленные нами средние содержания (6 анализов) по штучным пробам (вес 1–4 кг) этих руд составляют 1.96 % для Pb, 0.18 % – Bi и 633 г/т – Ag, что в несколько раз превышает содержания этих элементов в полиметаллических рудах. В целом, среднее содержание Bi в первичных рудах висмутсодержащих месторождений варьирует от 0.003 до 0.06 %, а минимальное промышленное содержание Ag в свинцово-цинковых и медных рудах составляет 10 г/т (Малахов и др., 2007). Среднее содержание этих элементов в сульфидно-магнетитовых рудах месторождения Акташ в несколько раз выше указанных значений. Серебро и Bi, главным образом, сосредоточены в галените. Содержания Bi и Ag в галените из сульфидно-магнетитовых руд в несколько раз превышают типичные для этого минерала содержания (Иванов, 1996, 1997). Обычно самые высокие содержания Bi (в среднем

2340 г/т) характерны для галенита скарновых месторождений (Иванов, 1996). Однако среднее содержание Bi (22241 г/т) в галените сульфидно-магнетитовых руд месторождения Акташ превосходит это значение в 9–10 раз. Среднее содержание Ag в галените разных типов месторождений составляет 1120 г/т (Иванов, 1997), а среднее содержание Ag (8786 г/т) в галените сульфидно-магнетитовых руд месторождения Акташ в 7–8 раз выше этого значения.

Повышенные содержания Se и Te отмечают в обеих разновидностях галенита, но в галените пироксен-сфалеритовых руд (478 г/т Se и 371 г/т Te, в среднем) их содержания на 1–2 порядка выше кларков – 55 г/т Se и 20 г/т Te (Иванов, 1996). Кроме того, в галените установлены повышенные содержания Tl (в среднем, 158 г/т в галените-m и 36 г/т в галените-s), средние содержания которого в несколько раз больше минерального кларка – 4.6 г/т по (Иванов, 1996). Запасы этих элементов в рудах месторождения не определены.

В сфалерите промышленный интерес представляет Cd (8525–27670 г/т), содержания которого во всех типах руд в несколько раз выше минерального кларка – 2700 г/т (Иванов, 1997). Его среднее содержание составляет 75.1 г/т в сульфидно-магнетитовых рудах (6 анализов), 91.2 г/т в хлорит-пирротиновых рудах (1 анализ) и 6742 г/т в пироксен-сфалеритовых рудах (3 анализа). Несмотря на повышенное содержание Cd в сфалерите сульфидно-магнетитовых и хлорит-пирротиновых руд, его среднее содержание относительно низкое, что связано с слабо распространенностью сфалерита в этих рудах. Запасы Cd в рудах месторождения Акташ не подсчитаны. Содержания элементов-примесей в халькопирите, пирите и пирротине не имеют промышленного значения. Из токсичных элементов в пирите в незначительном количестве установлен только As.

Предполагается, что Bi, Ag, Se, Te и Cd попутно можно будет извлекать из получаемых свинцовых, цинковых и медных концентратов. Переработку сульфидно-магнетитовых руд с целью извлечения элементов-примесей наиболее рационально проводить по схеме селективной флотации с получением свинцового, цинкового и медного концентратов с последующим цианированием и магнитной сепарацией хвостов флотации.

Заключение

Таким образом, каждая разновидность сульфидов скарнового месторождения Акташ в Западном Карамазаре характеризуется своей геохимической специализацией в зависимости от минерального типа руд. В распределении некоторых элементов-примесей в сульфидах из различных руд наблюдаются определенные закономерности. Установлены повышенные содержания Bi, Ag, Cu, Cd и Tl в галените сульфидно-магнетитовых руд по сравнению с галенитом пироксен-сфалеритовых руд, содержащим высокие концентрации Se, Te и Sb. Сфалерит сульфидно-магнетитовых и хлорит-пирротиновых руд характеризуется высокими содержаниями Fe, Cd и Mn, что характерно для скарновых сульфидных месторождений. В сфалерите пироксен-сфалеритовых руд содержания этих элементов уменьшаются с возрастанием содержаниями Co, As, Pb. В пирите содержания Co, Ni, Cu, Zn, Ge и Se увеличиваются от сульфидно-магнетитовых руд к пироксен-сфалеритовым рудам. Халькопирит хлорит-пирротиновых руд содержит в несколько раз больше Zn, Cd, Ag, Se, Bi и Ni, чем халькопирит сульфидно-магнетитовых и пироксен-сфалеритовых руд. Для халькопирита пироксен-сфалеритовых руд характерны повышенные содержания Pb, As, Ge, Te и Sb. В пирротине в основном отмечается незначительно высокие содержания Co, Ni, Ge и Se.

В целом, руды месторождения Акташ являются комплексными, из которых возможно извлекать попутно некоторые элементы-примеси. Главным минералом-концентратором Ag, Bi, Te и Se является галенит, а Cd – сфалерит всех типов руд. Перспективные повышенные содержания Ag характерны для халькопирита хлорит-пирротиновых руд. Пирит, кроме умеренных средних содержаниями As, не несет значимого количества ни технологичных, ни токсичных элементов-примесей. Низкие содержания элементов-примесей – характерная черта пирротина. Полученные данные по распределению элементов-примесей могут быть использованы при оценке перспектив сульфидного оруденения на скарново-полиметаллических месторождениях Западного Карамазара.

Данные геохимические исследования проведены при финансовой поддержке РФФ (проект № 22-17-00215). Типизация руд и диагностика минералов выполнялись ранее в рамках государственной бюджетной темы Института минералогии ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН (№ 122031600292-6).

Литература

- Бадалов С.Т.** (1991) Геохимические особенности рудообразующих систем. Ташкент, ФАН, 144 с.
- Белоусов В.А., Полотов В.С.** (1981ф) Отчет о доразведке нижних горизонтов рудной зоны № 9 месторождения Акташ. Кайракум, Фонды Кайракумской ГРЭ, 145 с.
- Власова М.И., Котенев М.Д., Матяш В.П., Мясников В.М.** (1972) Геология и рудоносности рудного района / Геология и минеральные комплексы Западного Карамазара. М., Недра, 192–229.
- Вольфсон Ф.И.** (1951) Структура и генезис свинцово-цинковых месторождений Западного Карамазара. М., Изд. АН СССР, 245 с.
- Годовиков А.А.** (1966) О примесях серебра, висмута и сурьмы в галените. *Геология рудных месторождений*, **2**, 59–66.
- Дуброва И.В., Кашинцева Е.Н.** (1965) Распределение элементов-примесей в некоторых главнейших минералах руд месторождений Кансайского рудного поля / Геология свинцово-цинковых месторождений Кансайского рудного поля. М., Наука, 115–126.
- Еникеева М.В.** (1959) Галениты из Юго-Западного Карамазара. *Записки Узбекского отделения ВМО*, **13**, 51–57.
- Иванов В.В.** (1996) Экологическая геохимия элементов. Книга 3. М., Недра, 352 с.
- Иванов В.В.** (1997) Экологическая геохимия элементов. Книга 5. М., Экология, 576 с.
- Малахов И.А., Бурмако И.Л., Алексеев А.В.** (2007) Промышленные типы металлических полезных ископаемых. Екатеринбург, Изд-во УГГУ, 209с.
- Масленников В.В., Мелекесцева И.Ю., Масленникова С.П. и др.** (2016) Дифференциация токсичных элементов в условиях литогенеза и техногенеза колчеданных месторождений. Екатеринбург, РИО УрО РАН, 368 с.
- Моисеева М.И.** (1969) Минералогия рудных месторождений северо-восточной части Кураминского хребта и сопредельных районов. Ташкент, Фан, 204 с.
- Ненашева С.Н.** (1975) Экспериментальное исследование природы примесей серебра, сурьмы и висмута в галените. Новосибирск, Наука, 124 с.
- Нечелюстов Н.В., Попова Н.Н., Минцер Э.Ф.** (1961) Распределение элементов-примесей в процессе гипогенного минералообразования в свинцово-цинковых и медно-молибденовых месторождениях Карамазара. *Труды ИМГРЭ АН СССР*, **5**, 3–42.
- Попов В.С.** (1960) Геохимия руд Центрального Канса в Карамазаре. *Ученые записки Среднеазиатского института геологии и минерального сырья*, **3**, 72–84.
- Рахимов Ш.Х.** (1978) Геолого-структурные условия локализации скарново-полиметаллических месторождений Карамазара. Ташкент, Фан, 142 с.
- Сафонов Ю.Г., Бортников Н.С., Злобина Т.М., Чернышев В.Ф., Дзайнуков Прокофьев В.Ю.** (2000) Многометальное (Ag, Pb, U, Cu, Bi, Zn, F) Адрасман-Канимансурское рудное поле и его рудообразующая система, I: Геологическое строение и минеральные парагенезисы. *Геология рудных месторождения*. **42** (3), 195–211.
- Сечевица А.М., Иванов В.В., Иванов В.Н., Данилова Н.П., Кондрашова О.В., Кувшинов В.Я., Цибизова А.Н.** (1990) Разведка и оценка комплексных месторождений цветных металлов. М., Недра, 117 с.
- Страхов Н.М.** (1962) Основы теории литогенеза. М.: Изд-во Акад. наук СССР, 212 с.
- Фахридинов Т., Филёв Г.А. и др.** (1974ф) Отчет по результатам геологоразведочных работ, проведенных в 1969–73 гг. по объекту «Детальная разведка месторождения Акташ». Кайракум, Фонды Кайракумской ГРЭ, 165 с.
- Шихин Ю.С., Байков В.Н., Ищенко Е.Н. Кузнецов Ж.Н., Михайлов В.В., Починок А.А., Шехтман П.А.** (1972) Геология и рудоносности рудного района / Геология и минеральные комплексы Западного Карамазара. М., Недра, 18–105.
- Ятимов У.А., Аюпова Н.Р., Блинов И.А., Котляров В.А.** (2019) Висмутовые минералы сульфидно-магнетитовых руд месторождения Акташ (Западный Карамазар, Таджикистан). *Минералогия*, **5**(4), 39–51.
- Ятимов У.А., Аюпова Н.Р., Масленников В.В., Котляров В.А., Шиловских В.В.** (2022a) Золото-теллуридная минерализация в рудах Pb-Zn-Fe скарнового месторождения Акташ (Западный Карамазар, Таджикистан). *Геология рудных месторождений*, **64**(4), 362–381.
- Ятимов У.А., Масленников В.В., Аюпова Н.Р., Артемьев Д.А.** (2022б) Элементы-примеси в магнетите как индикаторы условий образования железных руд месторождения Акташ, Западный Карамазар, Таджикистан. *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*, **333**(12), 151–167.
- Ятимов У.А., Сафаралиев Н.С., Шиловских В.В., Котляров В.А.** (2020) Цумоит и пильзенит скарново-магнетитового месторождения Акташ (Западный Карамазар). *Доклады Академии наук Республики Таджикистан*, **63**(9–10), 643–648.
- Auclair G., Fouquet Y., Bohn M.** (1987) Distribution of selenium in high-temperature hydrothermal sulfide deposits at 13° North, East Pacific Rise. *The Canadian Mineralogist*, **25**, 577–587.
- Butler I.B., Nesbitt R.W.** (1999) Trace element distributions in the chalcopyrite wall of black smoker chimney: insights from laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS). *Earth Planet. Sci. Lett.*, **167**(3), 335–345.
- Cave B., Lilly R., Barovich K.** (2020) Textural and geochemical analysis of chalcopyrite, galena and sphalerite across the Mount Isa Cu to Pb-Zn transition: Implications for a zoned Cu-Pb-Zn system. *Ore Geology Reviews*, **124**, 103647.
- Cook N.J., Ciobanu C.L., Pring A., Skinner W., Shimizu M., Danyushevsky L., Saini-Eidukat B., Melcher F.** (2009) Trace and minor elements in sphalerite: a LA-ICPMS study. *Geochim Cosmochim Acta*, **73**, 4761–4791
- Deditius A.P., Reich M., Kesler S.E., Utsunomiya S., Chryssoulis S.L., Walshe J., Ewing R.C.** (2014) The coupled geochemistry of Au and As in pyrite from hydrothermal ore deposits. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **140**, 644–670.

- George L., Cook N.J., Ciobanu C.L.** (2015) Trace and minor elements in galena: A reconnaissance LA-ICP-MS study. *American Mineralogist*, **100**, 548–569.
- George L., Cook N., Crowe B., Ciobanu C.** (2018) Trace elements in hydrothermal chalcopyrite. *Mineralogical Magazine*, **82**(1), 59–88.
- Graham G.E., Kelley K.D., Slack J.F., Koenig A.E.** (2009) Trace elements in Zn-Pb-Ag deposits and related stream sediments, Brooks Range Alaska, with implications for Tl as a pathfinder element. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, **9**, 19–37.
- Li G., Zhao Z., Wei J., Ulrich T.** (2022) Trace element compositions of galena in an MVT deposit from the Sichuan-Yunnan-Guizhou metallogenic province, SW China: Constraints from LA-ICP-MS spot analysis and elemental mapping. *Ore Geology Reviews*, **105**, 105123.
- Li Z., Ye L., Hu Y., Wei C., Huang Z., Yang Y., Danyushevsky L.** (2020) Trace elements in sulfides from the Maozu Pb-Zn deposit, Yunnan Province, China: Implications for trace-element incorporation mechanisms and ore genesis. *American Mineralogist*, **105**(11), 1734–1751.
- Lockington J.A., Cook N.J., Ciobanu C.L.** (2014) Trace and minor elements in sphalerite from metamorphosed sulphide deposits. *Mineral. Mag.*, **108**, 873–890.
- Maslennikov V.V., Maslennikova S.P., Large R.R., Danyushevsky L.V., Herrington R.J., Ayupova N.R., Zaykov V.V., Lein A.Yu., Tseluyko A.S., Melekestseva I.Yu., Tessalina S.G.** (2017) Chimneys in Paleozoic massive sulfide mounds of the Urals VMS deposits: mineral and trace element comparison with modern black, gray and clear smokers. *Ore Geology Review*, **85**, 64–106.
- Patrick R.A.D., Mosselmann J.F.W., Charnock J.M.** (1998) An x-ray absorption study of doped sphalerites. *Eur. J. Mineral.*, **10**, 239–249.
- Reich M., Deditius A., Chryssoulis S., Li J.W., Ma C.Q., Parada M.A., et al.** (2013) Pyrite as a record of hydrothermal fluid evolution in a porphyry copper system: a SIMS/EMPA trace element study. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **104**, 42–62.
- Tooth B., Etschmann B., Pokrovski G.S., Testemale D., Hazemann J.-L., Grundler P.V., Brugger J.** (2013) Bismuth speciation in hydrothermal fluids: An X-ray absorption spectroscopy and solubility study. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **101**, 156–172.
- Wei C., Huang Z.L., Yan Z.F., Hu Y.S., Ye L.** (2018) Trace element contents in sphalerite from the Nayongzhi Zn-Pb Deposit, Northwestern Guizhou, China. *Minerals*, **8**(11), 490–512.
- Wei C., Ye L., Hu Y., Huang Z., Danyushevsky L., Wang H.** (2021) LA-ICP-MS analyses of trace elements in base metal sulfides from carbonate-hosted Zn-Pb deposits, South China: A case study of the Maoping deposit. *Ore Geology Reviews*, **130**(2), 103945
- Wind S.C., Schneider D.A., Hannington M.D., McFarlane C.R.M.** (2020) Regional similarities in lead isotopes and trace elements in galena of the Cyclades Mineral District, Greece with implications for the underlying basement. *Lithos*, **366**, 105559.
- Ye L., Cook N.J., Ciobanu C.L., Liu Y.P., Zhang Q., Liu T.G., Gao W., Yang Y.L., Danyushevskiy L.** (2011) Trace and minor elements in sphalerite from base metal deposits in South China: A LA-ICPMS study. *Ore Geology Reviews*, **39**, 188–217.
- Yuan B., Zhang C.Q., Yu H.J., Yang Y.M., Zhao Y.X., Zhu C.C., Ding Q.F., Zhou Y.B., Yang J.C., Xu Y.** (2018) Element enrichment characteristics: insights from element geochemistry of sphalerite in Daliangzi Pb-Zn deposit, Sichuan, Southwest China. *Journal of Geochemical Exploration*, **186**, 187–201.

References

Auclair G., Fouquet Y., Bohn M. (1987) Distribution of selenium in high-temperature hydrothermal sulfide deposits at 13° North, East Pacific Rise. *The Canadian Mineralogist*, **25**, 577–587.

Badalov S.T. (1991) [Geochemical features of oreforming systems]. Tashkent, Fan, 144 p. (in Russian)

Belousov V.A., Polotov V.S. (1981) [Report on the additional exploration of the lower horizons of the ore zone No. 9 of the Aktash deposit]. Kairakkum, Fondy Kayrakkumskoy GRE, 145 p. (in Russian)

Butler I.B., Nesbitt R.W. (1999) Trace element distributions in the chalcopyrite wall of black smoker chimney: insights from laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS). *Earth Planet. Sci. Lett.*, **167**(3), 335–345.

Cave B., Lilly R., Barovich K. (2020) Textural and geochemical analysis of chalcopyrite, galena and sphalerite across the Mount Isa Cu to Pb-Zn transition: Implications for a zoned Cu-Pb-Zn system. *Ore Geology Reviews*, **124**, 103647.

Cook N.J., Ciobanu C.L., Pring A., Skinner W., Shimizu M., Danyushevsky L., Saini- Eidukat B., Melcher F. (2009) Trace and minor elements in sphalerite: a LA-ICPMS study. *Geochim Cosmochim Acta*, **73**, 4761–4791

Deditius A.P., Reich M., Kesler S.E., Utsunomiya S., Chryssoulis S.L., Walshe J., Ewing R.C. (2014) The coupled geochemistry of Au and As in pyrite from hydrothermal ore deposits. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **140**, 644–670.

Dubrova I.V., Kashintseva E.N. (1965) [Distribution of impurity elements in some of the main minerals of the ores of the deposits of the Kansai ore field]. In: *Geologiya svintsovo-tsinkovykh mestorozhdeniy Kansayskogo rudnogo polya [Geology of lead-zinc deposits of the Kansai ore field]*. Moscow, Nauka, 115–126. (in Russian)

Enikeeva M.V. (1959) [Galena from Southwestern Karamazar]. *Zapiski Uzbekskogo otdeleniya VMO [Notes of the Uzbek branch of WMO]*, **13**, 51–57. (in Russian)

Fakhrudinov T., Filev G.A. et al. (1974) [Report on the results of exploration work carried out in 1969–73. on the object «Detailed exploration of the Aktash deposit»]. Kairakkum, Fondy Kayrakkumskoy GRE, 165 p. (in Russian)

- George L., Cook N., Crowe B., Ciobanu C.** (2018) Trace elements in hydrothermal chalcopyrite. *Mineralogical Magazine*, **82**(1), 59–88.
- George L., Cook N.J., Ciobanu C.L.** (2015) Trace and minor elements in galena: A reconnaissance LA-ICP-MS study. *American Mineralogist*, **100**, 548–569.
- Godovikov A.A.** (1966) [On impurities of silver, bismuth and antimony in galena]. *Geologiya rudnykh mestorozhdeniy [Geology of ore deposits]*, **2**, 59–66. (in Russian)
- Graham G.E., Kelley K.D., Slack J.F., Koenig A.E.** (2009) Trace elements in Zn-Pb-Ag deposits and related stream sediments, Brooks Range Alaska, with implications for Tl as a pathfinder element. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, **9**, 19–37.
- Ivanov V.V.** (1996) [Ecological geochemistry of elements. Book 3]. Moscow, Nedra, 352 p. (in Russian)
- Ivanov V.V.** (1997) [Ecological geochemistry of elements. Book 5]. Moscow, Ecology, 576 p. (in Russian)
- Li G., Zhao Z., Wei J., Ulrich T.** (2022) Trace element compositions of galena in an MVT deposit from the Sichuan-Yunnan-Guizhou metallogenic province, SW China: Constraints from LA-ICP-MS spot analysis and elemental mapping. *Ore Geology Reviews*, **105**, 105123.
- Li Z., Ye L., Hu Y., Wei C., Huang Z., Yang Y., Danyushevsky L.** (2020) Trace elements in sulfides from the Maozu Pb-Zn deposit, Yunnan Province, China: Implications for trace-element incorporation mechanisms and ore genesis. *American Mineralogist*, **105**(11), 1734–1751.
- Lockington J.A., Cook N.J., Ciobanu C.L.** (2014) Trace and minor elements in sphalerite from metamorphosed sulphide deposits. *Mineral. Mag.*, **108**, 873–890.
- Malakhov I.A., Burmako I.L., Alekseev A.V.** (2007) [Industrial types of metallic minerals]. Ekaterinburg, Izdatelstvo UGGU, 209 p. (in Russian)
- Maslennikov V.V., Maslennikova S.P., Large R.R., Danyushevsky L.V., Herrington R.J., Ayupova N.R., Zaykov V.V., Lein A.Yu., Tseluyko A.S., Melekestseva I.Yu., Tessalina S.G.** (2017) Chimneys in Paleozoic massive sulfide mounds of the Urals VMS deposits: mineral and trace element comparison with modern black, gray and clear smokers. *Ore Geology Review*, **85**, 64–106.
- Maslennikov V.V., Melekestseva I.Yu., Maslennikova S.P. et al.** (2016) [Differentiation of toxic elements under conditions of lithogenesis and technogenesis of VMS deposits]. Yekaterinburg, RIO UrO RAN, 368 p.
- Moiseeva M.I.** (1969) [Mineralogy of ore deposits in the north-eastern part of the Kuraminsky Range and adjacent areas]. Tashkent, Fan, 204 p. (in Russian)
- Nechelyustov N.V., Popova N.N., Mintser E.F.** (1961) [Distribution of impurity elements during hypogene mineral formation in lead-zinc and copper-molybdenum deposits of Karamazar]. *Trudy IMGRE AN SSSR [Proceedings of the IMGRE Academy of Sciences of the USSR]*, **5**, 3–42. (in Russian)
- Nenasheva S.N.** (1975) [Experimental study of the nature of silver, antimony and bismuth impurities in galena]. Novosibirsk, Nauka, 124 p. (in Russian)
- Patrick R.A.D., Mosselmans J.F.W., Charnock J.M.** (1998) An x-ray absorption study of doped sphalerites. *Eur. J. Mineral*, **10**, 239–249.
- Popov V.S.** (1960) [Geochemistry of ores of the Central Kansai in Karamazar]. *Uchenye zapiski Sredneaziatskogo instituta geologii i mineral'nogo syr'ia [Scientific notes of the Central Asian Institute of Geology and Mineral Resources]*, **3**, 72–84. (in Russian)
- Rakhimov Sh.Kh.** (1978) [Geological and structural conditions of localization of skarn-polymetallic deposits of the Karamazar]. Tashkent, Fan, 142 p. (in Russian).
- Reich M., Deditius A., Chryssoulis S., Li J.W., Ma C.Q., Parada M.A., et al.** (2013) Pyrite as a record of hydrothermal fluid evolution in a porphyry copper system: a SIMS/EMPA trace element study. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **104**, 42–62.
- Safonov Y.G., Bortnikov N.S., Zlobina T.M., Chernyshev V.F., Dzainukov A.B., Prokof'ev, V.Yu.** (2000) Polymetal (Ag, Pb, U, Cu, Bi, Zn, F) Adrasman-Kanimansur ore field (Tadzhikistan) and its ore-forming system. I: Geology, mineralogy, and structural conditions of the ore deposition, *Geol. Ore Deposits*, **42**(3), 175–188.
- Sechevitsa A.M., Ivanov V.V., Ivanov V.N., Danilova N.P., Kondrashova O.V., Kuvshinov V.Ya., Tsubizova A.N.** (1990) [Exploration and evaluation of complex deposits of non-ferrous metals]. Moscow, Nedra, 117 p.
- Shikhin Yu.S., Baikov V.N., Ishchenko E.N., Kuznetsov Zh.N., Mikhailov V.V., Pochinok A.A., Shekhtman P.A.** (1972) [Geology and ore content of the ore region]. In: *Geologiya i mineralnye komplekсы Zapadnogo Karamazara [Geology and mineral complexes of Western Karamazar]*. Moscow, Nedra, 18–105.
- Strakhov N.M.** (1962) [Fundamentals of the theory of lithogenesis]. Moscow, Akademiya nauk SSSR, 212 p.
- Tooth B., Etschmann B., Pokrovski G.S., Testemale D., Hazemann J.-L., Grundler P.V., Brugger J.** (2013) Bismuth speciation in hydrothermal fluids: An X-ray absorption spectroscopy and solubility study. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **101**, 156–172.
- Vlasova M.I., Kotenev M.D., Matyash V.P., Myasnikov V.M.** (1972) [Geology and ore content of the ore region]. In: *Geologiya i mineralnye komplekсы Zapadnogo Karamazara [Geology and mineral complexes of Western Karamazar]*. Moscow, Nedra, 192–229. (in Russian)
- Vol'fson F.I.** (1951) [The structure and genesis of lead-zinc deposits of Western Karamazar]. Moscow, Izdatelstvo AN SSSR, 245 p. (in Russian)
- Wei C., Huang Z.L., Yan Z.F., Hu Y.S., Ye L.** (2018) Trace element contents in sphalerite from the Nayongzhi Zn-Pb Deposit, Northwestern Guizhou, China. *Minerals*, **8**(11), 490–512.

- Wei C., Ye L., Hu Y., Huang Z., Danyushevsky L., Wang H.** (2021) LA-ICP-MS analyses of trace elements in base metal sulfides from carbonate-hosted Zn-Pb deposits, South China: A case study of the Maoping deposit. *Ore Geology Reviews*, **130**(2), 103945
- Wind S.C., Schneider D.A., Hannington M.D., McFarlane C.R.M.** (2020) Regional similarities in lead isotopes and trace elements in galena of the Cyclades Mineral District, Greece with implications for the underlying basement. *Lithos*, **366**, 105559.
- Yatimov U.A., Ayupova N.R., Blinov I.A., Kotlyarov V.A.** (2019) [Bismuth minerals of sulphide-magnetite ores from the Aktash deposit (Western Karamazar, Tajikistan)]. *Mineralogiya [Mineralogy]*, **5**(4), 39–51. (in Russian)
- Yatimov U.A., Ayupova N.R., Maslennikov V.V., Kotlyarov V.A., Shilovskikh V.V.** (2022a) Gold–Telluride Mineralization in Pb–Zn–Fe Ores of the Aktash Skarn Deposit (Western Karamazar, Tajikistan). *Geology of Ore Deposits*, **64**(4), 202–220.
- Yatimov U.A., Safaraliev N.S., Shilovskikh V.V., Kotlyarov V.A.** (2020) [Tsumoite and pilsenite of the skarn-magnetite deposit Aktash (Western Karamazar)]. *Doklady Akademii nauk Respubliki Tadjikistan [Reports of the Academy of Sciences of the Republic of Tajikistan]*, **63**(9–10), 643–648. (in Russian)
- Yatimov, U.A., Maslennikov, V.V., Ayupova, N.R., Artem'ev, D.A.** (2022b) [Trace elements in magnetite as indicators of formation conditions of iron ore of Aktash deposit, Western Karamazar, Tajikistan]. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta. Inzhiniring georesursov [Bulletin of the Tomsk Polytechnic University, Geo Assets Engineering]*, **333**(12), 151–167. (in Russian)
- Ye L., Cook N.J., Ciobanu C.L., Liu Y.P., Zhang Q., Liu T.G., Gao W., Yang Y.L., Danyushevskiy L.** (2011) Trace and minor elements in sphalerite from base metal deposits in South China: A LA-ICPMS study. *Ore Geology Reviews*, **39**, 188–217.
- Yuan B., Zhang C.Q., Yu H.J., Yang Y.M., Zhao Y.X., Zhu C.C., Ding Q.F., Zhou Y.B., Yang J.C., Xu Y.** (2018) Element enrichment characteristics: insights from element geochemistry of sphalerite in Daliangzi Pb–Zn deposit, Sichuan, Southwest China. *Journal of Geochemical Exploration*, **186**, 187–201.

УДК 549.0 : 553.2

DOI: 10.35597/2313-545X-2023-9-3-5

ЯЧЕЙКИ БЕНАРА – ВОЗМОЖНЫЙ МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ СУБАКВАЛЬНЫХ И СУБФЛЮИДНЫХ СТАЛАКТИТОВ

В.А. Попов¹, М.В. Цыганко²

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

² Минералогический музей «Штуфной кабинет», ул. Ватутина 17а,
г. Североуральск, Свердловская обл., 624480 Россия

Статья поступила в редакцию 4.07.2023 г., принята к печати 11.09.2023 г.

BENARD CELLS – A POSSIBLE MECHANISM OF THE FORMATION OF SUBAQUATIC AND SUBFLUIDIC STALACTITES

V.A. Popov¹, M.V. Tsyganko²

¹South Urals Federal Research Center of Mineralogy and Geoecology UB RAS, Miass, Chelyabinsk region, 456317
Russia; popov@mineralogy.ru

²Mineralogical Museum «Shtufnoi Kabinet», ul. Vatutina 17a, Severouralsk,
Sverdlovsk region, 624480 Russia

Received 4.07.2023, accepted 11.09.2023

Аннотация. Рассмотрен механизм формирования сталактитов в гравитационном поле Земли при образовании их в воздушных, субаквальных и субфлюидных (магматических) системах. Если системы представлены полостями в твердых телах с окружающим капиллярно-пористым пространством, заполненными жидкостями, то в некоторых случаях возникают конвективные подсистемы – ячейки Бенара, фиксирующиеся образованием сталактитов. Явление иллюстрируется примерами малахитовых, гётитовых, халцедоновых, кварц-полевошпатовых и магнетитовых сталактитов.

Ключевые слова: сталактиты, ячейки Бенара, карбонатиты.

Abstract. The mechanism of formation of stalactites in gravity field of the Earth during their formation in air and subaquatic and subfluidic (magmatic) systems is considered. If the systems represent the cavities in solid bodies with ambient capillary-porous space filled with liquids, then it locally yields the convective subsystems: the Benard cells fixed by the formation of stalactites. The phenomenon is illustrated on examples of malachite, goethite, chalcedony, quartz-feldspar and magnetite stalactites.

Keywords: stalactites, Benard cells, carbonatites.

В процессе минералогических наблюдений исследователь нередко сталкивается с морфологическими признаками гравитационных явлений. Весьма наглядным из них является образование сталактитов в пещерах (полостях). В литературе можно найти данные о разном происхождении пещер: тектоническом, эрозионном, ледниковом, вулканическом и карстовом (самая большая группа). Карстом называют явления и процессы, обусловленные деятельностью вод (или других жидкостей?), проявляющиеся в растворении горных пород и появлении в них полостей. Полости могут быть заполнены газами (воздухом), водой (водным

раствором), другими жидкостями (нефтями, расплавами-растворами, коллоидными растворами) и минеральными агрегатами различного происхождения.

Образование минеральных агрегатов в виде сталактитов (и сталагмитов) в воздушных пещерах легко наблюдаемо и механизмы их формирования многократно рассмотрены спелеологами и минералогами. Сталактитами называют хемогенные отложения в (карстовых) полостях в виде образований, свешивающихся с потолка (сосульки, соломинки, гребенки, бахромы и т.п.) (Максимович, 1963).

Субаквальные сталактиты формируются ниже уровня воды или на контакте водной поверхности с воздухом. Вид субаквальных сталактитов внешне похож на «воздушные» (субтерральные) сталактиты и в их положении читается влияние гравитации (рис. 1).

Предположительно субаквальные сталактиты гётита, халцедона и малахита наблюдались нами в обширной коллекции Н.И. Козина из Меднорудянского медного месторождения (Попов и др., 2015). Карстовые образования на нем находились под речкой Рудянкой, распространяясь до глубины 208 м. Отсюда можно считать, что полости были заполнены карстовыми водами (до времени проходки глубоких шахт). По независящим от нас причинам, проиллюстрировать субаквальные меднорудянские сталактиты мы можем только на примере гётита (рис. 2). Сталактиты халцедона и малахита (рис. 3) демонстрируются, как аналогичные меднорудянским, из Интернет-источников.

Если для обычных («воздушных») сталактитов пересыщение возникает не только за счет выхода раствора из капилляров в полость (падения давления), но и за счет испарения растворителя из стекающей вниз капли, то для субаквальных сталактитов остается только пересыщение, связанное



Рис. 1. Субаквальные сталактиты в подводной пещере. Фото из открытых Интернет-источников.

Fig. 1. Subaquatic stalactites in an underwater cave. Photos from open Internet sources.

с падением давления при выходе насыщенного раствора из капилляра в полость. Насыщенный раствор в капиллярах (тонких трещинах) является более плотным (тяжелым) по сравнению с насыщенным раствором в заполненной полости. Выходя из капилляра вниз в полость, он сразу становится пересыщенным вследствие падения давления и опре-



Рис. 2. Сталактиты гётита (слева) и сросток гётитовых сталактитов в сколе (справа). Меднорудянское месторождение. Фото М. Б. Лейбова.

Fig. 2. Goethite stalactites (left) and cross-section of an intergrowth of goethite stalactites (right). Mednорудяnskoe deposit. Photo by M. B. Leibov.

Для цитирования: Попов В.А., Цыганко М.В. Ячейки Бенара – возможный механизм образования субаквальных и субфлюидных сталактитов *Минералогия*, 9(2), 70–75. DOI: 10.35597/2313-545X-2023-9-3-5

For citation: Popov V.A., Tsyganko M.V. Benard Cells – a possible mechanism of the formation of subaquatic and subfluidic stalactites. *Mineralogy*, 9(2), 70–75. DOI: 10.35597/2313-545X-2023-9-3-5

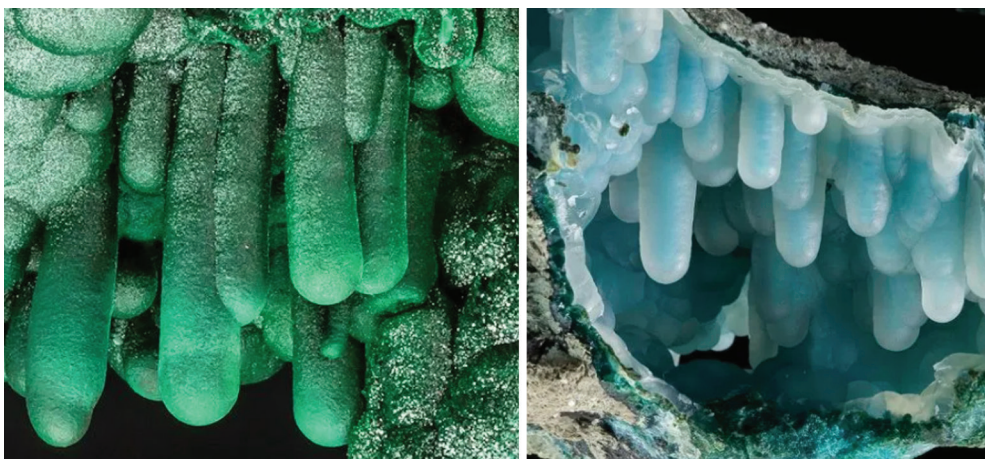


Рис. 3. Малахитовые (слева) и халцедоновые (справа), предположительно, субаквальные сталактиты, для кристаллизации которых необходимо искать причину конвективного движения в «питающем» растворе. Фото из открытых Интернет-источников. Размер сталактитов не указан.

Fig. 3. Malachite (left) and chalcedony (right) probably subaquatic stalactites, the reason of crystallization of which is probably related to the convective motion in the «feeding» solution. Photos from open Internet sources. The size of the stalactites is unknown.

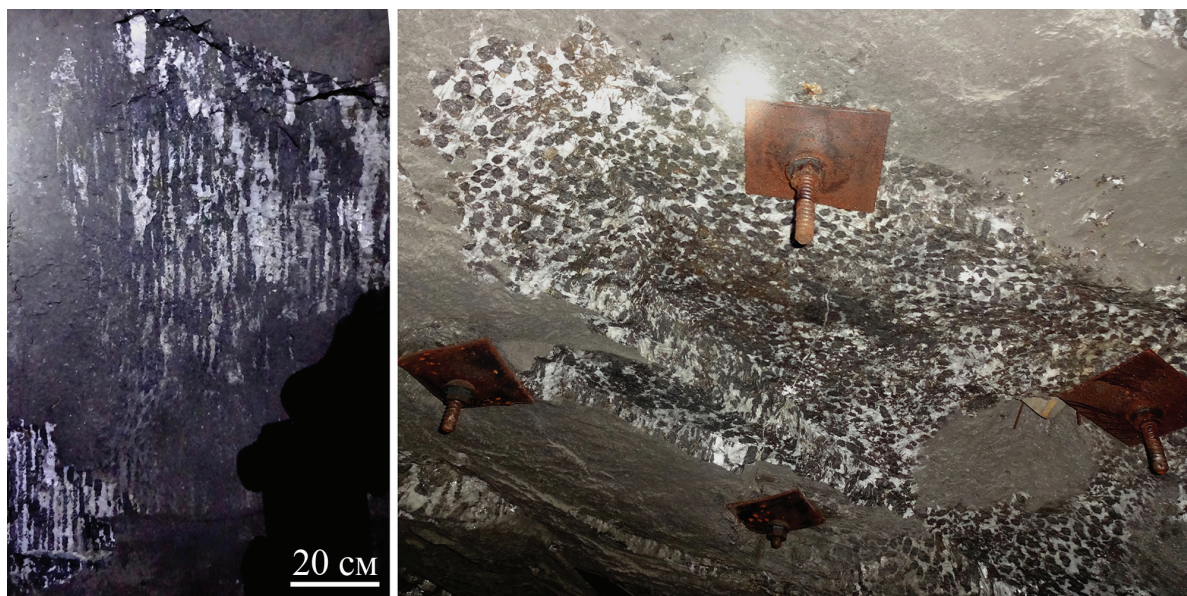


Рис. 4. Магнетитовые сталактиты в кальцитовом агрегате в горной выработке: слева – вертикальная стенка, справа – потолок с креплением.

Фото М. В. Цыганко.

Fig. 4. Magnetite stalactites in calcite aggregate in the mine: left – a vertical wall, right – ceiling with support.

Photo by M. V. Tsyganko.

деляет начало кристаллизации, а также порождает конвективное движение. Если на верхней поверхности полости есть некоторое количество таких капилляров, то возникают системы конвективных ячеек, длительная работа которых определяет сталактитовую текстуру минерального агрегата. По механизму возникновения конвективных ячеек в гравитационном поле Земли их можно отнести к

«ячейкам Бенара». Именно после опытов Бенара любые ячейки конвекции часто именуют ячейками Бенара (Эйдельман, 2000).

В природных объектах системы полостей с капиллярным окружением встречаются не только с водными растворами, которых много в верхней части земной коры. Жидкости в виде разных нефтей, разнообразных магм (расплавов-растворов) также

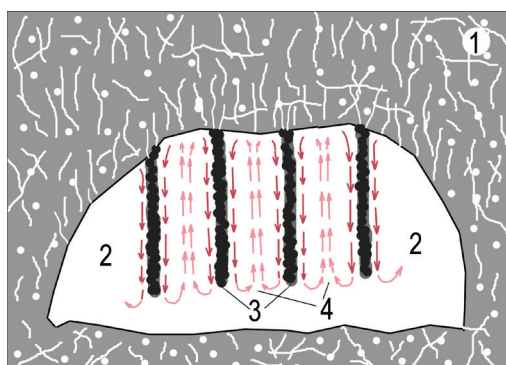


Рис. 5. Детали строения магнетитовых сталактитов: слева – редкие вросстки пирита (Py), халькопирита (Chp) и хлорита (Chl) в агрегате расщепленного магнетита сталактитов; справа – нижние части сталактитов в виде сростков расщепленных и блочных октаэдров магнетита.

Фото М.В. Цыганко и В.А. Попова.

Fig. 5. Details of the structure of magnetite stalactites: left – rare ingrowths of pyrite (Py), chalcopyrite (Chp) and chlorite (Chl) in aggregate of split magnetite stalactites; right – the lower parts of stalactites in form of aggregates of split and blocky octahedra of magnetite. Arrow – flow direction.

Photo by M.V. Tsyganko and V.A. Popov.



Условные обозначения

- 1 - Мелкозернистая капиллярно-пористая магнетитовая порода
- 2 - Кальцитовый карбонатит-пегматит (бывший карбонатитовый расплав-раствор)
- 3 - Магнетитовые сталактиты
- 4 - Конвекционные ячейки (ячейки Бенара), возникшие в расплаве-растворе.

Рис. 6. Схематическая модель формирования магнетитовых сталактитов в полости карбонатито-скарновой системы.
 Fig. 6. Schematic model of the formation of magnetite stalactites in the cavity of the carbonatite-skarne system.

встречаются в капиллярно-пористых твердых телах с полостями. Следовало ожидать образование сталактитов не только в связи с водными системами. Так, давно фиксировались «странные» кварц-полевошпатовые сталактиты в полостях крупных жил гранитных пегматитов (Павлишин и др., 1988 – рис. 73). Недавно М.В. Цыганко обнаружил магнетитовые сталактиты в карбонатит-пегматитах Песчанского месторождения железных руд на Северном Урале. Этот объект требует более подробного повествования.

В 2019 г. на шахте «Северопесчанская» подготовительными выработками Ново-Южной залежи на отметке -295 м в орте 9 в породах лежачего бока рядом с нижней границей рудного (магнетитового) тела были вскрыты интереснейшие формы минера-

лизации. На значительном протяжении выработки (около 7–8 м) массив горной породы представлял собой множество вертикально расположенных параллельных «стержней» магнетита, пространство между которыми было заполнено крупнокристаллическим белым кальцитом (рис. 4, 5). Диаметр «стержней» магнетита был, в основном, выдержанным и составлял, в среднем, 1.0–1.5 см. Их максимальную длину установить не удалось, так как в местах, зачищенных от пыли, и в местах, где были сколоты выступающие части массива, длина видимой части «стержней» составляла 0.5 м и более, а «стержни» верхними концами прикреплялись к массиву магнетитовой мелкозернистой руды с большим количеством пор и миароловых полостей с кальцитом.



Рис. 7. Карбонатитовые тела (светлое) среди магнетитовых тел (темное) в уступе карьера Меднорудянского месторождения. 2013 год.

Фото В.А. Попова.

Fig. 7. Carbonatite bodies (light) among magnetite bodies (dark) in the ledge of the quarry of the Mednорудяnsk deposit. 2013.

Photo by V.A. Popov.

Размер полости с магнетитовыми стержнями составлял первые метры. Выделения магнетита в виде строго вертикальных «стержней» были расположены в массиве очень плотно: расстояния между ними составляли в среднем несколько миллиметров, редко достигая первых сантиметров. Изредка эти «стержни» срастались между собой. В центральной части описываемого участка массива выделения магнетита были строго параллельны друг другу, что напоминало вид некоторых видов сталактитов в пещерах. В редких случаях под нижними окончаниями «стержней» наблюдались магнетитовые холмики, похожие на пещерные сталагмиты.

Магнетитовые сталактиты сложены кристаллами блочного тонкорасщепленного магнетита октаэдрического габитуса. Вследствие расщепления, издали кристаллы магнетита кажутся округлыми. Изредка в агрегате магнетита встречаются мелкие, синхронные с магнетитом, вроски пирита, халькопирита, клинохлора, тремолита и геденбергита, что указывает на возможные достаточно высокие температуры кристаллизации карбонатит-пегматита (рис. 5). Поверхность на кристаллах магнетита идиоморфная по отношению к вмещающему крупнозернистому кальциту, что говорит о кристаллизации кальцита после окончания роста сталактитового магнетита.

Для построения модели формирования текстуры минерального агрегата важны следующие соображения: 1) минералообразование происходило в полости, возникшей в крупном теле мелкозернистого магнетита (см. схему на рис. 6); 2) полость и капиллярно-пористая система вокруг полости были заполнены карбонатитовым расплавом-раствором при температуре выше его температуры плавления; 3) в стационарном состоянии (некоторое время) в такой системе формируются конвективные потоки, связанные с разной плотностью растворов в капиллярах и в полости; 4) если в более плотных слоях потоков возникнет пересыщение по отношению к каким-либо минералам, может возникнуть кристаллическое тело, наследующее вертикальное движение потока в гравитационном поле.

Факт нахождения карбонатитового тела внутри тела плотных магнетитовых агрегатов (руд) на Песчанском месторождении не является большой редкостью для колонн теплопереноса земной коры. Например, в карьере Меднорудянского месторождения сульфидные и апатитсодержащие карбонатитовые тела находятся среди тел мелкозернистых магнетитовых агрегатов (рис. 7). Но условия для формирования сталактитов в глубинных высокотемпературных условиях, судя по публикациям, создаются редко. И все же они встречаются, что позволяет нам предположить существование **субфлюидных сталактитов** в дополнение к газовым и субаквальным.

Литература

Максимович Г.А. (1963) Основы карстоведения, том 1. Пермь, Пермское книжное издательство, 444 с.

Павлишин В.И., Юшкин Н.П., Попов В.А. (1988) Онтогенический метод в минералогии. Киев, Наукова думка, 120 с.

Попов В.А., Попова В.И., Блинов И.А., Пономарев В.С. (2015) Минералы Меднорудянского месторождения (Средний Урал). *Минералогический Альманах*, 20(3), 128 с.

Эйдельман Е.Д. (2000) Конвективные ячейки: три приближения теории опытов Бенара. *Соросовский образовательный журнал*, 6(5), 94–100.

References

Eydelman E.D. (2000) [Convective cells: three approximations of the theory of Benard experiments]. *Sorosovskiy obrazovatelny zhurnal [Soros Educational Journal]*, **6**(5), 94–100. (in Russian)

Maksimovich G.A. (1963) [Basics of karst studies, volume 1]. Perm, Permskoe knizhnoe izdatelstvo, 444 p. (in Russian)

Pavlishin V.I., Yushkin N.P., Popov V.A. (1988) [Ontogenic method in mineralogy]. Kiev, Naukova dumka, 120 p. (in Russian)

Popov V.A., Popova V.I., Blinov I.A., Ponomarev V.S. (2015) [Minerals of the Mednorudnyansk deposit (Middle Urals)]. *Mineralogicheskiy almanakh [Mineralogical Almanac]*, **20**(3), 128 p. (in Russian)

МИНЕРАЛОГИЯ

Том 9 № 3 2023

ISSN 2313-545X (print)

ISSN 2782-2044 (online)

ISSN 2313-545X



Свидетельство
о регистрации средства массовой информации ПИ № ФС77-78696 от 30 июля 2020 г.
выдано Федеральной службой по надзору в сфере связи информационных
технологий и массовых коммуникаций

Технический редактор:

И.Ю. Мелекесцева

Оригинал-макет:

О.Л. Бусловская

Корректор:

И.А. Спирина

Подписано в печать 27.09.2023. Дата выхода в свет: 29.09.2023
Формат 60 × 80¹/₈. Печать офсетная. Усл. печ. л. 5.1. Уч.-изд. л. 5.1. Тираж 200 экз. Заказ №
ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН: 456317, г. Миасс Челябинской обл., Ильменский заповедник
Отпечатано с оригинал-макета заказчика в ООО «ПРИНТ»
426035, г. Ижевск, ул. Тимирязева, 5.
Возрастное ограничение 16+. Распространяется бесплатно.

MINERALOGY

2023. Vol. 9. No. 3

ISSN 2313-545X (print)

ISSN 2782-2044 (online)

ISSN 2313-545X



9 772313 545745 >

Founder: Federal State Budgetary Institution South Urals Federal Research Center
of Mineralogy and Geoecology, Urals Branch, Russian Academy of Sciences

Registration certificate PI no. FS77-78696 from July 30, 2020
Ministry of Digital Development, Communications and Mass Media of the Russian Federation

Technical editor:

Irina Melekestseva

Layout:

Olga Buslovskaya

Corrector:

Irina Spirina

Signed in print 29.09.2023.

Format 60 × 80%. Offset printing. Printed sheets 4.7. Circulation of 200. Order no.
SU FRC MiG UB RAS: territory of the Ilmeny State Reserve, Miass, Chelyabinsk district, 456137 Russia

Printed from a layout in Printing in OOO «Print»

Timiryazeva Str., 5, Izhevsk Sity, 426035 Russia

Free of charge
