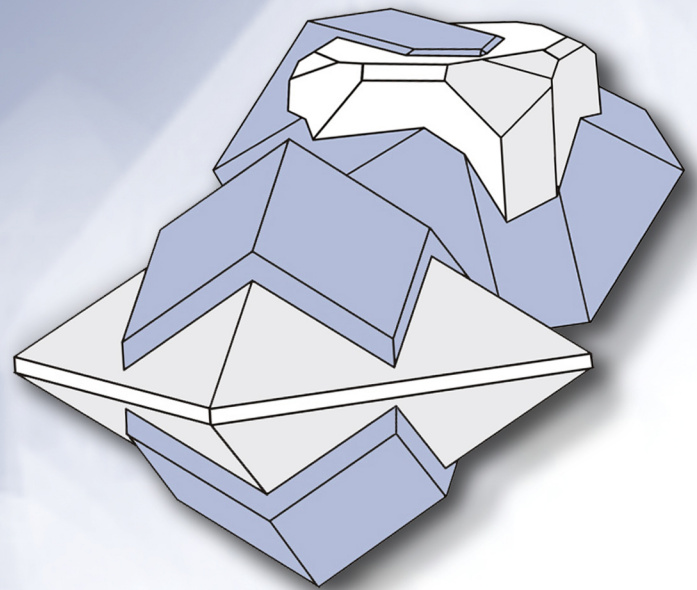


ISSN 2313-545X (print)
ISSN 2782-2044 (online)

МИНЕРАЛОГИЯ MINERALOGY

Том 9 № 4



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 № 4 2023 г. Декабрь

Основан в 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 4 2023 Desember

Founded 2014
Issued 4 times a year

МИНЕРАЛОГИЯ, 2023. Том 9. № 4

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 минерогенез, минералогию полезных ископаемых, технологическую минералогию, онтогенез 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:

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, РГПУ им. А.И. Герцена (г. Санкт-Петербург, Россия), С.Л. Вотяков, ИГГ УрО РАН (г. Екатеринбург, Россия), В.Г. Кривовичев, СПбГУ (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, МГУ (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, Кертин 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. 4

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 mineralogical processes, 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:

Askhab Askhabov (Institute of Geology KSC RAS, Syktывkar, Russia), Aleksey Brusnitsyn (St. Petersburg State University, St. Petersburg, Russia), Irina Galuskina (University of Silesia, Sosnowiec, Poland), Richard Herington (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 Melekestseva (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), Yuri Voytekhovskiy (Russian State Pedagogical 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, 456317 Russia, SU FRC MiG UB RAS

Тел.: +7(3513)29-80-98

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

СОДЕРЖАНИЕ

9(4), 2023

МИНЕРАЛЫ И МИНЕРАЛЬНЫЕ АССОЦИАЦИИ

ДОПОЛНЕНИЯ К СОСТАВУ УРАЛЬСКИХ БЕРИЛЛОВ И О ВКЛЮЧЕНИЯХ В НИХ СИНГЕНЕТИЧНЫХ МИНЕРАЛОВ <i>В.И. Попова, В.А. Попов, М.А. Рассомахин</i>	5
МИНЕРАЛОГИЯ ВМЕЩАЮЩИХ ПОРОД ЗОЛОТО-КВАРЦЕВОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ОСИНОВСКОЕ (СРЕДНИЙ УРАЛ) <i>Н.П. Сафина, Л.Я. Кабанова, И.А. Блинов</i>	17

ГЕОХИМИЯ И ГЕОХИМИЧЕСКИЕ АССОЦИАЦИИ

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ВМЕЩАЮЩИХ ПОРОД МЕСТОРОЖДЕНИЯ ВОЛЬФРАМА ПОРОХОВСКОЕ (ЮЖНЫЙ УРАЛ) И ИХ РОЛЬ В КОНЦЕНТРИРОВАНИИ РУДНОГО ВЕЩЕСТВА <i>К.П. Мальцева, Е.В. Белогуб, К.А. Новоселов, Д.А. Рогов, Р.Р. Ирмаков</i>	37
МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ И ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ШЛИХОВ ИЗ РУЧЬЕВ СЕВЕРО-ЗАПАДНОЙ ОКОНЕЧНОСТИ ОХОТСКОГО ТЕРРЕЙНА (ХАБАРОВСКИЙ КРАЙ) <i>М.А. Павлова, Д.И. Смирнов, Д.А. Гуськов, С.В. Петров, М.А. Рассомахин, А.Я. Нефедова</i>	50

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МИНЕРАЛОГИЯ

ХАРАКТЕРИСТИКА ЦИРКОНОСОДЕРЖАЩИХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ ИЗ РУБИДИЙСОДЕРЖАЩИХ МОДЕЛЬНЫХ МАТРИЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ <i>В.Е. Еремяшев, Г.Г. Кориневская, С.М. Лебедева, М.А. Рассомахин</i>	67
---	----

БИОМИНЕРАЛОГИЯ

ГИДРОКСИЛАПАТИТ КОСТНОЙ ТКАНИ: ДИНАМИКА КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИХ ИЗМЕНЕНИЙ ПРИ ОСТЕОПОРОЗЕ <i>А.А. Бибко, О.В. Бухарова, Е.А. Коструб, А.Г. Мирошниченко, М.В. Коровкин</i>	75
--	----

CONTENTS

9(4), 2023

MINERALS AND MINERAL ASSEMBLAGES

SUPPLEMENTARY TO THE COMPOSITION OF THE URAL BERYLS AND INCLUSIONS OF SYNGENETIC MINERALS IN THEM

V.I. Popova, V.A. Popov, M.A. Rassomakhin..... 5

MINERALOGY OF HOST ROCKS OF THE OSINOVSKOE GOLD-QUARTZ DEPOSIT (CENTRAL URALS)

N.P. Safina, L.Ya. Kabanova, I.A. Blinov 17

GEOCHEMISTRY AND GEOCHEMICAL ASSOCIATIONS

GEOCHEMICAL FEATURES OF HOST ROCKS OF THE POROKHOVSKOE TUNGSTEN DEPOSIT (SOUTH URALS) AND THEIR ROLE IN CONCENTRATION OF ORE MATTER

K.P. Maltseva, E.V. Belogub, K.A. Novoselov, D.A. Rogov, R.R. Irmakov 37

MINERALOGICAL AND GEOCHEMICAL FEATURES OF HEAVY CONCENTRATES FROM CREEKS OF THE NORTHWESTERN END OF THE OKHOTSK TERRANE (KHABAROVSK KRAI)

M.A. Pavlova, D.I. Smirnov, D.A. Guskov, S.V. Petrov, M.A. Rassomakhin, A.Y. Nefyodova 50

EXPERIMENTAL MINERALOGY

CHARACTERISTIC OF Zr-BEARING CRYSTALLINE PHASES FROM Rb-BEARING MODEL MATRIX MATERIALS

V.E. Eremyashev, G.G. Korinevskaya, S.M. Lebedeva, M.A. Rassomakhin..... 67

BIOMINERALOGY

HYDROXYLAPATITE OF BONE TISSUE: DYNAMICS OF CRYSTALLOCHEMICAL ALTERATIONS UPON OSTEOPOROSIS

A.A. Bibko, O.V. Bukharova, E.A. Kostrub, A.G. Miroshnichenko, M.V. Korovkin 75

УДК 549.0 (470.5)

DOI: 10.35597/2313-545X-2023-9-4-1

**ДОПОЛНЕНИЯ К СОСТАВУ УРАЛЬСКИХ БЕРИЛЛОВ
И О ВКЛЮЧЕНИЯХ В НИХ СИНГЕНЕТИЧНЫХ МИНЕРАЛОВ****В.И. Попова, В.А. Попов, М.А. Рассомахин***Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН,
г. Миасс, Челябинская обл., 456317 Россия; popov@mineralogy.ru*

Статья поступила в редакцию 29.10.2023 г., принята к печати 27.11.2023 г.

**SUPPLEMENTARY TO THE COMPOSITION OF THE URAL BERYLS
AND INCLUSIONS OF SYNGENETIC MINERALS IN THEM****V.I. Popova, V.A. Popov, M.A. Rassomakhin***South Urals Federal Research Center of Mineralogy and Geoecology UB RAS,
Miass, Chelyabinsk region, 456317 Russia; popov@mineralogy.ru*

Received 29.10.2023, accepted 27.11.2023

Аннотация. В дополнение к данным предшественников, с помощью сканирующего электронного микроскопа с энергодисперсионной приставкой охарактеризован состав зональных или зонально-секториальных кристаллов берилла из пегматитов Мариинского и Квартального месторождений Уральских изумрудных копей на Среднем Урале, гранитного пегматита копи № 242 Ильменского государственного заповедника и Светлинского пегматитового карьера на Южном Урале. Периферические светлоокрашенные зоны призмы и пинакоида в сечениях кристаллов отличаются вариациями содержания Al, Fe и Mg от внутренних зон или участков. Наличие секущих трещин и регенерированных обломков раннего берилла указывает на синминерализационную тектонику. В берилле из Мариинского месторождения выявлены ранее не отмечавшиеся синтаксические вросстки бавенита и зоны параллельно-шестоватых агрегатов сокристаллизации берилла с бавенитом, а также поздние пирит, флюорит, жисмондин-Са и тоберморит. Бериллы из копи № 242 Ильменского государственного заповедника желтовато-зеленоватые и голубоватые с периферической белой зоной и синтаксическими микровростками аннита и сингенетичными включениями колумбита и Ta-Nb рутила. Мутный голубовато-белый берилл, регенерированный бесцветным, из Светлинского карьера содержит множество синтаксических включений мусковита, ганита, кальцита, кварца и кварц-мусковитовых микроагрегатов с пиритом, халькопиритом, сфалеритом, галенитом, сидеритом, кальцитом и микропорами. Синтаксия слюд, кварца и ганита с бериллом выявлена впервые.

Ключевые слова: берилл, зональность, состав, синтаксия, минеральные включения, гранитные пегматиты, Уральские изумрудные копи, Ильменский заповедник, Светлинский пегматитовый карьер, Россия.

Abstract. In addition to the data of predecessors, the chemical composition of zoned or zoned-sectorial beryl crystals from pegmatites of the Mariinsky and Kvartalny deposits of the Urals emerald mines in the Central Urals, granitic pegmatite of mine no. 242 of the Ilmeny State Reserve and Svetlinsky pegmatite quarry in the South Urals is characterized using scanning electron microscopy and energy-dispersive analysis. The light peripheral zones of prism and pinacoid in crystal sections differ in variations in Al, Fe and Mg contents from the inner zones or areas. The presence of fractures and regenerated fragments of early beryl indicates synmineralization tectonics. In beryl from the Mariinsky deposit, the previously unknown syntactic ingrowths of bavenite and zones of parallel columnar aggregates of co-crystallization of beryl and bavenite, as well as late pyrite, fluorite, gismondine-Ca and tobermorite, are identified. Beryls from mine no. 242 of the Ilmeny State Reserve are yellowish-greenish and bluish with a peripheral white zone and syntactic microingrowths of annite and syngenetic inclusions of columbite and Ta-Nb rutile. Muddy bluish-white beryl regenerated by

colorless beryl from the Svetlinsky quarry hosts numerous syntactic inclusions of muscovite, gahnite, calcite, quartz and quartz-muscovite microaggregates with pyrite, chalcopyrite, sphalerite, galena, siderite, calcite, and micropores. The syntaxy of mica, quartz and gahnite with beryl is revealed for the first time.

Keywords: beryl, zoning, composition, syntaxy, mineral inclusions, granitic pegmatites, Urals emerald mines, Ilmeny Reserve, Svetlinsky pegmatite quarry, Russia.

Введение

Результаты многолетних исследований берилла сотрудниками ВИМСа и других организаций при содействии коллег обобщены в монографии «Бериллиевые месторождения России» (Куприянова, Шпанов, 2011). Промышленные минералы бериллия (берилл, фенакит, берtrandит и минералы группы гельвина) выявлены в рудах разного генезиса, а также в комплексных месторождениях. В соответствии с геолого-экономической направленностью этой монографии химический состав минералов был охарактеризован «валовыми» анализами. Гораздо ранее в монографии «Берилл» (Фекличев, 1964) сведены результаты исследования морфологии, структуры и состава кристаллов берилла (с указанием их цвета в некоторых таблицах), а также фотографий кристаллов и деталей их сечений. Для бериллов из пегматитов описаны вариации окраски бериллов в процессе минералообразования (Платонов и др., 1979). Обзор данных о нахождении берилла в разных месторождениях и минеральных ассоциациях, вариации состава берилла и особенностей структуры также кратко изложены в справочнике «Типоморфизм минералов» (1989, с. 69–85).

На Урале наиболее исследованы знаменитые Изумрудные копи, включающие 12 месторождений, локализованных в породах восточного и юго-восточного экзоконтакта Адуйского гранитного массива (Власов, Кутукова, 1960; Жернаков, 1980). Примеры сечений кристаллов берилла с разным чередованием зеленых зон (изумруда) с почти бесцветными зонами берилла приведены В.И. Жернаковым (2009) в Минералогическом альманахе «Изумрудные копи Урала: заметки о минералогии», но без данных о составе зон. Недавно охарактеризована зональность редкоэлементного примесного состава двух слабоокрашенных кристаллов берилла из

Уральских Изумрудных копей (Гаврильчик и др., 2021).

Ниже в статье приведены результаты исследования состава зон нескольких кристаллов берилла из авторской коллекции жил Мариинского (Малышевского) и Квартального месторождений Изумрудных копей на Среднем Урале, а также из гранитных пегматитов Ильменского заповедника и Светлинского месторождения на Южном Урале.

Материалы и методы исследования

Исследованы срезы восьми небольших кристаллов берилла из авторской коллекции периода 1978–1983 гг., отобранных на Среднем Урале из жил гранитных пегматитов в отвалах карьеров Мариинского (Малышевского) месторождения Уральских Изумрудных копей и Квартального месторождения в 7 км южнее Мариинского, а на Южном Урале – из копи № 242 Ильменского заповедника и из Светлинского пегматитового карьера.

Химический состав препаратов берилла в сечениях $\perp[0001]$ или $\sim\parallel[0001]$ исследован в лабораториях Южно-Уральского федерального научного центра минералогии и геоэкологии УрО РАН (ИОУ ФНЦ МиГ УрО РАН, г. Миасс) с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Vega-3 Tescan с энергодисперсионной приставкой (ЭДА) Oxford Instruments X-act с расчетом содержания BeO. Ранее единичные препараты берилла исследованы методом нейтронно-активационной радиографии – облучением потоком тепловых нейтронов $1.58 \cdot 10^{11}$ н/см² · сек в течение 10 мин в реакторе ВВР-К Института ядерной физики Казахстана с последующей экспозицией на фотопластинках «Изоорто» (Попова, 1995).

Для цитирования: Попова В.И., Попов В.А., Рассомахин М.А. Дополнения к составу уральских бериллов и о включениях в них сингенетичных минералов. Минералогия, 9(4), 5–16. DOI: 10.35597/2313-545X-2023-9-4-1

For citation: Popova V.I., Popov V.A., Rassomakhin M.A. Additions to the composition of the ural beryls and about inclusions of syngenetic minerals in them. Mineralogy, 9(4), 5–16. DOI: 10.35597/2313-545X-2023-9-4-1.

Рис. 1. Схема геологического строения центрального участка Изумрудных копей и локализация месторождений, по (Жернаков, 2009) с изменениями.

1 – граниты; 2 – диориты; 3 – амфиболовые сланцы; 4 – амфиболиты; 5 – метаморфические тальк-тремолит-хлоритовые сланцы и кварциты; 6 – серпентинитовый меланж.

Fig. 1. Scheme of geological structure of the central section of the Izumrudnye kopi (Emerald mines) and location of deposits, modified after (Zhernakov, 2009).

1 – granite; 2 – diorite; 3 – amphibole schist; 4 – amphibolite; 5 – metamorphic talc-tremolite-chlorite schist, quartzite; 6 – serpentinite mélange.

Результаты исследований

Уральские Изумрудные копи известны с 1830 г. и включали около 25 выработок, к настоящему времени объединенных в 12 месторождений в породах СВ и ЮВ экзоконтакта Адуйского гранитного массива. Анализ данных о геологическом строении и минералогии месторождений Изумрудных копей Урала (Жернаков, 2009) позволяет нам изложить некоторые результаты наших исследований берилла двух разных месторождений – изумрудоносного Мариинского (Малышевского) и берилл-танталит-колумбитового Квартального, дополняющие опубликованные ранее (рис. 1).

Берилл из гранитного пегматита Мариинского месторождения исследован в сечении $\perp[0001]$ кристалла № 45 с семью периферическими чередующимися тонкими светло-зелеными и зелеными зонами, не проявленными в режиме отраженных электронов СЭМ (рис. 2а). Берилл центрального, более трещиноватого участка (b–c–d) содержит меньше Al_2O_3 при повышенных содержаниях MgO и Na_2O относительно периферических зон (табл. 1, ан. 45а–е). В берилле выявлены микровключения флогопита (g) с формульным составом $(K_{0.93}Na_{0.06})_{0.99}(Mg_{1.89}Fe_{0.61}Al_{0.21}Ti_{0.04}Mn_{0.02})_{\Sigma 2.77}(AlSi_3O_{10})[(OH)_{1.41}F_{0.59}]_2$, клинохлора (h) $(Mg_{3.59}Fe_{1.05}Mn_{0.05})_{\Sigma 4.69}Al_{0.99}(AlSi_3O_{10})(OH)_8$ и флюорита (f) CaF_2 (рис. 2б).

Неоднородный зеленоватый кристалл берилла № 46 из отвала Мариинского месторождения исследован в продольном сечении $\sim \parallel[0001]$ (рис. 3а). В срезе визуально прослеживается внутренняя зеленовато-беловатая зона роста пинакоида, переходящая в зеленоватую, подобную цвету зоны призм. Химический состав «центрального» участка

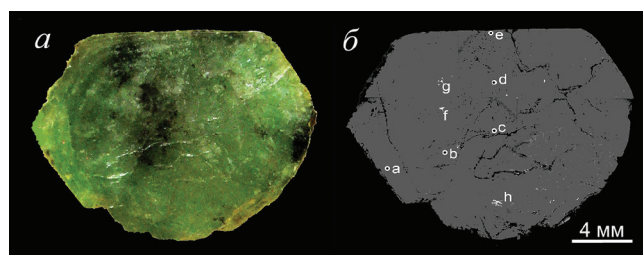


Рис. 2. Вид сечения (а) и фото в отраженных электронах (б) берилла № 45 с точками анализа.

Fig. 2. Section view (a) and BSE photo (b) of beryl no. 45 with analytical points.

берилла (е) в пирамиде роста пинакоида характеризуется повышенными содержаниями Be, Al и Si при пониженных – Na, Mg и Fe, а другие участки зон пинакоида (g, b) и призмы (d, f) содержат меньше Fe при немного повышенных – Mg и Na (табл. 1, ан. 46а–g).

Берилл содержит секущие разнонаправленные прожилки и отдельные минеральные включения (рис. 3, б–д). По отдельности $\perp[0001]$ вскрыты две зоны роста параллельно-шестоватых агрегатов берилла с бавенитом (рис. 3б), а в более ранних зонах роста берилла выявлены синтаксические вроски мельчайших зерен бавенита, светло-серого в ре-

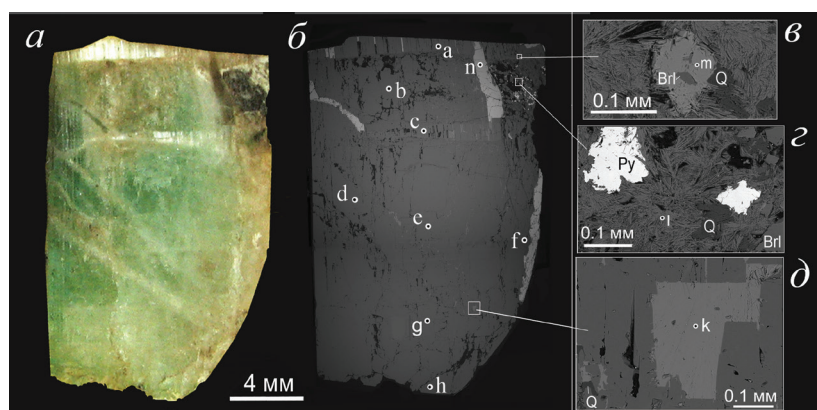


Рис. 3. Вид сечения (а) и фото в отраженных электронах (б) берилла № 46 с минеральными включениями (в–д).
Fig. 3. Section view (a) and BSE photo (b) of beryl no. 46 with mineral inclusions (в–д).

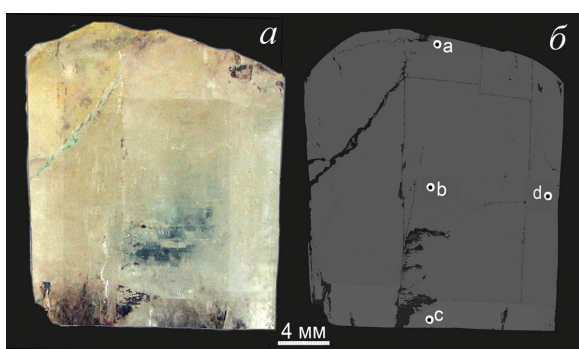


Рис. 4. Образец (а) и его BSE-фото (б) берилла Квартального месторождения.

Fig. 4. Sample (a) and its BSE photo (б) of beryl from the Kvartalnoe deposit.

жиме отраженных электронов СЭМ (рис. 3д, зерно k). Химический состав бавенита (среднее из двух близких анализов, мас. %): 24.30 CaO, 6.39 Al₂O₃, 58.22 SiO₂, BeO_{расч.} 7.65 и H₂O_{расч.} 3.87, $\Sigma = 100.43$ и эмпирической формулой Ca_{4.03}Be₂(Al_{1.16}Be_{0.84})_{Σ2}(Si₃O₁₀)(Si₆O₁₆)(OH)₂, отражающей принадлежность бавенита к изоструктурному ряду с бозеитом Ca₄Be₄Si₉O₂₄(OH)₄.

В правой верхней части кристалла берилла видны включения пористого «лучистого» агрегата цеолита (рис. 3г), близкого по составу к жисмондину-Са (l) (мас. %): 12.63 CaO, 0.22 Na₂O, 2.47 MgO, 1.22 FeO, 26.70 Al₂O₃, 37.16 SiO₂, 16.70 H₂O (расчет), $\Sigma = 97.10$ с расчетной формулой (Si = 2 ф.е.) (Ca_{0.73}Na_{0.02})_{Σ0.75}(Al_{1.69}Mg_{0.20}Fe_{0.05})_{Σ1.94}(Si₂O₈)(OH)₃. В ассоциации с жисмондином-Са выявлены кварц, пирит и тоберморит (m), который содержит (мас. %): 35.51 CaO, 2.17 Al₂O₃, 43.40 SiO₂, 16.08 H₂O_{расч.}; $\Sigma = 97.16$ с формулой Ca_{4.97}(Si_{5.67}Al_{0.33})O₁₆(OH)₂ · 5H₂O. Ранее тоберморит отмечался в родингитовых жилах Баженовского месторождения

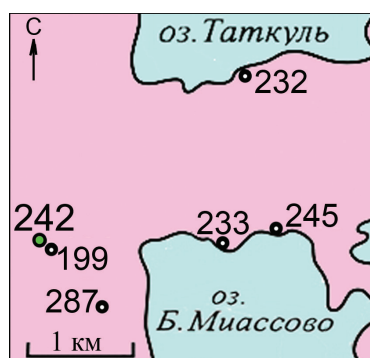


Рис. 5. Положение жилы копи № 242 в породах гнейсо-амфиболитовой толщи PR2–3.

Fig. 5. Position of a vein in mine no. 242 in the Proterozoic rocks of gneiss-amphibolite sequence.

хризотил-асбеста на Среднем Урале (Кривовичев и др., 1998). И берилл, и параллельно-шестоватая бавенит-берилловая зона косо пересекается прожилками флюорита CaF₂ (n) (рис. 3б).

Берилл № 165 из кварц-полевошпатового пегматита Квартального месторождения представляет собой «верхнюю» часть короткопризматического полупрозрачного голубовато-желтоватого кристалла с нечеткими зонами роста пинакоида и призмы в сечении ~||[0001] (рис. 4). По химическому составу разные участки берилла (a, b) относительно близки, а в периферической зоне призмы (d) отмечено 0.18 мас. % FeO. Части кристалла берилла смещены по продольной трещине и их «нижняя» зона (c) выделяется пониженными содержаниями Al₂O₃ и Na₂O при повышенном содержании MgO (табл. 1, ан. 165a–d). По сравнению с бериллами Мариинского месторождения берилл Квартального месторождения более чист по составу.

Бериллы в жилах гранитных пегматитов Ильменских гор на Южном Урале известны с пер-

Таблица 1

Химический состав (мас. %) зон в бериллах Марининского (45, 46) и Кваргального (165) месторождений Среднего Урала

Table 1

Chemical composition (wt. %) of zones in beryls of the Marinsky (45, 46) and Kvartalny (165) deposits of the Central Urals

№ обр.	45					46					165				
	a	b	c	d	e	a	b	c	d	e	f	g	a	b	c
SiO ₂	66.17	65.79	65.53	65.36	65.22	67.07	67.12	66.15	67.52	67.68	66.53	67.23	67.40	66.54	66.45
Al ₂ O ₃	17.83	17.56	16.65	17.02	17.70	18.94	18.38	18.73	18.08	19.67	17.70	17.84	19.60	19.13	19.01
FeO	0.49	0.38	0.38	0.52	0.44	0.19	0.31	0.30	0.39	—	0.30	0.47	—	—	—
MgO	1.11	1.48	1.70	1.69	0.75	0.51	0.73	0.43	1.08	0.24	1.13	1.28	0.13	0.07	0.26
Na ₂ O	1.28	1.39	1.55	1.62	1.13	0.97	1.00	0.85	1.30	0.58	1.31	1.35	0.77	0.78	0.68
BeO*	12.27	12.00	12.10	11.80	12.42	12.82	12.83	12.82	12.76	13.48	12.54	12.53	13.34	13.17	13.32
Сумма	99.15	98.60	97.91	98.01	97.66	100.50	100.37	99.28	101.13	101.65	99.51	100.60	101.24	99.69	99.72
Эмпирические формулы (расчет на Si = 6)															
45a	(Be _{2.67} Na _{0.23} Mg _{0.10})Σ=3(Al _{1.91} Mg _{0.05} Fe _{0.04})Σ=2(Si ₆ O ₁₈)														
45b	(Be _{2.63} Na _{0.25} Mg _{0.12})Σ=3(Al _{1.89} Mg _{0.08} Fe _{0.03})Σ=2(Si ₆ O ₁₈)														
45c	(Be _{2.66} Na _{0.28} Mg _{0.06})Σ=3(Al _{1.80} Mg _{0.17} Fe _{0.03})Σ=2(Si ₆ O ₁₈)														
45d	(Be _{2.60} Na _{0.29} Mg _{0.11})Σ=3(Al _{1.84} Mg _{0.12} Fe _{0.04})Σ=2(Si ₆ O ₁₈)														
45e	(Be _{2.75} Na _{0.20} Mg _{0.05})Σ=3(Al _{1.92} Mg _{0.05} Fe _{0.03})Σ=2(Si ₆ O ₁₈)														
46a	(Be _{2.75} Na _{0.17} Mg _{0.07} Fe _{0.01})Σ=3(Al _{1.94} Mg _{0.04} Fe _{0.02})Σ=2(Si ₆ O ₁₈)														
46b	(Be _{2.77} Na _{0.17} Mg _{0.06})Σ=3(Al _{1.94} Mg _{0.04} Fe _{0.02})Σ=2(Si ₆ O ₁₈)														
46c	(Be _{2.79} Na _{0.15} Mg _{0.06} Fe _{0.02})Σ=3(Al _{1.92} Al ₂ (Si ₆ O ₁₈))														
46d	(Be _{2.72} Na _{0.22} Mg _{0.06})Σ=3(Al _{1.89} Mg _{0.08} Fe _{0.03})Σ=2(Si ₆ O ₁₈)														
46e	(Be _{2.87} Na _{0.10} Mg _{0.03})Σ=3(Al _{2.06} (Si ₆ O ₁₈))														
46f	(Be _{2.72} Na _{0.23} Mg _{0.05})Σ=3(Al _{1.88} Mg _{0.10} Fe _{0.02})Σ=2(Si ₆ O ₁₈)														
46g	(Be _{2.69} Na _{0.23} Mg _{0.08})Σ=3(Al _{1.88} Mg _{0.08} Fe _{0.04})Σ=2(Si ₆ O ₁₈)														
165a	(Be _{2.85} Na _{0.13} Mg _{0.02})Σ=3(Al _{2.06} (Si ₆ O ₁₈))														
165b	(Be _{2.85} Na _{0.14} Mg _{0.01})Σ=3(Al _{2.03} (Si ₆ O ₁₈))														
165c	(Be _{2.85} Na _{0.12} Mg _{0.03})Σ=3(Al _{2.02} (Si ₆ O ₁₈))														
165d	(Be _{2.84} Na _{0.12} Mg _{0.03} Fe _{0.01})Σ=3(Al _{2.02} (Si ₆ O ₁₈))														

вой половины XVIII века (Менге, 1826). Два крупных кристалла берилла длиной по 25 см были найдены в 1843 г. М.И. Стрижовым в копи № 55 и переданы в музей Горного института г. Санкт-Петербурга. Более крупный кристалл берилла (длиной 60 см и 12 см в поперечнике) был добыт в 1979 г. в копи № 232, и его крупные расколовшиеся куски хранятся в музее Ильменского государственного заповедника. К настоящему времени в Ильменском заповеднике берилл известен в 70 копиях, вскрывающих жилы поздних гранитных пегматитов с амазонитом, топазом, нередко и редкоземельными минералами. Среди этих жил выделяется субширотная пегматитовая жила копи № 242 с графическими зонами от контактов с гнейсо-амфиболитовой толщей протерозоя (рис. 5).

В 1978 г. копь была частично расчищена Е.П. Макагоновым, а в 2014 г. Т.П. Нишанбаевым с коллегами в центральной части жилы вскрыт биотит-кварц-полевошпатовый блоковый пегматит с полевошпат-берилловой зоной шириной до 10 см с голубовато-зелеными участками кристаллов берилла, частично выступавшими в бывшую полость, позднее заполненную аплитом с «консервацией» кристаллов берилла (рис. 6), что не типично для пегматитов Ильменских гор. Бериллы из копи № 242 исследованы в трех небольших кристаллах № 275–277.

Берилл № 275 – часть неоднородного голубовато-зеленоватого короткостолбчатого кристалла в сечении $\perp[0001]$ с серией трещин и тонкой периферической желтовато-белой зоной, малозаметной на фото в режиме отраженных электронов (рис. 7а, б).

Центральная голубовато-зеленая зона (а) этого берилла содержит примесь Mg и она менее железистая с повышенными содержаниями Al относительно средней (преобладающей) зоны кристалла (b) и его тонкой периферической зоны (с) (табл. 2, ан. 275а–с).

В средней зоне берилла выявлены микровключения железистого Ta-Nb рутила (рис. 7б, врезка а, зерно (е) с формульным составом $(\text{Ti}_{0.52}\text{Fe}_{0.24}\text{Ta}_{0.18}\text{Nb}_{0.13}\text{Sn}_{0.01})\text{O}_2$ в сростке с марганцовистым колумбитом-(Fe) (f) состава $(\text{Fe}_{0.56}\text{Mn}_{0.35}\text{Sc}_{0.09})(\text{Nb}_{1.09}\text{Ta}_{0.51}\text{Ti}_{0.28}\text{W}_{0.12})\text{O}_6$, а также обилие ориентированных по трем



Рис. 6. Биотит-кварц-полевошпатовый пегматит с полевошпат-берилловой зоной и поздним аплитом в жиле № 242.

Fig. 6. Biotite-quartz-feldspar pegmatite with feldspar-beryl zone and late aplite in vein no. 242.

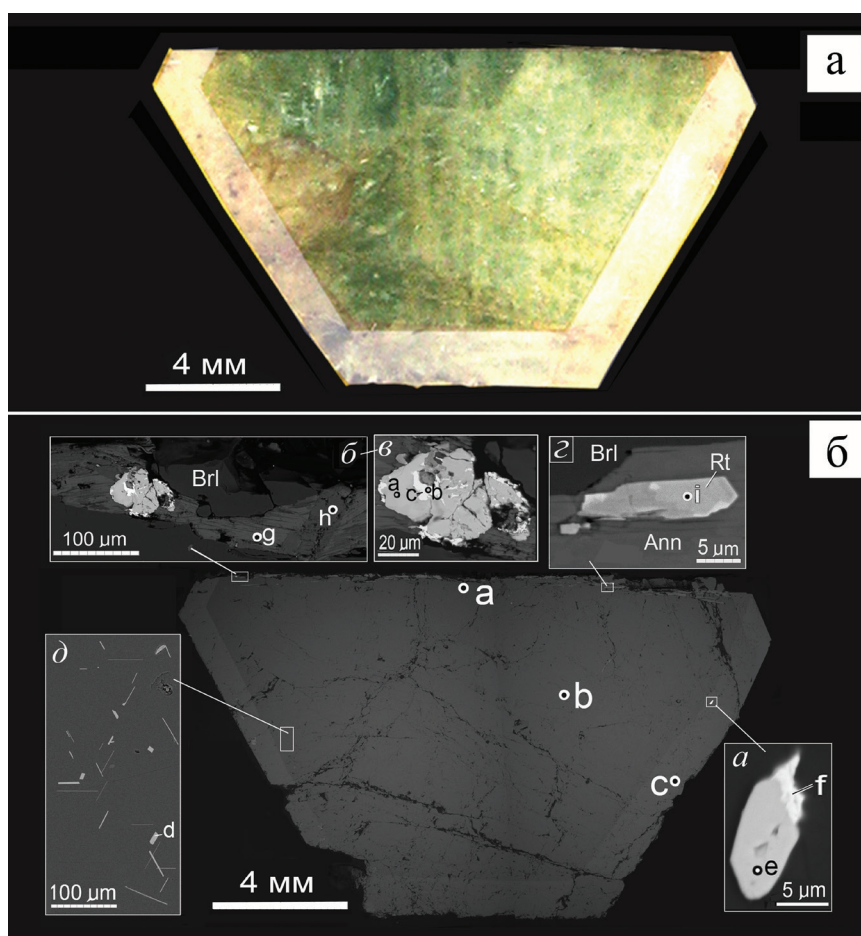


Рис. 7. Сечение зонального кристалла берилла № 275 (а), его фото в отраженных электронах с точками анализа а, б и с (б) и микровключениями танталониобатов (а–в), рутила (г) и аннита (д) из жилы № 242 Ильменского государственного заповедника.

Fig. 7. Section of zoned beryl no. 275 (a), its BSE photo with analytical points a, b, and c (б) and microinclusions of tantaloniobates (а–в), rutile (г), and annite (д) from vein no. 242 of the Ilmeny State Reserve.

системам микрозерен аннита (д) (рис. 7б, врезка д), встречающихся по всей площади средней зоны роста кристалла берилла.

В сколе кристалла берилла выявлен тонкий прожилок аннита (г) $K_{0.94}(Fe_{1.10}Al_{0.86}Mg_{0.53}$

$Ti_{0.06}Mn_{0.04})_{\Sigma 2.47}(Al_{0.91}Si_{3.09})O_{10}(OH_{1.54}F_{0.46})$ в парагенезисе с мусковитом (h) $K_{0.98}(Al_{1.30}Fe_{0.54}Mg_{0.40}Mn_{0.03}Ti_{0.01})_{\Sigma 2.29}(Al_{0.67}Si_{3.33})O_{10}(OH)_{1.53}F_{0.47})$, включающих агрегаты железистого Ta-Nb рутила $(Ti_{0.55}Fe_{0.19}Nb_{0.13}Ta_{0.12}Sn_{0.01})O_2$ (а) с марганцовисты-

Таблица 2

Химический состав (мас. %) зон в бериллах копи № 242 Ильменских государственного заповедника (275–277) и Светлинского месторождения (Св-82, Св-22) на Южном Урале

Table 2

Chemical composition (wt. %) of zones in beryls from mine no. 242 of the Ilmeny State Reserve (275–277) and Svetlinskoe deposit Св-82, Св-22) in the South Urals

№ обр.	275			276				277				СВ-82		СВ-22	
	a	b	c	a	b	c	d	a	b	c	d	e	1b	2b	
№ ан.															
SiO ₂	67.96	67.49	67.48	66.43	66.09	66.09	66.01	65.55	65.49	65.30	65.56	65.60	65.90	66.11	
Al ₂ O ₃	19.46	19.00	19.18	18.61	18.42	18.23	19.03	18.91	19.19	19.27	18.83	19.31	18.11	19.40	
FeO	0.54	1.09	1.05	0.93	0.88	0.88	0.64	0.76	0.56	0.79	0.57	0.51	0.43	0.31	
MgO	0.11	—	—	0.20	0.25	0.18	—	—	—	—	—	—	—	—	
Na ₂ O	0.24	0.29	0.20	0.34	0.39	0.33	0.21	0.19	0.17	0.16	0.22	0.19	0.47	0.29	
BeO	13.20	13.56	13.56	13.20	13.09	12.98	13.16	13.34	13.00	13.00	13.16	12.80	13.28	13.74	
Сумма	101.51	101.36	101.47	99.71	99.12	98.69	99.05	98.75	98.41	98.52	98.34	98.41	98.66*	99.85	
Эмпирические формулы (расчет на Si = 6)															
275a	(Be _{2,88} Na _{0,04} Fe _{0,04} Al _{0,03} Mg _{0,01}) _{Σ3} Al ₂ (Si ₆ O ₁₈)						277a (Be _{2,93} Al _{0,04} Na _{0,03}) _{Σ3} Al ₂ (Si ₆ O ₁₈)								
275b	(Be _{2,88} Fe _{0,07} Na _{0,05}) _{Σ3} (Al _{1,99} Fe _{0,01}) _{Σ2} (Si ₆ O ₁₈)						277b (Be _{2,86} Al _{0,07} Fe _{0,04} Na _{0,03}) _{Σ3} Al ₂ (Si ₆ O ₁₈)								
275c	(Be _{2,90} Fe _{0,07} Na _{0,03}) _{Σ3} (Al _{1,99} Fe _{0,01}) _{Σ2} (Si ₆ O ₁₈)						277c (Be _{2,89} Fe _{0,04} Na _{0,04} Al _{0,03}) _{Σ3} Al ₂ (Si ₆ O ₁₈)								
276a	(Be _{2,86} Na _{0,06} Fe _{0,05} Mg _{0,03}) _{Σ3} (Al _{1,98} Fe _{0,02}) _{Σ2} (Si ₆ O ₁₈)						277d (Be _{2,89} Na _{0,04} Fe _{0,04} Al _{0,03}) _{Σ3} Al ₂ (Si ₆ O ₁₈)								
276b	(Be _{2,86} Na _{0,07} Fe _{0,04} Mg _{0,03}) _{Σ3} (Al _{1,97} Fe _{0,03}) _{Σ2} (Si ₆ O ₁₈)						277e (Be _{2,81} Al _{0,12} Fe _{0,04} Na _{0,03}) _{Σ3} Al ₂ (Si ₆ O ₁₈)								
276c	(Be _{2,87} Na _{0,06} Fe _{0,05} Mg _{0,02}) _{Σ3} (Al _{1,98} Fe _{0,02}) _{Σ2} (Si ₆ O ₁₈)						1-b (Be _{2,90} Na _{0,08} Cs _{0,02}) _{Σ3} (Al _{1,94} Fe _{0,03}) _{Σ1,97} (Si ₆ O ₁₈)								
276d	(Be _{2,91} Na _{0,06} Fe _{0,03}) _{Σ3} (Al _{1,98} Fe _{0,02}) _{Σ2} (Si ₆ O ₁₈)						2-b (Be _{2,93} Na _{0,05} Fe _{0,02}) _{Σ3} Al ₂ (Si ₆ O ₁₈)								

Примечание. Обр. Св-82 – Camebax-micro, аналитик Л.Н. Поспелова, анализ 1b содержит 0.47 мас. % Cs₂O.

Note. Sample Св-82 – Camebax-micro, analyst L.N. Pospelova, an. 1b contains 0.47 wt. % Cs₂O.

ми «колумбо-танталитами» с формульными составами (Fe_{0.42}Mn_{0.41}Sc_{0.17})_{Σ1}(Ta_{0.82}Nb_{0.79}Ti_{0.33}Sn_{0.06})_{Σ2}O₆ (b) и (Fe_{0.56}Mn_{0.39}Sc_{0.05})(Ta_{0.95}Nb_{0.56}Ti_{0.40}Sn_{0.09})_{Σ2}O₆ (c), а также почти чистого рутила (Ti_{0.93}Fe_{0.03}Nb_{0.02}W_{0.014}Sn_{0.005})O₂ (i) (см. рис. 7, врезки б–з). Ранее в низкосортном изумруде и хризоберилле (александрите) Мариинского месторождения отмечались включения рутила с меньшими примесями Ta и Nb (Попов, 2013; Попов, Ханин, 2021).

Берилл № 276 в сечении ⊥[0001] голубоватый, с тонкими секущими трещинами и краевой белой зоной (рис. 8а), на фото в режиме отраженных электронов немного темнее внутренней части кристалла (рис. 8б). В составе преобладающей центральной части берилла (a–b–c) определены меньшие содержания Al и немного повышенные – Na и Mg по сравнению с бериллом № 275, а в краевой зоне (d) содержится больше Al и отсутствует Mg (табл. 2, ан. 276a–d). В центральной части этого берилла встречаются мелкие включения аннита (f), а в периферической зоне – мусковита (e).

Берилл № 277 в сечении ~||[0001] из этой же жилы также голубоватый и по цвету близок кристаллу № 276, отличаясь меньшей толщиной периферической белой зоны (рис. 9а), не выделяющейся на фото в режиме отраженных электронов (рис. 9б). В голубоватом берилле (b, c, e) определено немного больше Al, чем в краевой белой зоне (d, a) (табл. 2, ан. 277a–e).

Берилл из Санарского гранитного массива на Южном Урале впервые отметил Н.П. Барбот де Марни (1855) – трещиноватую малопрозрачную гальку «изумруда» по р. Каменке. Эта территория между реками Каменка и Санарка за ее минеральное разнообразие названа «Русской Бразилией» академиком Н.И. Кокшаровым в 1858 г., что используется и в наше время.

Бериллсодержащие пегматиты в жильных телах гранит-аплитов в рай-

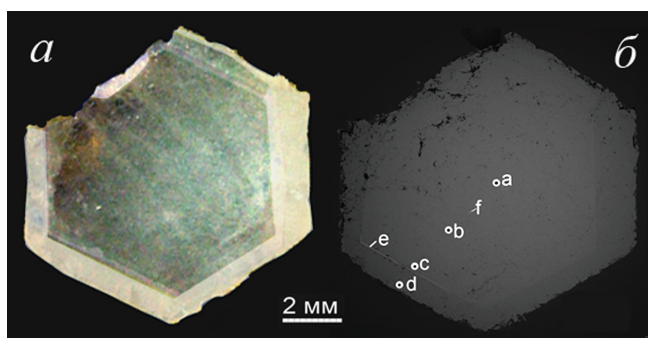


Рис. 8. Сечение зонального берилла № 276 (а) и его фото в отраженных электронах (б) с точками анализа.

Fig. 8. Section of zoned beryl no. 276 (a) and its BSE photo (b) with analytical points.

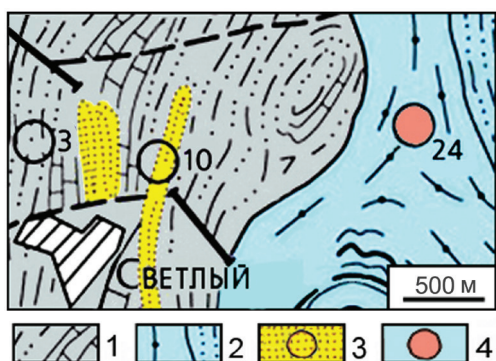


Рис. 10. Положение Светлинского пегматитового карьера.

1 – гнейсо-сланцевая толща C1; 2 – сланцево-карбонатная толща Pz1-2; 3 – оработанные россыпи золота; 4 – Светлинский пегматитовый карьер.

Fig. 10. Location of Svetlinsky pegmatite quarry.

1 – Lower Carboniferous gneiss-schist sequence; 2 – Lower to Middle Paleozoic shale-carbonate sequence; 3 – former gold placers; 4 – Svetlinsky pegmatite quarry.

оне пос. Светлый выявлены в процессе поисков золотосодержащих россыпей и шлихового опробования (Игумнов, 1935). При разведочных работах на золото в 1938 г. был вскрыт аплит с жилой пегматита и пройден небольшой карьер, вскрывший элювиальные россыпи с морионом, раухтопазом и горным хрусталем, а позднее – в расширенном Светлинском пегматитовом карьере (рис. 10) – с топазом, бериллом, турмалином и другими минералами (Коган, 1948ф; Таланцев, 1988; Колисниченко и др., 2008).

В Светлинском карьере среди многих жильных тел наиболее известно гранит-аплитовое пологозалегающее тело «Второе» (рис. 11 и 12) с субсогласными жилами мусковит-альбит-микро-

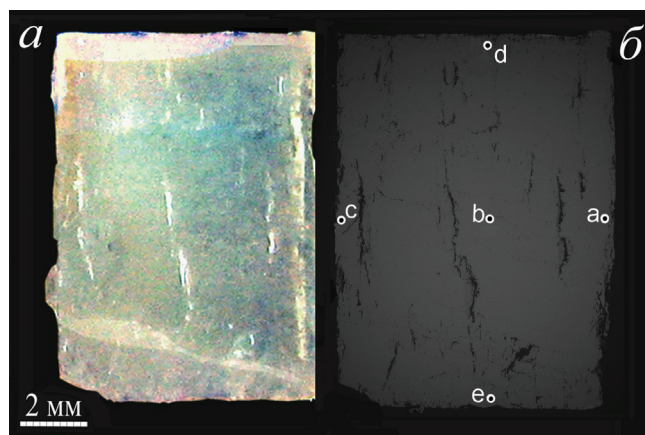


Рис. 9. Образец берилла № 277 (а) и его фото в отраженных электронах (б).

Fig. 9. Sample (a) of beryl no. 277 and its BSE photo (b).

клиновых пегматитов и камнесамоцветной минерализацией (Таланцев, 1988), где находили бериллы разной окраски (голубой аквамарин, светло-желтый гелиодор, розовый воробьевит, бесцветные или беловатые «кростерит» и «гошенит») с разным габитусом (от призматического до субизометричного и таблитчатого), обычно в агрегатах с кварцем, мусковитом, полевыми шпатами и турмалином.

Из пегматита этого карьера столбчатый кристалл желтовато-зеленоватого берилла длиной 4 см в субпараллельном сростке с меньшим желтоватым бериллом передан нам С.В. Ворожевой в 1982 г. Для исследования кристалл распилен по $\sim \perp [0001]$. Оба индивида берилла в сечении зонально-секториальны с более светлыми зонами роста пинакоида (рис. 13а), что контрастно проявилось и на нейтронно-активационной радиографии (Попова, 1995) с постепенным увеличением интенсивности β -излучения (рис. 13б) из-за примеси Cs_2O (0.47 мас. %) в пирамиде роста пинакоида (табл. 2, обр. Св-82, ан. 1б).

В другой пегматитовой жиле Светлинского карьера в 2022 г. был найден небольшой участок с бериллами, внутренние мутные голубовато-белые обломки которых регенерированы почти бесцветным прозрачным бериллом (Попов, Колисниченко, 2022). Один из таких кристаллов берилла исследован в сечении $\parallel [0001]$ (рис. 14а). Его внутренний обломок характеризуется следующим составом (мас. %): 0.29 Na_2O , 0.31 FeO , 19.40 Al_2O_3 , 66.11 SiO_2 , $\text{BeO}_{\text{расч.}}$ 13.09, $\Sigma = 99.20$ с формулой $(\text{Be}_{2.85}\text{Na}_{0.05}\text{Al}_{0.08}\text{Fe}_{0.02})\text{Al}_2(\text{Si}_6\text{O}_{18})$. В этом берилле выявлены ориентированные синтаксические вроски агрегата ганита ($\text{Zn}_{0.68}\text{Fe}_{0.31}\text{Mn}_{0.01}$)

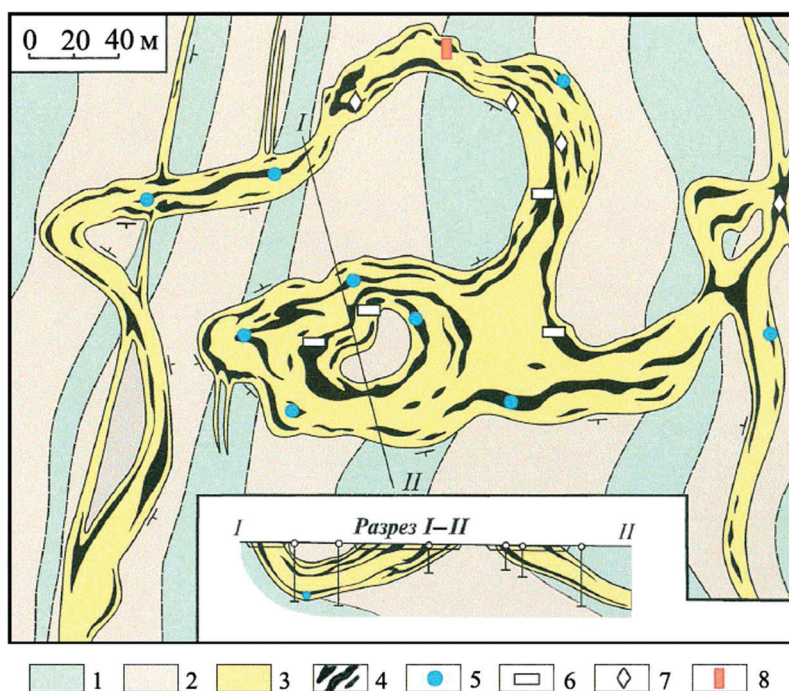


Рис. 11. Геологический план и разрез центральной части гранит-пегматитового тела Второе в Светлинском пегматитовом карьере, по (Таланцев, 1988).

1 – биотит-плагиоклаз-амфиболовые сланцы; 2 – кварц-плагиоклаз-биотитовые сланцы с гранатом и ставролитом; 3 – аплитовидные мусковитовые граниты; 4 – камерные гранитные пегматиты; 5–8 – участки находок аквамарина (5), ростерита (6), топаза (7) и полихромного турмалина (8).

Fig. 11. Geological plan and cross-section of the central part of the Vtoroe granitic pegmatite body in Svetlinsky pegmatite quarry, after (Talansev, 1988).

1 – biotite-plagioclase-amphibole schist; 2 – quartz-plagioclase-biotite schist with garnet and staurolite; 3 – aplite-like muscovite granite; 4 – chamber granitic pegmatites; 5–8 – areas of findings of aquamarine (5), rosterite (6), topaz (7), and polychrome tourmaline (8).



Рис. 12. Вид отработанного участка Светлинского карьера с жилами пегматита в каолинизированном гранит-аплите тела Второе в 2008 г.

Fig. 12. View of a mined area in Svetlinsky quarry with pegmatite veins in kaolinized granite aplite of the Vtoroe body in 2008.

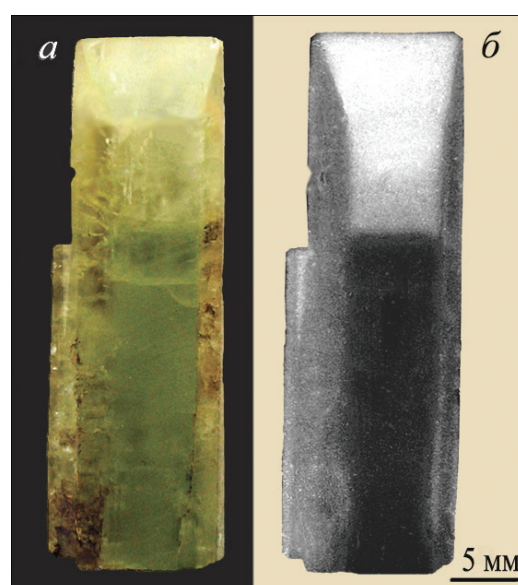


Рис. 13. Вид сечения зонально-секториального берилла № Св-82 (а) и его радиография (б), по (Попова, 1995).

Fig. 13. Section view of zoned-sectorial beryl no. Св-82 (а) and its radiography (б), after (Popova, 1995).

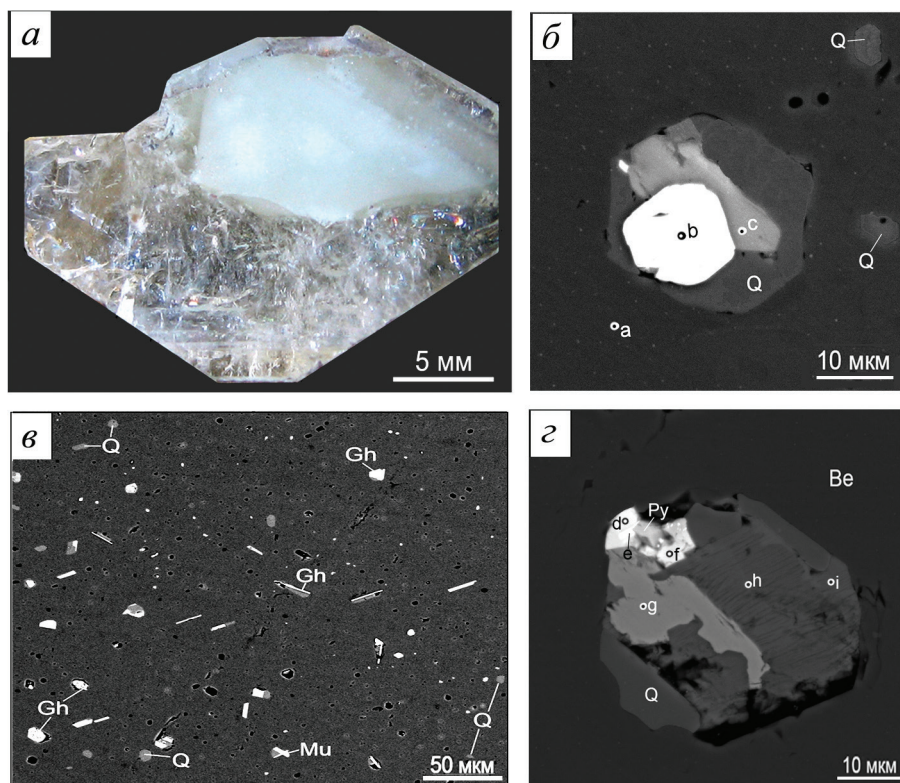


Рис. 14. а – берилл № Св-22 с включениями в голубовато-белом микропористом берилле; б – агрегат ганита (b) с кальцитом (c) и кварцем (Q) (а – берилл); в – ориентированные вросстки ганита (Gh), мусковита (Mu), кварца (Q) и микропор (черные); г – агрегата сидерита (g), сфалерита (d), халькопирита (f), галенита (e), пирита (Py), мусковита (h, i) и кварца (Q). Фото б–г – в отраженных электронах.

Fig. 14. а – beryl no. Sv-22 with inclusions in bluish white microporous beryl; б – gahnite aggregate (b) with calcite (c) and quartz (Q) (а – beryl); в – oriented ingrowths of gahnite (Gh), muscovite (Mu), quartz (Q) and micropores (black); г – aggregate of siderite (g), sphalerite (d), chalcopyrite (f), galena (e), pyrite (Py), muscovite (h, i) and quartz (Q).

Al_2O_4 с кальцитом ($\text{Ca}_{0.89}\text{Mn}_{0.07}\text{Fe}_{0.04}$)(CO_3) и кварцем (рис. 14б), а также двойники ганита с мусковитом $\text{K}_{0.87}\text{Al}_{1.78}\text{Fe}_{0.36}(\text{Si}_{3.22}\text{Al}_{0.78})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ и кварцем (рис. 14в), агрегаты сидерита ($\text{Fe}_{0.87}\text{Mn}_{0.10}\text{Mg}_{0.02}\text{Ca}_{0.01}$)(CO_3) (g), сфалерита ($\text{Zn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}$)S (d), халькопирита $\text{Cu}_{0.99}\text{Fe}_{0.99}\text{Zn}_{0.02}\text{S}_2$ (f), галенита PbS (e), пирита FeS_2 , мусковита (h, i) и кварца (рис. 14г). Результаты анализов некоторых микрозернистых агрегатов Вi-содержащих сульфидов допускают наличие в них галенобисмутита PbBi_2S_4 , выявленного ранее (в 2007 г.) по физическим свойствам и ЭД спектру.

Заключение

В дополнение к данным предшественников, в исследованных нами кристаллах бериллов уральских объектов установлены важные признаки их онтогенеза. В продольных и поперечных сечениях кристаллов периферические зоны и призмы, и пинакоида чаще более светлоокрашенные и отлича-

ются составом от более ранних внутренних зон или участков. Признаки дробления раннего берилла с последующей регенерацией его прозрачным бериллом свидетельствуют о синминерализационной тектонике в процессе пегматитообразования.

В ранних зонах роста берилла из Мариинского месторождения на Среднем Урале выявлены ранее не отмечавшиеся мельчайшие синтаксические вросстки бавенита, а также поздние зоны параллельно-шестоватых агрегатов сокристаллизации берилла с бавенитом. При макронаблюдениях и под бинокляром они малозаметны, а на фото в режиме отраженных электронов бавенит в берилле проявляется только при увеличении контраста; сопутствующие поздние минералы – пирит, флюорит, тоберморит, жисмондин-Са. На Южном Урале в бериллах из копи № 242 Ильменского заповедника выявлены синтаксические микрозерна аннита, а также сингенетичные включения колумбита и Ta-Nb рутила.

В раннем голубовато-белом берилле из Светлинского пегматитового карьера выявлены микроскопические синтаксические вроски мусковита, ганита и кварца, почти невидимые при малых увеличениях, а также кварц-мусковитовые агрегаты с пиритом, халькопиритом, сфалеритом, галенитом, сидеритом, кальцитом и микропорами. Концентрация включений такова, что берилл становится почти непрозрачным (слабо просвечивающим). Синтаксия слюд, кварца и ганита с бериллом на микроуровне встречена впервые.

Синтаксические микровроски минералов в исследуемых препаратах важно учитывать при использовании профильной или площадной записи химического состава с применением современных приборов высокой чувствительности. Сокристаллизация берилла с Fe-Mn-карбонатами (сидеритом и марганцовистым кальцитом), а также наличие Fe-содержащих сульфидов способствовали образованию лимонита и окислов марганца в коре выветривания пегматитов Светлинского карьера, где они позднее были растворены или замещены, и в процессе полевых исследований в парагенезисах минералов пегматитов не фиксируются, тогда как «законсервированные» в берилле минералы свидетельствуют о более сложном онтогенезе пегматитовых жил.

Литература

- Барбот де Марни Н.П.** (1855) О минералах, встречающихся в Уральских россыпях. *Горный журнал*, II, 78–83.
- Власов К.А., Кутукова Е.И.** (1960). Изумрудные копи. М., АН СССР, 251 с.
- Гаврильчик А.К., Скублов С.С., Котова Е.Л.** (2021) Особенности редкоэлементного состава берилла из Уральских Изумрудных копей. *Минералогия*, 7(3), 32–47.
- Жернаков В.И.** (1980) Морфология и внутреннее строение уральских изумрудов. *Материалы конференции «Онтогенез пегматитов Урала»*. Свердловск: УНЦ АН СССР, 79–90.
- Жернаков В.И.** (2009) Изумрудные копи Урала: заметки о минералогии. *Минералогический альманах*, 14(2), 129 с.
- Коган И.С.** (1948ф) Отчет о геологоразведочных работах на бериллий в Кочкарском районе в 1947 г. Верхняя Санарка, 125 с. (фонды «Челябинскнедра»).
- Колисниченко С.В., Попова В.И., Попов В.А.** (2014) Гранитные пегматиты Борисовского массива на Южном Урале. *Минералогический альманах*, 19(1), 14–29.

Кривовичев В.Г., Гойло Э.А., Нестеров А.Р., Габидулин Ф.И. (1998) Тоберморит из родингитовых жил Баженовского месторождения хризотил-асбеста (Средний Урал). *Материалы конференции «Минералогические музеи»*. Санкт-Петербург: СПбГУ, 71.

Куприянова И.И. (1989) Берилл / Типоморфизм минералов: Справочник // Под ред. Л.В. Чернышёвой. М., Недра, 71–85.

Куприянова И.И., Шпанов Е.П. (2011) Бериллиевые месторождения России. Москва, ГЕОС, 353 с.

Менге И. (1826) Геогностические наблюдения в окрестностях Миасского завода. *Горный журнал*, 4, (10), 9–20.

Платонов А.Н., Шурига Т.Н., Гинзбург А.И., Польшин Э.С., Таран М.Н. (1979) О примере эволюции окраски бериллов в процессе формирования месторождения. *Конституция и свойства минералов*, 13, 32–45.

Попов М.П. (2013) О находке танталсодержащего рутила в изумрудах Мариинского месторождения (Уральские Изумрудные копи). *Вестник Уральского отделения Российского минералогического общества*, 10, 89–91.

Попов В.А., Колисниченко С.В. (2022) К онтогенезу берилла в гранитных пегматитах Светлинского месторождения на Южном Урале. *Материалы конференции «Минералогия техногенеза-2022»*. Миасс: ЮН ФНЦ МиГ УрО РАН, 34–37.

Попов М.П., Ханин Д.А. (2021) О находке Sn-Ta-содержащего рутила в александрите с Мариинского месторождения (Уральские Изумрудные копи). *Вестник Уральского отделения Российского минералогического общества*, 18, 129–131.

Попова В.И. (1995) Нейтронно-активационная радиография минералов. Миасс, ИМин УрО РАН, 188 с.

Таланцев А.С. (1988) Камерные пегматиты Урала. М., Наука, 144 с.

Типоморфизм минералов. Справочник (1989). М., Недра, 559 с.

Фекличев В.Г. (1964) Берилл. М., Наука, 118 с.

References

- Barbot de Marny N.P.** (1855) [About minerals found in the Urals placers]. *Gorny zhurnal [Mining Journal]*, II, 78–83. (in Russian)
- Feklichev V.G.** (1964) [Beryl]. Moscow, Nauka, 118 p. (in Russian)
- Gavrilchik A.K., Skublov S.S., Kotova E.L.** (2021) [Features of trace element composition of beryl from the Urals emerald mines]. *Mineralogiya [Mineralogy]*, 7(3), 32–47. (in Russian)
- Kogan I.S.** (1948) [Unpublished report on geological exploration work for beryllium in the Kochkar region in 1947]. Verkhnyaya Sanarka, 125 p. (Chelyabinskneдра funds) (in Russian)

- Kolisnichenko S.V., Popova V.I., Popov V.A.** (2014) [Granitic pegmatites of the Borisovsky pluton in the South Urals]. *Mineralogichesky almanakh [Mineralogical Almanac]*, 19(1), 14–29. (in Russian)
- Krivovichev V.G., Goilo E.A., Nesterov A.R., Gabidullin F.I.** (1998) [Tobermorite from rodingite veins of the Bazhenovsky chrysotile-asbestos deposit (Central Urals)]. *Materialy konferentsii «Mineralogicheskiye muzei» [Proceedings of the Conference “Mineralogical Museums”]*. St. Petersburg: SPbGU, p. 71. (in Russian)
- Kupriyanova I.I.** (1989) [Beryl] In: *Tipomorfizm mineralov: Spravochnik. [Typomorphism of minerals: Handbook]* / Ed. by L.V. Chernysheva. Moscow, Nedra, 71–85. (in Russian)
- Kupriyanova I.I., Shpanov E.P.** (2011) [Beryllium deposits of Russia]. Moscow, GEOS, 353 p. (in Russian)
- [Mineralogy of hydrothermal beryllium deposits] / Ed. by A.I. Ginsburg. Moscow, Nedra, 1976, 199 p. (in Russian)
- Platonov A.N., Shuriga T.N., Ginzburg A.I., Polishin E.S., Taran M.N.** (1979) [Example of the evolution of beryl color during the formation of a deposit]. *Konstitutsiya i svoystva mineralov [Constitution and Properties of Minerals]*, 13, 32–45. (in Russian)
- Popov M.P.** (2013) [Discovery of Ta-bearing rutile in emeralds of the Mariinsky deposit (Urals emerald mines)]. *Vestnik Ural'skogo otdeleniya Rossiyskogo mineralogicheskogo obshchestva [Bulletin of the Urals Branch of the Russian Mineralogical Society]*, 10, 89–91. (in Russian)
- Popov M.P., Khanin D.A.** (2021) [Discovery of Sn-Ta-bearing rutile in alexandrite from the Mariinsky deposit (Urals emerald mines)]. *Vestnik Ural'skogo otdeleniya Rossiyskogo mineralogicheskogo obshchestva [Bulletin of the Urals Branch of the Russian Mineralogical Society]*, 18, 129–131. (in Russian)
- Popov V.A., Kolisnichenko S.V.** (2022) [Ontogeny of beryl in granitic pegmatites of the Svetlinsky deposit in the South Urals]. *Materialy konferentsii «Mineralogiya tekhnogeneza-2022» [Proceedings of the Conference “Mineralogy of Technogenesis-2022”]*. Miass: YuU FNTs MiG UrO RAN, 34–37. (in Russian)
- Popova V.I.** (1995) [Neutron-activation radiography of minerals]. Miass, IMin UrO RAN, 188 p. (in Russian)
- Talantsev A.S.** (1988) [Chamber pegmatites of the Urals]. Moscow, Nauka, 144 p. (in Russian)
- Typomorfizm of minerals. Handbook (1989). Moscow, Nedra, 559 pp.
- Vlasov K.A., Kutukova E.I.** (1960). [Emerald mines]. Moscow, AN USSR, 251 p. (in Russian)
- Zhernakov V.I.** (1980) [Morphology and internal structure of the Urals emeralds]. *Materialy konferentsii «Ontogeniya pegmatitov Urala» [Proceedings of the Conference «Ontogeny of Pegmatites of the Urals»]*. Sverdlovsk, UNTs AN USSR, 79–90. (in Russian)
- Zhernakov V.I.** (2009) [Emerald mines of the Urals: notes on mineralogy]. *Mineralogichesky almanakh [Mineralogical Almanac]*, 14(2), 129 p. (in Russian)

УДК 552.16, 553.411, 549.2+549.3+549.6

DOI: 10.35597/2313-545X-2023-9-4-2

**МИНЕРАЛОГИЯ ВМЕЩАЮЩИХ ПОРОД ЗОЛОТО-КВАРЦЕВОГО
МЕСТОРОЖДЕНИЯ ОСИНОВСКОЕ (СРЕДНИЙ УРАЛ)****Н.П. Сафина, Л.Я. Кабанова, И.А. Блинов***Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН,
Институт минералогии, г. Миасс, Челябинская обл., 456317 Россия;
natali-safina2015@yandex.ru*

Статья поступила в редакцию 07.10.2023 г., принята к печати 04.12.2023 г.

**MINERALOGY OF HOST ROCKS OF THE OSINOVSKOE
GOLD-QUARTZ DEPOSIT (CENTRAL URALS)****N.P. Safina, L.Ya. Kabanova, I.A. Blinov***South Urals Federal Research Center of Mineralogy and Geoecology UB RAS, Institute of Mineralogy, Miass,
Chelyabinsk district, 456317 Russia; natali-safina2015@yandex.ru*

Received 07.10.2023, accepted 04.12.2023

Аннотация. В статье рассмотрена минералогия слюдистых сланцев золоторудного месторождения Осиновское на Среднем Урале. Проведенные исследования позволили выяснить роль динамометаморфизма в преобразовании исходных пород и охарактеризовать их метасоматические изменения. Установлена взаимосвязь между пластическими и хрупкими деформациями и образованием золотоносной минеральной ассоциации, в которую входят главные пирит, пирротин и ильменит, второстепенные и редкие сфалерит, халькопирит, марказит, рутил, магнетит, молибденит, галенит, алтаит, гессит, мелонит, петцит, калаверит, волинскит, сивьянит. Содержание Ag в самородном золоте варьирует от 4 до 29 мас. %. Теллуриды ассоциируют с пиритом и пирротинном, а также образуют мономинеральные зерна и сростки в хлорите и слюде с включениями РЗЭ минералов (ксенотим-(Y), монацит-(Ce), гидроксилбастнезит-(Ce)), алланит-(Ce)), РЗЭ-содержащих минералов (эпидот, апатит, циркон), силиката Th (торит) и уранинита.

Ключевые слова: минералы РЗЭ, ксенотим, монацит, гидроксилбастнезит, теллуриды, самородное золото, сульфиды, слюдистые сланцы, метаморфизм, золоторудное месторождение, Средний Урал.

Abstract. The paper describes the mineralogy of mica shales of the Osinovskoe gold deposit in the Central Urals. Our studies unraveled the role of dynamometamorphism in the transformation of primary rocks and allowed the characterization of their metasomatic alteration. We showed the relationship between plastic and brittle deformations and the formation of gold-bearing mineral assemblage with major pyrite, pyrrhotite and ilmenite and subordinate and rare sphalerite, chalcopyrite, marcasite, rutile, magnetite, molybdenum, galena, altaite, hessite, melonite, petzite, calaverite, volynskite, and sylvanite. The Ag content of native gold varies from 4 to 29 wt. %. Tellurides are associated with pyrite and pyrrhotite and also form monomineral grains and intergrowths in chlorite and mica with inclusions of REE minerals (xenotime-(Y), monazite-(Ce), hydroxylbastnesite-(Ce)), allanite-(Ce)), REE-bearing minerals (epidote, apatite, zircon), Th silicate (torite), and uraninite.

Keywords: REE minerals, xenotime, monazite, hydroxylbastnesite, tellurides, native gold, sulfides, mica shales, metamorphism, gold deposit, Central Urals.

Для цитирования: Сафина Н.П., Кабанова Л.Я., Блинов И.А. Минералогия вмещающих пород золото-кварцевого месторождения Осиновское (Средний Урал). Минералогия, 9(4), 17–36. DOI: 10.35597/2313-545X-2023-9-4-2.

For citation: Safina N.P., Kabanova L.Ya., Blinov I.A. Mineralogy of host rocks of the Osinovskoe gold-quartz deposit (Central Urals). Mineralogy, 9(4), 17–36. DOI: 10.35597/2313-545X-2023-9-4-2.

Введение

Осиновское золоторудное месторождение находится на Среднем Урале в пределах Абрамовской лицензионной площади, расположенной в 40 км к юго-западу от г. Каменск-Уральского и в 20 км к юго-востоку от г. Сысерти. Кварцевые золотоносные жилы бывшего Осиновского рудника в центре Абрамовской площади были открыты и отработывались в период с 1898 г. до 1905 г. и во второй половине 1930-х годов. В послевоенные годы на месторождении была проведена ревизия балансовых запасов, в результате чего запасы Осиновского рудника переведены в забалансовые. В 1996 г. по результатам проведения ГДП 1 : 50 000 были оценены прогнозные ресурсы золота Осиновского рудопоявления по категории P_1 (Ведерников, Двоеглазов, 1997ф). В 2018–2020 гг. оценочные работы позволили расширить и изменить прежние представления о строении рудных тел и всего месторождения в целом.

В последнее время к месторождению появился интерес производственных организаций. В результате изучения образцов рудовмещающих пород, переданных ООО «Геопоиск», нами получены новые данные по распределению в них золото-теллуридной минерализации, уточнена пробность золота в различных минеральных ассоциациях, определены теллурид Au (калаверит) и теллурид Ni (мелонит), РЗЭ и РЗЭ-содержащие минералы: силикаты (эпидот, алланит, торит), карбонаты (гидроксилбастнезит-(Ce)), фосфаты (монацит, ксенотим) и минералы U (уранинит). В данной работе приведены результаты этих исследований.

Краткая характеристика объекта

Месторождение расположено в пределах Осиновского рудного поля Новоипатовского рудного узла (Коровко и др., 2015). Пространственно оно приурочено к юго-восточной краевой области развития пород Рефтинского габбро-диорит-плагиогранитового комплекса, протягивающегося в северо-восточном направлении практически через всю лицензионную площадь (рис. 1). Выявленные рудные тела Осиновского месторождения имеют согласное с Рефтинским комплексом простирание под углом 40–45° и, по имеющимся данным, генетически связаны с его формированием. Месторождение располагается среди метаморфитов, представленных кристаллическими сланцами, ам-

фиболитами, гнейсами, гранитогнейсами и гранитоидами кварц-диоритового или гранодиоритового состава с маломощными до 10 см прослоями углеродисто-кремнистых и кремнистых сланцев вдоль зон расщеливания и редкими линзами мраморов мощностью до 3 м. По среднему химическому составу метаморфические породы рудовмещающей малорефтинской толщи (O_3-S_1mr) близки к островодужным толеитам базальт-риолитовой формации.

Осиновское месторождение сложено тремя кварцево-жильными системами, объединенными в жилы Нагорная, Веселая и Красавица (Ведерников, Двоеглазов, 1997ф). Жильные системы представлены серией сближенных субпараллельных кварцевых прожилков (до 5 штук), расположенных в виде протяженных полос шириной 1–6 м, в среднем, 2 м. Содержание Au по простиранию неравномерное, при этом отмечаются отдельные обогащенные участки («рудные столбы») протяженностью первые десятки метров с содержаниями 120–150 г/т.

По данным бурения контуры рудных тел имеют те же элементы залегания, что и полосчатость и сланцеватость вмещающих пород. Общее падение рудных тел юго-восточное под углом от 65° до 80°. Все рудные тела располагаются в минерализованной золоторудной зоне, протягивающейся в пределах месторождения на 630 м. Ширина зоны колеблется от 70 до 100 м. Всего в пределах Осиновского месторождения по оптимальному борту 0.3 г/т выделено 13 рудных тел окисленных и полукисленных руд.

Золоторудная минерализация представлена золото-кварцевым, преимущественно малосульфидным типом. Рудная вкрапленность, как правило, рассеянная, часто группирующаяся вдоль сланцеватости в виде цепочек, линз или маломощных прослоев, обогащенных сульфидами. Сульфидные агрегаты мелкие: до 1–3 мм, иногда 8–10 мм. В золотоносных кварцевых прожилках сульфиды встречаются крайне редко. Более 70 % золота образует пылеватую вкрапленность в околожильных метасоматитах. Основными рудными минералами являются пирит, пирротин и ильменит, второстепенными – сфалерит и халькопирит. Самородное золото обнаружено в пирите и в нерудной массе, характеризуется мелкими (не более 10 мкм) размерами выделений. Отмечены находки теллуридов Au, Ag, Pb и Bi.

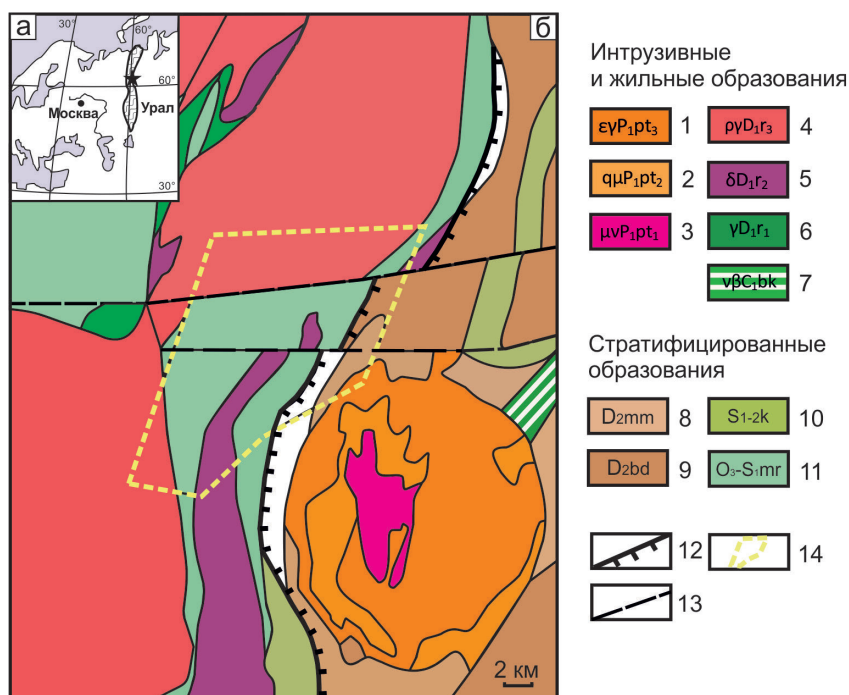


Рис. 1. Положение лицензионного участка на географической схеме (а) и геологической карте масштаба 1 : 200 000 (б) (Коровко и др., 2015).

1–3 – Петуховский монзонит-гранитовый комплекс: 1 – граниты, лейкограниты; 2 – кварцевые монзониты, сиениты, кварцевые сиениты; 3 – монзогаббро, монзониты; 4–6 – Рефтинский габбро-диорит-плагиогранитовый комплекс: 4 – плагиограниты, тоналиты; 5 – диориты, кварцевые диориты; 6 – габбро; 7 – дайки габбродолеритов, долеритов; 8 – базальты, андезибазальты, андезиты, дациты, песчаники, алевролиты с горизонтами известняков маминской толщи; 9 – базальт-дацитовая толща; 10 – слюдяно-кварцевые, графит-, гранат- и ставролитсодержащие, амфибол-полевошпатовые сланцы, кварцито-сланцы, мраморы колюткинской толщи; 11 – эпидот-амфиболовые, амфибол-плагиоклазовые, биотит-серицит-плагиоклаз-кварцевые сланцы, мраморы малорефтинской толщи; 12 – Златогоровский надвиг; 13 – надвиги; 14 – границы лицензионного участка.

Fig. 1. Position of the licensed area on geographical scheme (a) and geological map on a scale of 1 : 200 000 (b) (Korovko et al., 2015).

1–3 – Petukhovsky monzonite-granite complex: 1 – granite, leucogranite; 2 – quartz monzonite, syenite, quartz syenite; 3 – monzogabbro, monzonite; 4–6 – Reftinsky gabbro-diorite-plagiogranite complex: 4 – plagiogranite, tonalite; 5 – diorite, quartz diorite; 6 – gabbro; 7 – dikes of gabbrodolerite and dolerite; 8 – basalt, basaltic andesite, andesite, dacite, sandstone, siltstone with limestone horizons of the Maminskaya Sequence; 9 – basaltic-dacitic sequence; 10 – mica-quartz, graphite-, garnet- and staurolite-bearing, and amphibole-feldspar schist, quartzite schist, marl of the Kolyutkino Sequence; 11 – epidote-amphibole, amphibole-plagioclase, and biotite-sericite-plagioclase-quartz schist, Maloreftinsky Sequence; 12 – Zlatogorovsky Thrust, 13 – thrusts; 14 – boundaries of the licensed area.

Методы исследования

Из образцов минерализованных пород были изготовлены шлифы и аншлифы для оптических и электронно-микроскопических исследований. Все исследовательские работы проведены в Центре коллективного пользования ЮУ ФНИЦ МиГ УрО РАН (г. Миасс). Оптико-микроскопическое изучение шлифов проводилось на микроскопе ПОЛИАМ Р-312, аншлифов – на микроскопе Olympus BX51 с цифровой приставкой. Исследования в отраженных электронах, получение энергодисперсионных спектров и количественное определение состава

минералов выполнено на сканирующем электронном микроскопе Tescan VEGA 3sbu с энергодисперсионным спектрометром (ЭДС) Oxford Instruments X-act. Условия анализа: ускоряющее напряжение 20 кВ, ток пучка 20 нА, диаметр электронного пучка 2–3 мкм, время набора каждого спектра 120 с. Количественный анализ проведен с использованием эталонов сертифицированного стандарта № 1362 (Microanalysis Consultants Ltd), MINM25-53 (Astimes Scientific Limited, серийный номер 01-044) и НЭРМА.ГЕО1.25.10.7417.

Результаты исследований

Петрографическая характеристика пород.

Исследованные образцы представляют собой сланцы, состоящие из переменного количества полевых шпатов, кварца, слюды, карбонатов и содержащие рудную вкрапленность и кварцевые прожилки.

Полевощпат-слюдисто-кварцевые сланцы характеризуются сланцеватой, полосчатой, линзовидно-полосчатой, местами сланцевато-плойчатой и плойчатой текстурой (рис. 2а). Структура большей частью порфиробластовая, основная ткань лепидогранобластовая (рис. 2б, в). Порфиробласты плагиоклаза и ортоклаза образуют таблитчатые зерна, большей частью деформированные, серицитизированные, часто с корродированной границей зерен, частично или полностью замещенные карбонатом (рис. 2в). Отдельные обособления неправильной и линзовидной формы сложены карбонатом и биотитом в переменных количествах. В некоторых из них преобладает карбонат, в дру-

гих – карбонат ассоциирует с биотитом, количество которого колеблется в пределах от 5 до 10 об. %, редко до 50 об. %. Рудные минералы (пирит, пирротин) в виде зерен различной формы размером до 100 мкм обычно приурочены к биотит-карбонатной или кварц-биотит-карбонатной ассоциации (рис. 2б). Местами пластинки биотита и зерна рудного минерала располагаются по спирали (рис. 2г). Слюдисто-кварцевый агрегат основной ткани состоит из зерен кварца разной формы и размера (10–100 мкм), пластинок и чешуек биотита и мусковита, реже хлорита, зерен карбоната и рудного минерала, обычно ассоциирующего с хлоритизированным биотитом.

При увеличении содержания хлорита возникает пятнистая текстура, обусловленная присутствием агрегатов неправильной формы преимущественно хлоритового состава местами с примесью кварца или кальцита. Встречаются линзовидные участки, сложенные серицитом с переменным количеством кварца, хлорита, карбоната и рудного

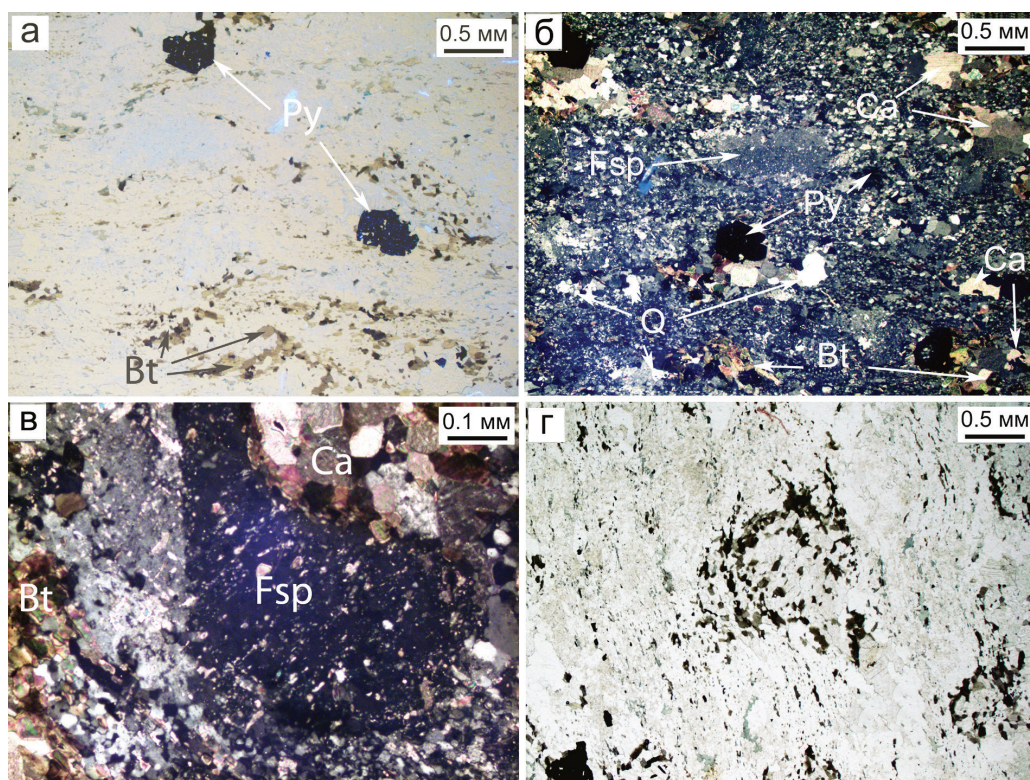


Рис. 2. Полевощпат-слюдисто-кварцевый сланец: а – линзовидно-полосчатая текстура породы, подчеркнутая вкрапленностью биотита (Bt) и пирита (Py); б, в – лепидогранобластовая структура основной ткани: порфиробласт ортоклаза (Fsp) с карбонатом (Ca), слюдой, кварцем (Q) и пиритом; г – тонкая вкрапленность рудных минералов и биотита в структуре, отражающей вращение под давлением. Поляризационный свет.

Fig. 2. Feldspar-mica-quartz schist: а – lenticular-banded texture of the rock, emphasized by inclusions of biotite (Bt) and pyrite (Py); б, в – lepidogranoblastic structure of the matrix: porphyroblast of orthoclase (Fsp) with carbonate (Ca), mica, quartz (Q) and pyrite; г – thin dissemination of ore minerals and biotite in a structure reflecting pressure-related rotation. Polarized light.

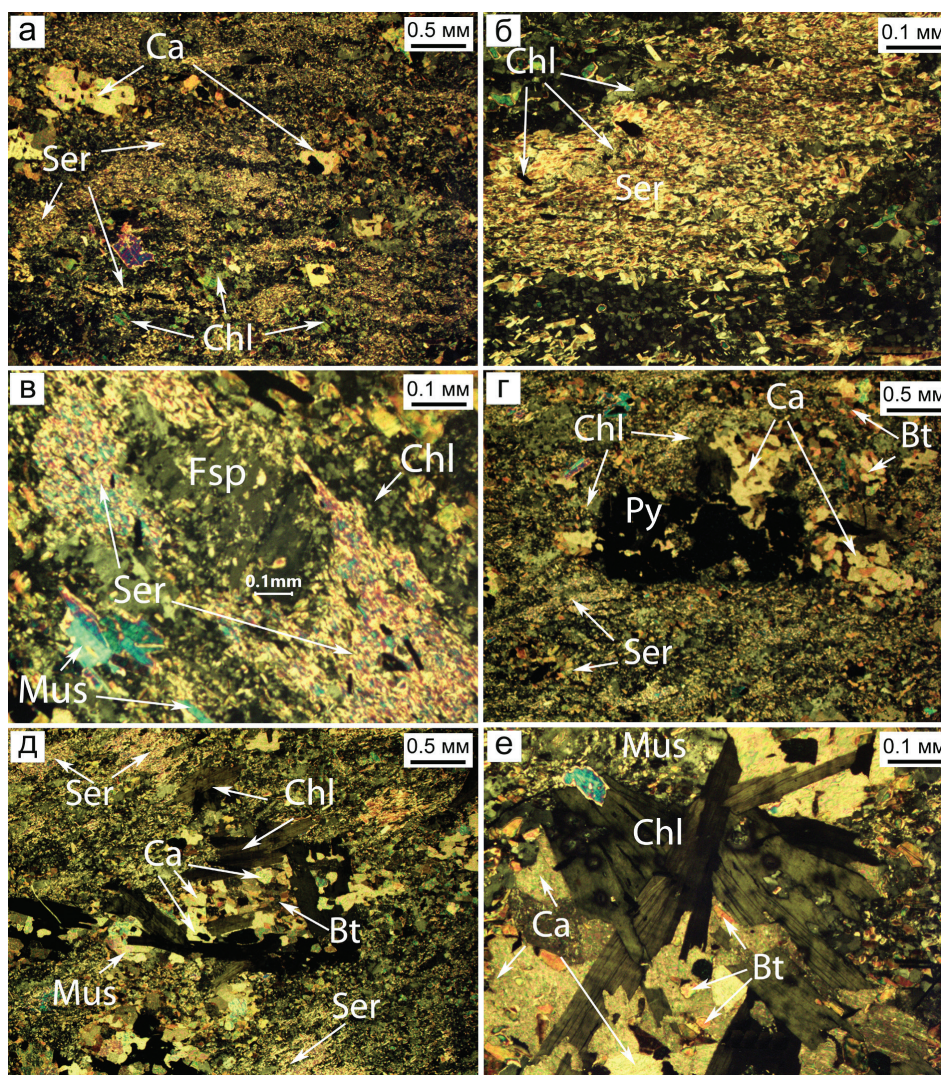


Рис. 3. Кварц-хлорит-слюдистый сланец: а – полосчатая текстура породы с линзовидными кварц-серицитовыми (Ser) агрегатами и пятнами карбоната (Ca) и хлорита (Chl); б – линзовидный агрегат серицита с лепидогранобластовой структурой; в – слюдисто-хлоритовый агрегат с реликтовым ортоклазом (Fsp) в центре; г – вкрапленность рудных минералов (Py) в хлорит-биотит-кальцитовую линзу; д – кварц-биотит-кальцитовый агрегат с хлоритовой каймой в слюдистой массе; е – сростки двойникового клинохлора в ассоциации с кальцитом, содержащим мелкие пластинки биотита (Bt). Поляризационный свет.

Fig. 3. Quartz-chlorite-micaceous schist: а – banded texture with lenticular quartz-sericite (Ser) aggregates and carbonate (Ca) and chlorite (Chl) spots; б – lenticular sericite aggregate with lepidogranoblastic structure; в – micaceous-chlorite aggregate with relict orthoclase (Fsp) in the center; г – dissemination of ore minerals (Py) in chlorite-biotite-calcite lens; д – quartz-biotite-calcite aggregate with chlorite rim in micaceous matrix; е – intergrowths of twinned clinochlore in assemblage with calcite and small biotite (Bt) plates. Polarized light.

минерала (рис. 3а, б). Такие участки часто деформированы, фрагментированы, со сдвигом фрагментов согласно сланцеватости породы. Отмечаются агрегаты хлорит-серицитового состава с реликтовыми зернами полевых шпатов (плагиоклаза или ортоклаза) в центре (рис. 3в). Рудные минералы приурочены к биотит-хлоритовой или хлорит-биотит-карбонатной ассоциациям обычно с небольшим содержанием кварца (рис. 3г). Именно в такой

ассоциации установлены зерна самородного золота и теллуридов, расположенные вдоль спайности хлорита и слюды.

Хлорит слабо окрашен и по оптическим свойствам диагностируется как клинохлор. Представлен двумя генерациями: 1) мелкими чешуйчатыми агрегатами, замещающими биотит, и 2) более крупными идиоморфными таблитчатыми кристаллами размером до 1–3 мм. Таблитчатые кристаллы

и сростки формируют прожилки и гнезда в породе. Сростки клинохлора размером до 1.5–2.0 мм располагаются незакономерно: иногда согласно сланцеватости породы, но часто под разными углами пересекают ее (рис. 3д). Пластинки деформированы с образованием механических двойников, появлением волнистого угасания. Хлорит обычно находится в ассоциации с биотитом и карбонатом в переменных соотношениях. В породе встречаются гнезда неправильной формы, состоящие из крупных пластинок хлорита размером до 2–3 мм, ассоциирующих с кальцитом, в котором находятся вроски мелких пластинок биотита (рис. 3е). Иногда крупнопластинчатый хлорит содержит иголки рутила-сагениита и редкие мелкие зерна эпидота.

Полевошпат-слюдисто-кварцевые сланцы содержат значительное количество кварцевых прожилков мощностью от долей миллиметра до нескольких сантиметров. Зерна кварца в прожилках имеют разную форму и размер и характеризуются гранобластовой структурой и катакlastической текстурой. Хрупкая деформация в зернах кварца проявлена внутризерновыми трещинами, местами пересекающимися, часто залеченными гематитом. Пластическая деформация привела к волнистому погасанию (рис. 4а). Кварцевые зерна содержат флюидные включения размером 1–5 мкм, иногда образующие цепочки. Обычно в краевых частях зерен отмечаются следы растворения в виде щелевидных трещин, а также коррозионные границы и тени растворения (рис. 4б, в). В результате наложенных процессов формируются участки с микрогранобластовой структурой, состоящие из мелких зерен кварца без флюидных включений, с однородным погасанием и прямолинейными границами. В кварце с гранобластовой структурой в интерстициях развиваются мусковит и кальцит (рис. 4г).

Основная ткань породы, в которой находятся кварцевые прожилки, также интенсивно деформирована, местами милонитизирована. В зернах плагиоклаза наблюдаются механические двойники, кварц рекристаллизован, местами перекристаллизован с образованием полиэдрических зерен новой генерации, трещины выполнены карбонатом, серицитом и рудным веществом (рис. 4д). Местами в таких деформированных участках отмечается биотит-хлоритовая ассоциация с рутилом (рис. 4е).

В наиболее интенсивно деформированных сланцах с катакlastической и брекчиевой текстурой полосчатость нарушена трещинами деформаций, изгибами некоторых линзовидных прослоев

и незакономерной пятнистой карбонатизацией (рис. 5а). Основная ткань породы неравномерно-зернистая, с отдельными порфиробластами и порфирокластами плагиоклаза и ортоклаза, реже кварца размером 0.1–1.0 мм, обычно с деформированными и корродированными границами. Плагиоклаз серицитизирован, по трещинам плагиоклаз и ортоклаз карбонатизированы (рис. 5б). Структура основной ткани микрогранобластовая или лепидогранобластовая.

На фоне основной массы выделяются округло-овальные и неправильной формы биотит-кальцитовые агрегаты размером от 0.5–1.0 до 2.0–3.0 мм с переменным содержанием хлорита и кварца (рис. 5в, г). В них всегда преобладает кальцит, содержание биотита варьирует, расположение пластинок биотита большей частью хаотичное, кварц в виде мелких зерен обычно располагается в краевых частях. Присутствует редкая вкрапленность рудных минералов. Местами эти агрегаты согласны с общей сланцеватой структурой.

Породу пересекают прожилки кварца с включениями рудного вещества. Один из таких прожилков мощностью около 3 мм сложен неравномерно-зернистым агрегатом кварца с размером зерен от 10–50 мкм до 1–2 мм и следами хрупкой и пластической деформации. Перпендикулярно границами прожилка присутствуют трещины, выполненные рудным веществом. Многочисленные изогнутые, ветвящиеся, пересекающиеся трещины, заполненные пиритом и карбонатом в разных соотношениях, продолжают во вмещающую породу (рис. 5д, е). Рудные жилки могут сливаться, на их пересечении встречаются идиоморфные или гипидиоморфные кристаллы пирита и пластинчатые зерна пирротина (рис. 5ж, з).

Слюдистые сланцы состоят из кварца, мусковита (серицита) и биотита и представлены кварцево-слюдистыми и слюдисто-кварцевыми разновидностями с рудными минералами. Слои, сложенные мусковитом или биотитом подвержены формированию микроплочатости, развитию позднего биотита и рудной вкрапленности и заполнению микрокливажных трещин пластинчатым мусковитом (рис. 6а, б). Рудная вкрапленность приурочена к скоплениям биотита, особенно к участкам, где биотит хлоритизирован (рис. 6в, г). В некоторых линзах, наряду с вкрапленностью пирита и пирротина, отмечаются включения апатита и рутила. В интенсивно перекристаллизованных участках, где образовался метасоматический кварц, пластинки биоти-

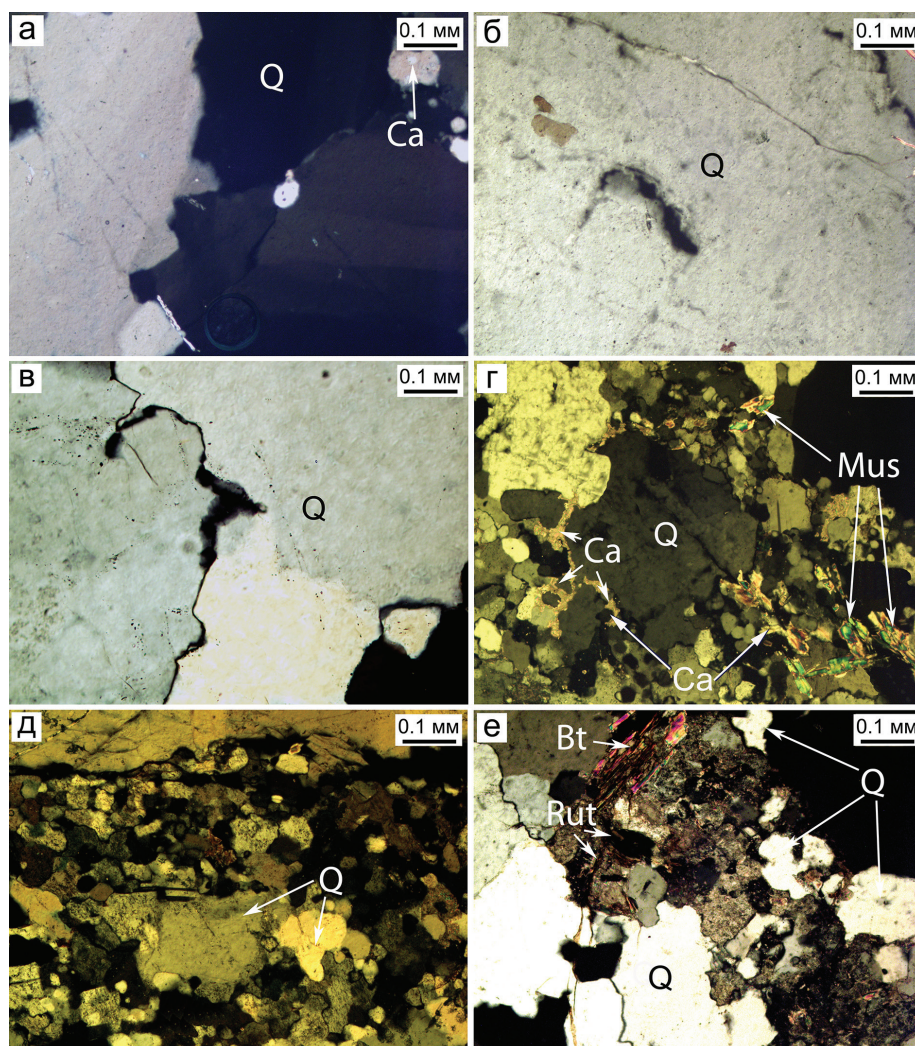


Рис. 4. Кварцевый агрегат прожилка: а – кварцевые зерна (Q) с волнистым погасением и зубчатой границей; б – щелевидные пустоты растворения в кварце; в – растворение зерен на границе и тени растворения в зернах; г – новообразованный мусковит (Mus) и кальцит (Ca) в кварцевом прожилке; д – милонитизированный кварцевый агрегат с зернами новообразованного кварца и рудным веществом (черное); е – трещины в кварце, залеченные биотитом (Bt), пиритом и рутилом (Rut). Поляризационный свет.

Fig. 4. Veinlet quartz aggregate: (a) quartz grains (Q) with wavy extinction and jagged boundary; б – slit-like dissolution cavities in quartz; в – dissolution of grains at the boundary and dissolution shadows in grains; г – newly formed muscovite (Mus) and calcite (Ca) in quartz veinlet; д – mylonitized quartz aggregate with grains of newly formed quartz and ore matter (black); е – fractures in quartz healed with biotite (Bt), pyrite, and rutile (Rut). Polarized light.

та, имеют более крупный размер (до 100 мкм) (рис. 6д), интенсивно деформированы, местами развнуты. Совместно с биотитом встречаются турмалин и пирит (рис. 6е).

Рудная минерализация. Количество рудных минералов в породе варьирует от единичных зерен до крупных (до 7 мм) скоплений угловатой формы, тонкой вкрапленности или прожилков. Главные рудные минералы пирит, пирротин и ильменит. Из второстепенных и аксессуарных минералов установлены халькопирит, сфалерит, марказит, рутил,

магнетит, гематит, молибденит и Ag-содержащий галенит. Гипергенные минералы представлены гидроксидами железа.

Среди сульфидов преобладает *пирит*, который образует три морфологические разновидности: 1) крупные (до первых миллиметров) пористые и трещиноватые субгидральные кристаллы (пирит-1) (рис. 7а), которые иногда характеризуются псевдографической структурой, обусловленной замещением кристаллов нерудными минералами по отдельности; 2) удлиненные агрегаты с пластин-

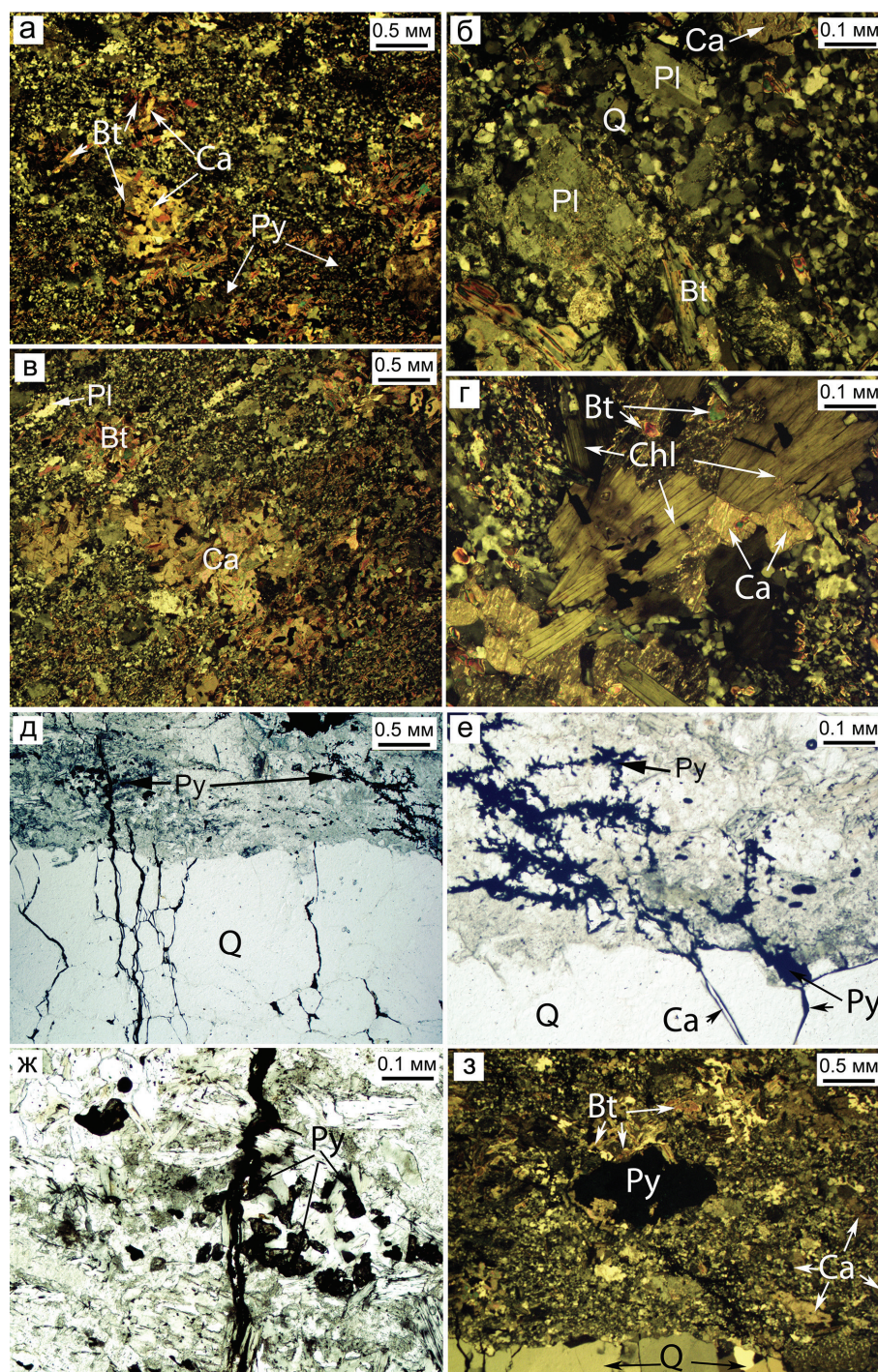


Рис. 5. Полевошпат-хлорит-слюдисто-кварцевый сланец: а – лепидогранобластовый матрикс с биотит (Bt)-карбонатными (Ca) и кварц (Q)-биотитовыми агрегатами и пиритом (Py); б – деформированные карбонатизированные порфиробласты плагиоклаза (Pl) среди кварца и слюды; в – скопления карбоната (Ca) и биотита в матриксе с элементами сланцеватой текстуры; г – пластинки хлорита (Chl) с плеохроичными дворицами в ассоциации с кальцитом (Ca) и слюдой; д, е – деформированный кварцевый прожилочек на контакте с вмещающей породой; ж, з – рудная жилка и вкрапленность пирита в биотит-карбонат-хлоритовом агрегате вмещающей породы. Поляризационный свет.

Fig. 5. Feldspar-chlorite-mica-quartz schist: а – lepidogranoblastic matrix with biotite (Bt)-carbonate (Ca) and quartz (Q)-biotite aggregates and pyrite (Py); б – deformed carbonatized plagioclase (Pl) porphyroblast among quartz and mica; в – carbonate (Ca) and biotite in matrix with elements of schistose texture; г – chlorite plates (Chl) with pleochroic courtyards in assemblages with calcite (Ca) and mica; д, е – deformed quartz veinlet at the contact with host rock; ж, з – ore vein and pyrite dissemination in the biotite-carbonate-chlorite aggregate of host rock. Polarized light.

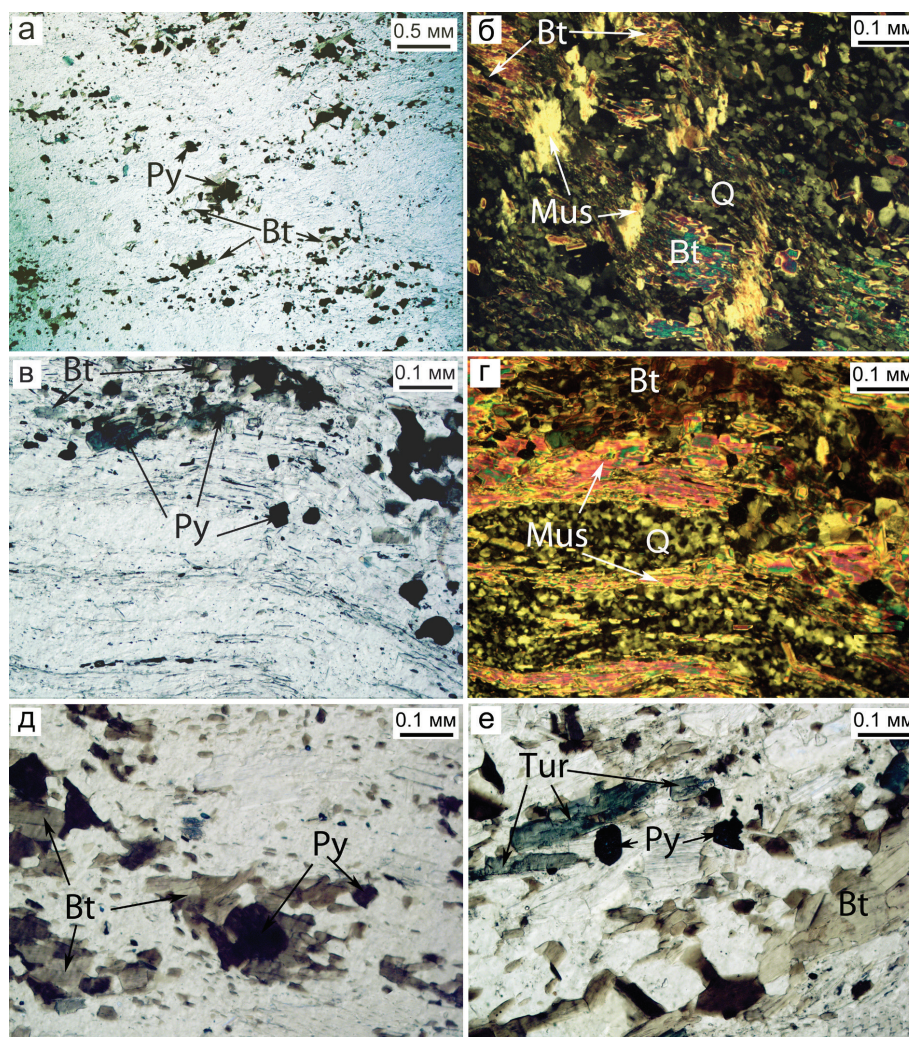


Рис. 6. Кварцево-слюдистый сланец: а, б – полосчато-плойчатая текстура и лепидогранобластовая и микрогранобластовая структура породы: включения пирита (Py) и биотита (Bt) и смятые пластинки слюды в основной массе (Mus); в, г – полосчатая текстура и лепидогранобластовая и микрогранобластовая структура породы с рудной вкрапленностью, приуроченной к биотитовым слоям; д – существенно серицитовый прослой с линзами биотита и приуроченной к ним рудной вкрапленностью; е – деформированные слои с биотитом, турмалином (Tur) и пиритом. Поляризационный свет.

Fig. 6. Quartz-micaceous schist: а, б – banded-lamellar texture and lepidogranoblastic and microgranoblastic structure of rock: inclusions of pyrite (Py) and biotite (Bt) and folded mica plates (Mus) in the matrix; в, г – banded texture and lepidogranoblastic and microgranoblastic structure of rock with ore dissemination mostly associated with biotite layers; д – mostly sericite interlayer with lenses of biotite and associated ore dissemination; е – deformed layers with biotite, tourmaline (Tur), and pyrite. Polarized light.

чатый строением, которые срastaются с пиритом-1 и по которым развиваются марказит (рис. 7б) и халькопирит; 2) относительно мелкие, массивные зерна (пирит-2) со скругленными краями и многочисленными включениями рудных (пирротин, халькопирит, сфалерит, ильменит, самородное золото, теллуриды, Ag-содержащий галенит) и нерудных (анкерит, эпидот, гидроксилбастнезит-(Ce), апатит) минералов (рис. 7в); 3) тонкодисперсный пирит-3 с так называемой структурой «птичьего глаза»,

скорее всего замещающий пирротин (Ярош, 1973), в виде округлых включений в пирите-2 (рис. 7г).

Пирротин встречается в виде крупных угловатых и пористых агрегатов в срastании с пиритом и халькопиритом в нерудной массе, а также многочисленных округлых включений в пирите. Размер включений пирротина достигает 100 мкм. С пиротином ассоциируют самородное золото и теллуриды Au и Ag. В единственном случае обнаружены мельчайшие включения пирротина в сфалерите (см. рис. 7в).

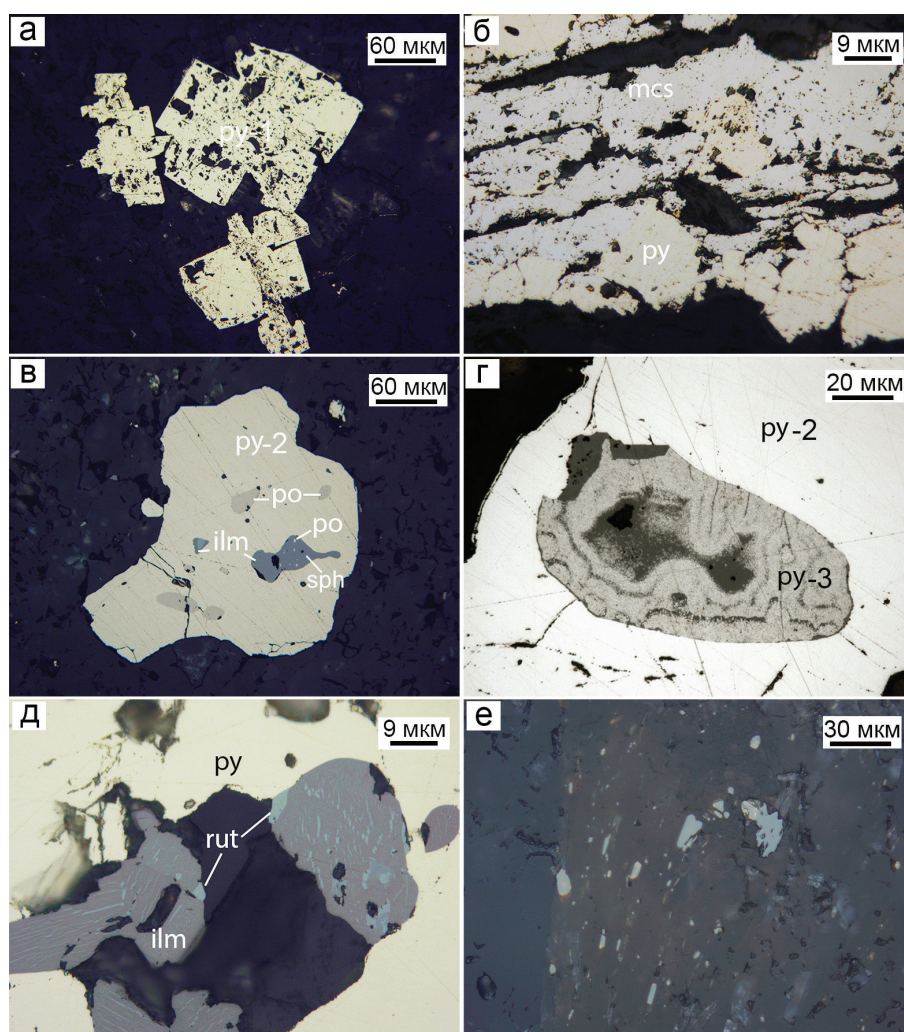


Рис. 7. Морфология и ассоциации основных рудных минералов в рудах Осиновского месторождения: а – субгедральные пористые кристаллы пирита-1 (py-1); б – сростки марказита (mcs) и пирита (py); в – изометричные зерна пирита-2 (py-2) с включениями пирротина (po) и ильменита (ilm), сфалерита (sph) также с включениями пирротина; г – округлое включение тонкодисперсного пирита-3 (py-3) в кристалле пирита-2; д – ильменит с вростками рутила (rut) в пирите; е – ориентированная вкрапленность рутила в нерудной массе. Отраженный свет.

Fig. 7. Morphology and assemblages of major ore minerals in ores of the Osinovskoe deposit: a – subhedral porous pyrite-1 crystals (py-1); б – intergrowths of marcasite (mcs) and pyrite (py); в – isometric grains of pyrite-2 (py-2) with inclusions of pyrrhotite (po) and ilmenite (ilm), sphalerite (sph) also with pyrrhotite inclusions; г – rounded inclusion of finely dispersed pyrite-3 (py-3) in pyrite-2 crystal; д – ilmenite with rutile ingrowths (rut) in pyrite; е – oriented dissemination of rutile in matrix. Reflected light.

Ильменит найден в виде субгедральных и эвгедральных кристаллов, реже сростков с рутилом (до 30 мкм), магнетитом или гематитом в нерудной массе или пирите (рис. 7д). Рутил в ильмените присутствует в виде тонких выклинивающихся пластинок. Скопления рутила, титанита и лейкоксена (?) образуют мелкие пластинчатые выделения в нерудной массе (рис. 7е).

Гидроксиды железа встречаются в породе локально, образуют прерывистые прожилки, пятна и каймы вокруг кристаллов пирита.

Золото-теллуридная ассоциация минералов представлена самородным золотом, теллуридами Ag (гессит) и Ag–Au (петцит), реже встречаются теллуриды Au (калаверит), Ag–Bi (волынскит ?) и Ni (мелонит). Минералы присутствуют в виде включений в пирите, пирротине, реже в виде гнездообразных скоплений в нерудной массе. В единственном случае в пирите обнаружено включение Ag-содержащего галенита. Все минералы образуют как отдельные индивиды, так и взаимные сростки.

Самородное золото (Au 70.63–95.70 мас. %) выявлено в пирит-пирротиновой и слюдисто-хло-

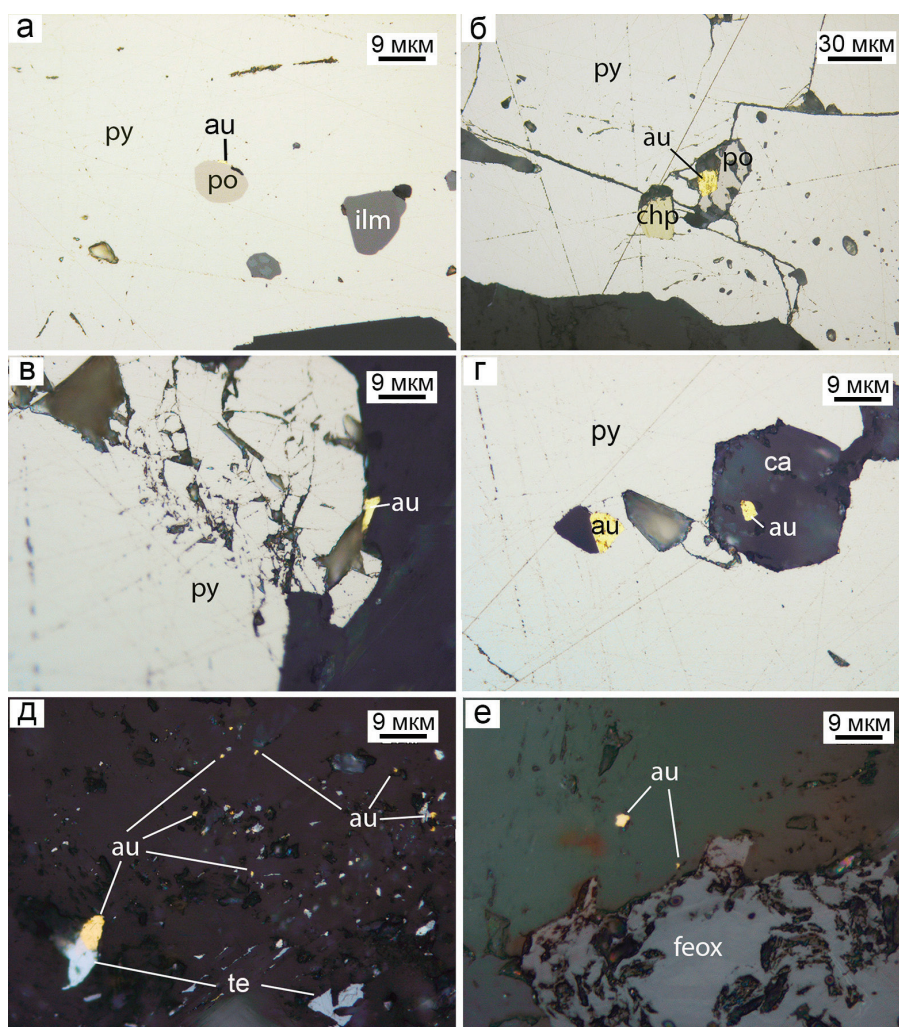


Рис. 8. Взаимоотношения самородного золота, сульфидов и нерудных минералов в рудах Осиновского месторождения: а, б – самородное золото (au) в ассоциации с включениями пирротина (po) в пирите (py), также содержащем включения ильменита (ilm) (а) и халькопирита (chp) (б); в – угловатое зерно самородного золота на контакте трещиноватого пирита и нерудной массы; г – зерна самородного золота в ассоциации с анкеритом (ca) в пирите; д, е – самородное золото в ассоциации с нерудными минералами: многочисленные включения самородного золота и теллуридов (te) в хлорит-слюдистой массе (д) и в ассоциации с гидроокислами железа (feox) (е). Отраженный свет.

Fig. 8. Relationships of native gold, sulfides and gangue minerals in ores of the Osinovskoe deposit: а, б – native gold (au) in assemblage with pyrrhotite (po) inclusions in pyrite (py), which also contains ilmenite (ilm) (а) and chalcopyrite (chp) (б) inclusions; в – angular native gold grain at the contact between fractured pyrite and rock matrix; г – native gold grains in assemblage with ankerite (ca) in pyrite; д, е – native gold in assemblage with gangue minerals: numerous inclusions of native gold grains and tellurides (te) in chlorite-micaceous matrix (д) and in assemblage with iron hydroxides (feox) (е). Reflected light.

ритовой ассоциациях (рис. 8) в ассоциации с петцитом, гесситом и мелонитом в пирите и с алтаитом, калаверитом и мелонитом среди хлорита и слюды (рис. 9). Химический состав самородного золота характеризуется значительными вариациями содержания Ag (4.26–29.37 мас.%) (табл. 1). Единственное зерно самородного золота размером 4 мкм, обнаруженное в пирите, отличается максимальными содержаниями Ag (табл. 1, ан. 1). Самородное золото в ассоциации с пирротинном характеризуются

небольшими вариациями содержания Ag (6.24–14.89 мас. %) (табл. 1, ан. 2–6, рис. 8а, б). Размер зерен варьирует от 5 до 25 мкм. В нерудной массе содержание Ag в самородном золоте понижается до 4.26 мас. % (табл. 1, ан. 7–10, рис. 8в–е). Размер зерен не более 10–12 мкм. Зерна самородного золота сглажено-угловатой, реже округлой формы также обнаружены в окисленных породах среди нерудных минералов с гидроксидами железа (рис. 8е).

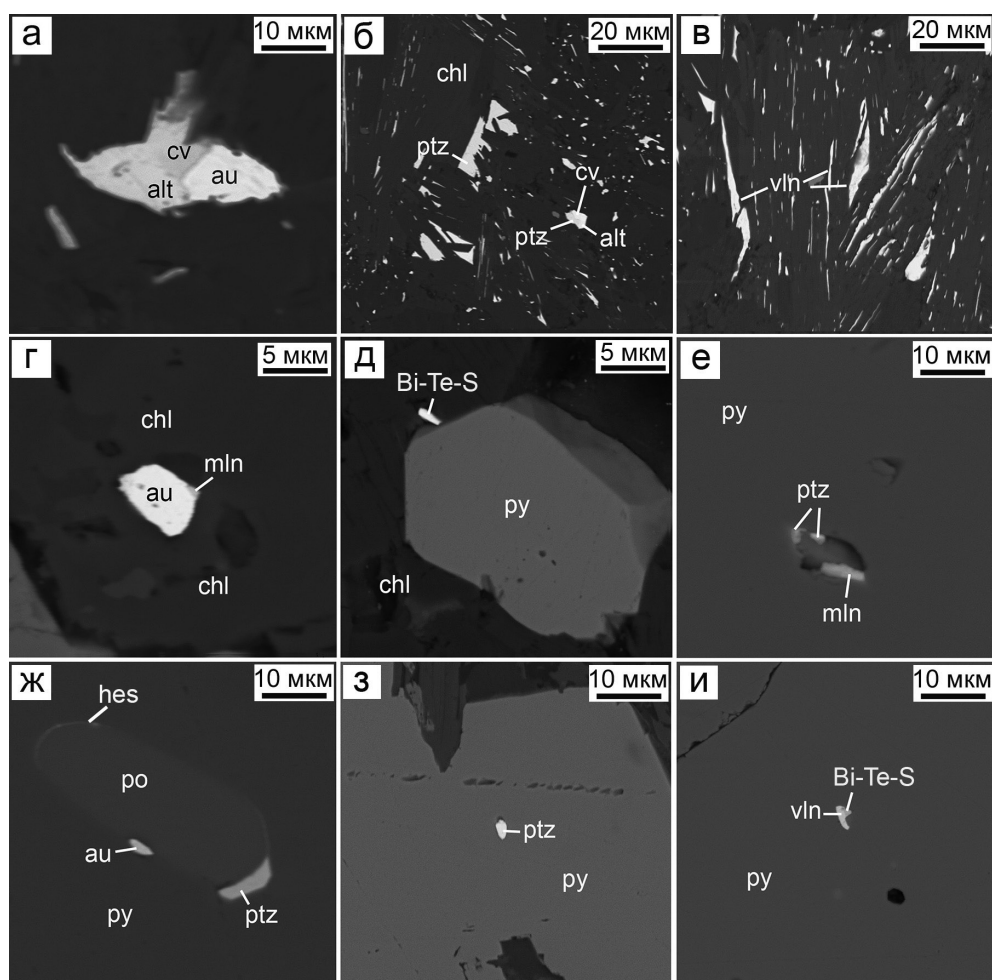


Рис. 9. Морфология самородного золота и теллуридов в слюисто-хлоритовой (а–д) и пирит-пирротиновой (е–и) ассоциациях: а – сросток самородного золота (au), алтаита (alt) и калаверита (cv) среди нерудных минералов; б – сросток калаверита, петцита (ptz) и алтаита и включения петцита в хлорите и слюде (chl); в – включения вольтинскита (vln) по спайности в хлорите и слюде; г – включение самородного золота с каймой мелонита (mln) в хлорите; д – удлиненное зерно минерала Bi-Te-S на контакте пирита (py) и нерудной массы; е – вытянутые включения петцита и мелонита в пирите; ж – включения самородного золота, петцита и гессита (hes) по контурам овального включения пирротина (po) в пирите; з – угловатое включение петцита в пирите; и – сросток вольтинскита и минерала Bi-Te-S в пирите. BSE фото.

Fig. 9. Morphology of native gold and tellurides in micaceous-chlorite (a–d) and pyrite-pyrrhotite (e–i) assemblages: a – intergrowth of native gold (au), altaite (alt), and calaverite (cv) in gangue minerals; б – intergrowth of calaverite, petzite (ptz), and altaite and inclusions of petzite grains in chlorite and mica (chl); в – volynskite (vln) inclusions along cleavage in chlorite and mica; г – native gold inclusion with a melonite rim (mln) in chlorite; д – elongated grain of a Bi-Te-S mineral at the contact of pyrite and groundmass; е – elongated petzite and melonite inclusions in pyrite; ж – native gold and hessite (hes) inclusions along the contours of an oval pyrrhotite (po) inclusion in pyrite; з – angular petzite inclusion in pyrite; и – intergrowth of volynskite and Bi-Te-S mineral in pyrite. BSE photo.

Наибольшее разнообразие теллуридов установлено в слюисто-хлоритовой ассоциации (рис. 9). Минералы находятся в тесном срастании с самородным золотом, друг с другом или образуют мономинеральные зерна. Химический состав минералов и формулы приведены в таблице 2.

Алтаит $PbTe$ обычно встречается в ассоциации с самородным золотом и калаверитом или калаверитом и петцитом (рис. 9а, б). Сростки минералов

(~25 мкм) располагаются вдоль спайности пластинчатых агрегатов слюды и хлорита. В отраженном свете алтаит диагностируется по высокой отражательной способности. В сравнении с петцитом он ярко-белый с отчетливо зеленоватым оттенком.

Калаверит $AuTe_2$ обнаружен в тесном срастании с самородным золотом и алтаитом или петцитом (рис. 9а, б), редко минерал образует мелкие включения (1–2 мкм) в пирите. В отраженном свете

Таблица 1

Химический состав золота по данным электронной микроскопии (мас. %)

Table 1

SEM-EDS-based chemical composition of native gold (wt %)

№ п/п	Лабораторный номер	мас. %			Пробность	Формула	Примечание
		Au	Ag	Сумма			
1	23255b	70.63	29.37	100.00	706	Au _{0.57} Ag _{0.43}	Включение в ру
2	23258e	92.32	7.68	100.00	923	Au _{0.87} Ag _{0.13}	Сросток с ро
3	23258a	85.11	14.89	100.00	851	Au _{0.75} Ag _{0.24}	Сросток с ро
4	23257c	93.50	6.50	100.00	935	Au _{0.88} Ag _{0.11}	Сросток с ро
5	23257d	93.76	6.24	100.00	938	Au _{0.88} Ag _{0.11}	
6	23257e	93.57	6.43	100.00	936	Au _{0.88} Ag _{0.11}	
7	23255c	92.91	6.55	99.46	931	Au _{0.88} Ag _{0.11}	Сросток с alt и cv
8	23254g	94.38	5.24	99.61	938	Au _{0.91} Ag _{0.09}	Сросток с mln
9	23254f	95.70	4.26	99.96	957	Au _{0.94} Ag _{0.05}	Сросток с са и ру
10	23256a	88.49	11.51	100.00	885	Au _{0.80} Ag _{0.20}	Включение в chl

Примечание. Кристаллохимические формулы рассчитаны на S = 1; ру – пирит, ро – пирротин, alt – алтаит, cv – калаверит, mln – мелонит, са – карбонат, chl – хлорит.

Note. The formulas are recalculated to S = 1; py – pyrite, po – pyrrhotite, alt – altaite, cv – calaverite, mln – melonite, ca – carbonate, chl – chlorite.

Таблица 2

Химический состав теллуридов по данным электронной микроскопии (мас.%)

Table 2

SEM-EDS-based chemical composition of tellurides (wt.%)

№ п/п	Лабораторный номер	Минералы	Au	Ag	Pb	Te	Сумма
1	23255d	Алтаит	–	–	60.67	39.05	99.72
2	23255i		–	–	60.63	39.85	100.47
3	23258g	Гессит	–	61.55	–	38.45	100.00
4	23255e	Калаверит	42.43	–	–	58.05	100.48
5	23255g		42.73	–	–	57.01	99.73
6	23255f	Петцит	24.70	42.03	–	33.88	100.60
7	23255h		24.76	42.28	–	33.81	100.85
8	23258f		22.39	42.94	–	34.68	100.00
9	23258c		20.67	43.59	–	35.74	100.00
п/п	Лаб. номер	Минералы	Кристаллохимическая формула				
1	23255d	Алтаит	Pb _{0.93} Te _{1.00}				
2	23255i		Pb _{0.93} Te _{1.00}				
3	23258g	Гессит	Ag _{1.9} Te _{1.0}				
4	23255e	Калаверит	Au _{0.93} Te _{2.00}				
5	23255g		Au _{0.95} Te _{2.00}				
6	23255f	Петцит	Ag _{3.00} Au _{0.92} Te _{2.00}				
7	23255h		Ag _{3.00} Au _{0.92} Te _{2.00}				
8	23258f		Ag _{3.00} Au _{0.81} Te _{2.00}				
9	23258c		Ag _{3.00} Au _{0.74} Te _{2.00}				

Примечание. Кристаллохимические формулы рассчитаны на Te = 1 (алтаит, гессит) и Te = 2 (калаверит, петцит). Здесь и в табл. 3, прочерк – элемент не обнаружен.

Note. The formulas are recalculated to Te = 1 (altaite, hessite) and Te = 2 (calaverite, petzite). Here and in Table 3, dash – element not found.

калаверит диагностируется по бледно-желтоватому оттенку и наличию четкой анизотропии в розово-желтых, коричневатых и синих тонах.

Теллурид Bi и Ag (волынскит AgBiTe₂) образует удлиненные ксеноморфные зерна (до 25 мкм) по спайности хлорита и слюды, а также угловатые сростки с минералом Bi-Te-S или Bi-Te (до 2 мкм) в

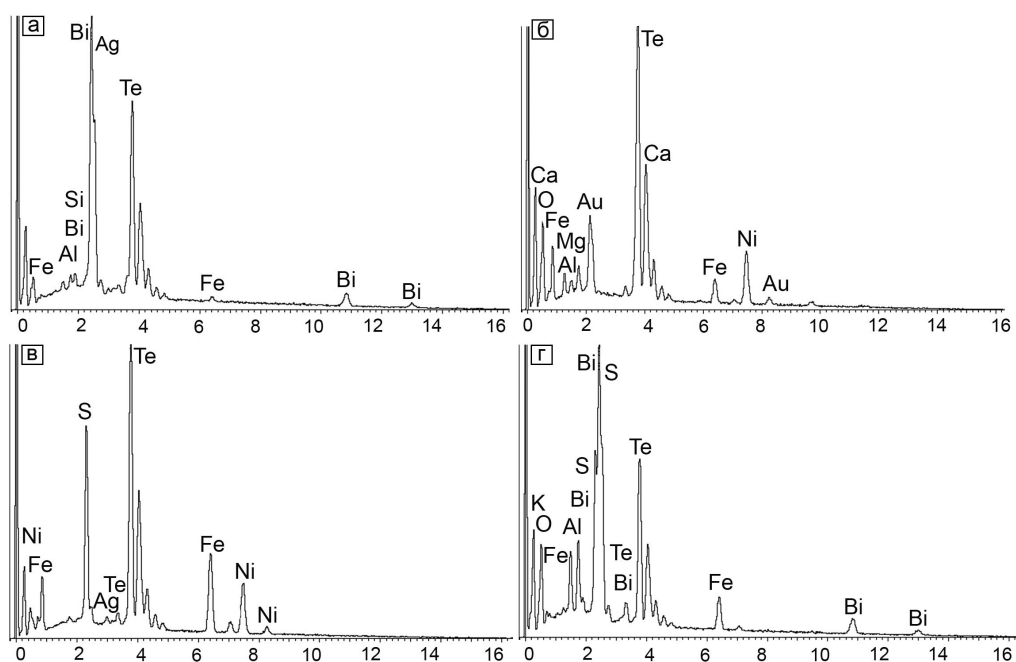


Рис. 10. Энергодисперсионные спектры волынскита среди нерудных минералов (а), мелонита в нерудной массе (б) и в пирите (в) и минерала Bi-Te-S (г) среди нерудных минералов.

Fig. 10. Energy-dispersive spectra of volynskite in gangue minerals (а), melonite in gangue minerals (б) and pyrite (в), and a Bi-Te-S mineral (г) in gangue minerals.

пирите (рис. 9в, и). В отраженном свете волынскит имеет характерный розоватый цвет; он существенно темнее сосуществующего минерала Bi. Минерал диагностирован по характерным оптическим свойствам и энергодисперсионному спектру, который содержит линии Bi, Ag и Te (рис. 10а).

Мелонит $NiTe_2$ наблюдается в виде угловатого зерна (2–3 мкм) на контакте самородного золота и анкерита, заключенных в пирите (рис. 9г). Иногда мономинеральные пластинчатые зерна мелонита наблюдаются в пирите (рис. 9е). Размер таких зерен по удлинению может достигать 6 мкм. Минерал определен на основании энергодисперсионных спектров, которые содержат линии Ni и Te (рис. 10б, в). Присутствие на спектрах линий Ca, Fe, Mg и Al обязано нерудной матрице (рис. 10б), а S и Fe – пириту (рис. 10в).

Минерал Bi-Te-S встречен в виде пластинчатого зерна (2 мкм по удлинению) на контакте пирита и нерудной массы (рис. 9д), а также в сростании с волынскитом в пирите (рис. 9и). Мелкий размер зерен позволил получить только энергодисперсионные спектры. Учитывая, что зерна находятся в ассоциации с пиритом, однозначно сказать, что это Bi-Te-S или Bi-Te минерал, невозможно.

Петцит Ag_3AuTe_2 , гессит Ag_2Te и Ag-содержащий галенит установлены в пирите в ассо-

циации с самородным золотом и в виде самостоятельных зерен. Зерна петцита, гессита и самородного золота располагаются по контурам овальных включений пирротина в пирите, формируя включения размером до 5 мкм или кайму мощностью не более 2 мкм (рис. 9ж). Также петцит встречается в виде мономинеральных угловатых включений (до 5 мкм) в пирите или удлинённых зерен (до 30 мкм) среди нерудных минералов (рис. 9з). В ассоциации с петцитом встречено пластинчатое зерно мелонита (рис. 9е). Петцит имеет умеренную отражательную способность, близкую к гесситу, но хорошо отличим от последнего благодаря изотропности. Гессит встречается в виде округлых мономинеральных включений (3–4 мкм) в пирите. Оптически гессит хорошо отличается от соседствующих с ним рудных минералов по цветным эффектам анизотропии (коричневатые и сине-фиолетовые тона). Ag-содержащий галенит найден в виде единственного вытянутого включения в пирите. По удлинению минерал достигает 10 мкм, в ширину менее 2 мкм. Примесь Ag в минерале диагностирована по энергодисперсионному спектру.

Торий-уран-редкоземельная минерализация представлена разнообразными по составу минералами РЗЭ, Th и U (рис. 11). В слюдистых сланцах установлены гидроксилбабнезит-(Ce),

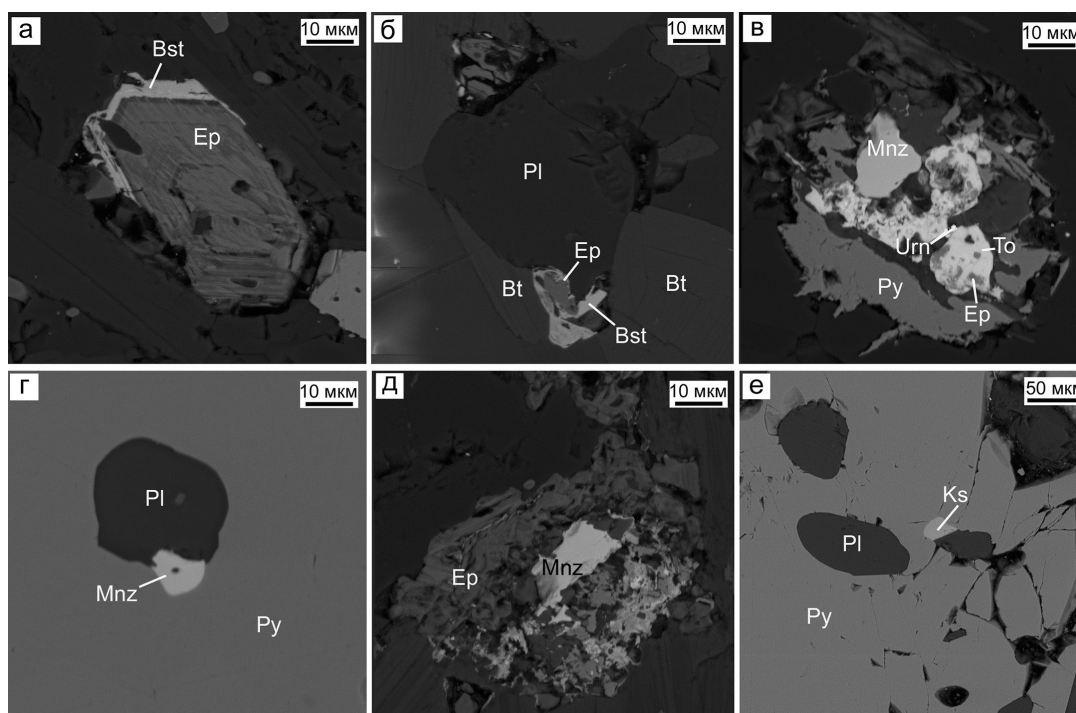


Рис. 11. Торий-уран-редкоземельная минерализация в рудовмещающих отложениях Осиновского месторождения: а – кристалл эпидота (Ep) с каймой гидроксилбастнезита-(Ce) (Bst); б – сростки эпидота и гидроксилбастнезита-(Ce) между кристаллами плагиоклаза (Pl) и биотита (Bt); в – РЗЭ-минералы (Mnz) и РЗЭ-содержащие минералы (Urn, To) в окружении эпидота, пирита (Py) и хлорита (черное); г – включение монацита-(Ce) в сростании с плагиоклазом в пирите; д – сросток монацита-(Ce) и эпидота в окружении слюды и хлорита; е – включение ксенотима-(Y) (Ks) в пирите. BSE фото.

Fig. 11. Th-U-REE mineralization in host rocks of the Osinovskoe deposit: а – epidote crystal (Ep) with a hydroxylbasnäsinite-(Ce) rim (Bst); б – intergrowths of epidote and hydroxylbasnäsinite-(Ce) between plagioclase (Pl) and biotite (Bt) crystals; в – REE minerals (Mnz) and REE-bearing minerals (Urn, To) surrounded by epidote, pyrite (Py) and chlorite (black); г – monazite-(Ce) inclusion intergrown with plagioclase in pyrite; д – monazite-(Ce) and epidote intergrowth surrounded by mica and chlorite; е – xenotime-(Y) (Ks) inclusion in pyrite. BSE photo.

монацит-(Ce) и ксенотим-(Y), алланит-(Ce), РЗЭ-содержащие эпидот, циркон и апатит, торит и уранинит. Перечисленные минералы тесно ассоциируют с пиритом и пирроотином.

РЗЭ-содержащий эпидот – распространенный минерал изученных пород. Он образует зерна размером до 100–120 мкм среди плагиоклаза, хлорита, слюды и пирита (рис. 11а–в, д). В тесной ассоциации с эпидотом всегда встречается гидроксилбастнезит-(Ce), реже – монацит и торит. Эпидот образует зональные и неоднородные в отраженных электронах кристаллы с гексагональным сечением (размер до 100 мкм) (рис. 11а), а также пористые ксеноморфные зерна иногда тонкопластинчатого строения (рис. 11д). Эпидот, как правило, замещается гидроксилбастнезитом-(Ce) по внешним контурам. В центральной части эпидота встречаются хлорит и слюда. В составе эпидота диагностированы легкие РЗЭ (ЛРЗЭ) и Th (0.55–1.22 мас. % ThO₂)

(табл. 3). В одном из анализов содержание РЗЭ + Th достигает 0.58 формульных единиц (ф.е.) (табл. 3, ан. 4), что позволяет отнести минерал к алланиту-(Ce) (>0.5 ф.е. (Giere, Sorensen, 2004)).

Гидроксилбастнезит-(Ce) встречается всегда в виде кайм обрастания мощностью до 4 мкм вокруг эпидота (рис. 11а, б). В одном из образцов гидроксилбастнезит-(Ce) почти полностью замещает эпидот. Минерал содержит 2.81–3.16 мас. % SrO и 1.55 мас. % ThO₂ (табл. 3).

Торит встречен в виде субгидральных кристаллов размером до 40 мкм в ассоциации с эпидотом, монацитом и пиритом (рис. 11в). В химическом составе торита установлены примеси Y, ЛРЗЭ и Pb (табл. 3).

Монацит-(Ce) встречается часто в составе сложных сростков с эпидотом, торитом, хлоритом и пиритом (рис. 11в), реже – в сростании с округлыми зернами плагиоклаза в пирите (рис. 11г, д). В пер-

Таблица 3

Химический состав РЗЭ минералов, РЗЭ-содержащих минералов и минерала Th (мас. %)

Table 3

Chemical composition of REE minerals, REE-bearing minerals and Th mineral (wt. %)

Минерал	Эпидот			Алланит	Гидроксилбастнезит		Торит	Монацит			Ксенотим
Лабораторный номер	232551	23254e	23254c	23256e	23256d	23256f	23255n	23257j	23255k	23255o	23256f
Оксиды											
№ анализа	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
MgO	0.53	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Al ₂ O ₃	21.65	24.38	20.97	20.05	—	—	—	—	—	—	—
SiO ₂	35.11	37.15	34.36	33.44	—	—	14.73	—	—	—	—
FeO	10.64	9.73	12.16	12.33	—	—	1.05	—	—	—	—
P ₂ O ₅	—	—	—	—	—	—	2.94	30.48	30.44	30.85	34.73
CaO	12.64	15.92	14.33	13.61	7.58	7.39	1.78	0.52	0.87	0.66	—
SO ₃	—	—	—	—	—	—	1.68	—	—	—	—
Y ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	3.32	—	—	—	44.30
La ₂ O ₃	2.48	1.97	3.68	3.98	10.00	9.53	—	13.64	13.56	13.74	—
Ce ₂ O ₃	6.49	4.91	7.63	8.19	24.68	26.15	0.58	29.70	28.99	30.38	—
Pr ₂ O ₃	0.90	0.25	0.57	0.89	2.59	2.88	—	2.81	3.12	3.48	—
Nd ₂ O ₃	3.82	1.99	3.99	4.07	10.93	10.61	1.44	14.73	14.29	13.88	—
Sm ₂ O ₃	—	0.36	—	0.78	—	0.95	0.74	1.83	2.44	2.21	—
Gd ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	2.47	3.19	3.32	2.67	1.66
Dy ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2.87
Ho ₂ O	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.37
Er ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4.72
Tm ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.70
Yb ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	8.97
ThO ₂	1.22	0.55	—	—	—	1.55	60.29	2.98	3.46	2.55	—
PbO	—	—	—	—	—	—	0.69	—	—	—	—
UO ₂	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.87
SrO	—	—	—	—	2.81	3.16	—	—	—	—	—
CO ₂ расч.	—	—	—	—	20.02	20.78	—	—	—	—	—
H ₂ Oрасч.	1.90	2.03	1.85	1.81	7.73	8.03	—	—	—	—	—
Сумма	97.38	99.23	99.55	99.15	86.34	94.03	91.73	99.87	100.48	100.41	100.22
Кристаллохимические формулы											
1. (Ca _{1.16} Ce _{0.20} Nd _{0.12} La _{0.08} Mg _{0.07} Pr _{0.03} Th _{0.02}) _{1.67} (Al _{2.18} Fe _{0.76}) _{2.93} [Si ₂ O ₇] [SiO ₄]O[OH] 2. (Ca _{1.38} Ce _{0.15} La _{0.06} Nd _{0.06} Pr _{0.01} Sm _{0.01} Th _{0.01}) _{1.67} (Al _{2.32} Fe _{0.66}) _{2.97} [Si ₂ O ₇] [SiO ₄]O[OH] 3. (Ca _{1.34} Ce _{0.24} La _{0.12} Nd _{0.12} Pr _{0.02}) _{1.85} (Al _{2.15} Fe _{0.88}) _{3.04} [Si ₂ O ₇] [SiO ₄]O[OH] 4. (Ca _{1.31} Ce _{0.27} La _{0.13} Nd _{0.13} Pr _{0.03} Sm _{0.02}) _{1.89} (Al _{2.12} Fe _{0.92}) _{3.04} [Si ₂ O ₇] [SiO ₄]O[OH] 5. (Ce _{0.33} Ca _{0.30} Nd _{0.14} La _{0.13} Sr _{0.06} Pr _{0.03}) _{1.00} (CO ₃)(OH) 6. (Ce _{0.34} Ca _{0.28} Nd _{0.13} La _{0.12} Sr _{0.06} Pr _{0.04} Sm _{0.01} Th _{0.01}) _{1.00} (CO ₃)(OH) 7. (Th _{0.73} Ca _{0.10} Fe _{0.05} Gd _{0.04} Nd _{0.03} Ce _{0.01} Pb _{0.01}) _{1.07} (Si _{0.78} P _{0.13} S _{0.07}) _{0.98} O _{4.00} 8. (Ce _{0.43} Nd _{0.21} La _{0.20} Gd _{0.04} Pr _{0.04} Th _{0.03} Ca _{0.02} Sm _{0.02}) _{0.98} P _{1.01} O _{4.00} 9. (Ce _{0.41} Nd _{0.20} La _{0.19} Gd _{0.04} Pr _{0.04} Ca _{0.04} Sm _{0.03} Th _{0.03}) _{1.00} P _{1.00} O _{4.00} 10. (Ce _{0.43} La _{0.20} Nd _{0.19} Pr _{0.05} Ca _{0.03} Sm _{0.03} Gd _{0.03} Th _{0.02}) _{0.98} P _{1.01} O _{4.00} 11. (Y _{0.79} Yb _{0.09} Er _{0.05} Dy _{0.03} Gd _{0.02} Ho _{0.01} Tm _{0.01} U _{0.01}) _{1.01} P _{0.99} O _{4.00}											

Примечание. Кристаллохимические формулы эпидота, алланита рассчитана с нормализацией на анион (сумма анионов = 3), добавочный кислород и OH – теоретические; формулы гидроксилбастнезита рассчитана с нормализацией на катион (сумма = 1), анион (CO₃) и добавочный анион (OH) – теоретические; формулы для монацита, ксенотима и торита рассчитаны по зарядам, количество кислорода = 4.

Note. The formulas of epidote are recalculated with normalization for anion (anion sum of 3), additional oxygen and OH are theoretical; the formulas of hydroxylbastnäsite-(Ce) are recalculated with normalization for cation (sum of 1), anion (CO₃) and additional anion (OH) are theoretical; the formulas for monazite, xenotime and thorite are recalculated to charges, the amount of oxygen = 4.

вом случае минерал образует хорошо оформленные кристаллы размером 30–35 мкм, во втором – сглажено-угловатые зерна размером 12 мкм. Несмотря на различные минеральные ассоциации и морфологию химический состав монацита не отличается. Минерал содержит примеси РЗЭ, ThO₂ (2.55–3.46 мас. %) и CaO (0.52–0.87 мас. %) (табл. 3).

Ксенотим-(Y) встречается крайне редко, образуя сглажено-угловатые зерна размером до 30 мкм в пирите (рис. 11е). В химическом составе ксенотима обнаружены примеси преимущественно тяжелых РЗЭ и U (0.87 мас. % UO₂) (табл. 3).

Редкие циркон и уранинит образуют мелкие включения в эпидоте, не превышающие 2–5 мкм.

Обсуждение результатов и выводы

Проведенные исследования показывают, что вмещающие сланцы Осиновского золото-кварцевого месторождения на Среднем Урале интенсивно изменены под действием динамометаморфизма и последующего метасоматического преобразования. Среди этих процессов на первое место следует поставить процессы пластических деформаций, которые сопровождаются физико-химическими преобразованиями.

Пластическая деформация минералов с сохранением кристаллического состояния в условиях относительно небольших температур и давлений осуществляется тремя главными способами (Вернон, 1980; Николя, 1992): «1 – дислокационным скольжением, при котором некоторый слой кристаллической решетки смещается по отношению к другому слою на расстояние кратное параметрам элементарной ячейки (в шлифах отражается волнистым погасанием зерен); 2 – двойниковым скольжением, или механическим двойникованием, при котором происходит сдвиг каждого слоя кристаллической решетки на расстояние, обеспечивающее точное зеркальное отображение исходного кристалла (появление механических двойников в зернах плагиоклаза); 3 – образованием полос излома, возникающих при существенном изгибе решетки (изгибы в зернах кварца, наблюдаемые в зернах кварца при исследовании с анализатором)». Воздействие давления проявлялось по-разному и зависело не только от интенсивности и длительности процесса, но и от температурного режима и состава исходных пород (Маркс, 1969; Маракушев, Бобров, 2005).

Типичные полосчатые текстуры и порфиро-бластовые структуры исходных пород под действием давления превращались в катакlastические, брекчиевые, линзовидно-полосчатые, плейчатые, пятнистые. Возникали ослабленные зоны в виде трещин и зон дробления. Минералы в породах также претерпели интенсивные деформации, как хрупкие, так и пластические. Особенно чувствительным в этом отношении является кварц, зерна которого чутко реагируют на тектоническое воздействие. Для кварца при температуре до 300 °С наиболее характерны структуры дробления зерен и структуры растворения под давлением (Елисеев, 1959; Кирмасов, 2011). Хрупкое разрушение проявляется при высоких скоростях деформации. Кварц без флюидных включений или с их небольшим содержанием рекристаллизуется с образованием новой генерации мелких кварцевых зерен с однородным погасанием и без примесей. Местами формируется псевдопорфиробластовая структура. При наличии флюидных включений и низкой скорости деформации в низкотемпературных условиях признаками растворения в кварце являются тени растворения, пустоты и щелевидные трещины (Кирмасов, 2011; Граменицкий, 2012). Плагиоклаз под воздействием давления ведет себя по-разному. В низкотемпературных условиях преобладает дробление (Флинн, 1967), при высоких температурах и умеренных деформациях отмечаются механические двойники и волнистое погасание фрагментированных зерен, часто окруженных рекристаллизованными мелкими зернами (Елисеев, 1959; Кирмасов, 2011; Граменицкий, 2012). Слюды деформируются с образованием структур фрагментации, микрокливажной плейчатости и микроскладок. Кальцит и хлорит, которые образовались в процессе метасоматоза, также содержат признаки воздействия давления. При растворении кальцита на границах зерен могут возникать микростилолитовые швы, а дислокационное скольжение и фрагментация зерен отмечается в условиях низких и средних ступеней метаморфизма (Елисеев, 1959). При низких температурах и давлении в зернах кальцита и клинхлора нередко возникает двойникование. Все эти «ослабленные» зоны являются путями для проникновения рудообразующих флюидов. Кристаллизация новых минералов в процессе метаморфизма происходила в условиях одностороннего давления, о чем свидетельствует интенсивная деформация новообразованных минералов (мусковита, биотита, хлорита, кальцита, турмалина, апатита), иногда с

элементами вращения, с микрокливажными зонами и следами растворения. В наиболее интенсивно деформированных участках сформировались сульфидно-кварцевые, сульфидно-кварц-карбонатные и сульфидно-слюдисто-хлоритовые минеральные ассоциации. Именно к таким участкам и ассоциациям приурочены находки минералов Au и Te.

Метаморфическая ремобилизация подтверждается наложенными деформациями и появлением пирита с псевдографической структурой, обусловленной замещением его нерудными минералами или халькопиритом местами по отдельности. Такие структуры, характерны для регенерированных колчеданных руд, например, Западного медно-скарнового проявления на Полярном Урале (Сафина и др., 2015а). Пиритовые агрегаты со структурой «птичьего глаза» широко распространены в пирротин-содержащих рудах колчеданных месторождений, метаморфизованных в различных условиях (Маукское, Тарньерское, Ишкининское и др.), и медно-скарновых объектах (Западное) (Ярош, 1973; Буслаев и др., 1988; Мелекесцева, 2007; Сафина и др., 2010; Сафина и др., 2015б). Пластинчатое строение некоторых кристаллов пирита, вероятно, унаследовано от пирротина.

Особенностью вмещающих пород Осиновского месторождения является присутствие многочисленных минералов РЗЭ в тесной ассоциации с минералами U и Th. Подобные ассоциации известны в метасадках (черных сланцах), претерпевших диагенетические и начальные метаморфические изменения в пределах Бодайбинского рудного района (Шепель и др., 2021; Паленова и др., 2022), Удоканских железистых песчаниках (Belogub et al., 2022; Novoselov et al., 2023), тонкослоистых сульфидных рудах Талганского колчеданного месторождения (Аюпова и др., 2019), рудовмещающей толще Сафьяновского колчеданного месторождения (Сорока и др., 2023). Отличием Осиновского месторождения является то, что минералы РЗЭ и Th обнаружены в интенсивно измененных в условиях метаморфизма (от зеленокаменной фации до эпидот-амфиболитовой и амфиболитовой фаций) вулканических породах. Замещение эпидота гидроксилбастнезитом-(Се), вероятно, приводило к высвобождению элементов и формированию торита и уранинита (Сердюченко и др., 1967; Gieré, Sorensen, 2004; Паленова и др., 2022).

Таким образом, проведенные оптико-минералогические исследования позволили установить генетическую связь золотого оруденения с про-

цессами динамометаморфизма и сопряженного метасоматоза, выявить особенности минерального состава вмещающих пород Осиновского месторождения, установить новые для объекта минералы и минеральные ассоциации благородных металлов. Полученные данные могут быть полезны при разработке золоторудных месторождений и разведке многочисленных рудопроявлений золота.

Авторы благодарны сотрудникам ООО «Геопроиск» за предоставленные материалы, а также рецензенту, Е.В. Белогуб и И.Ю. Мелекесцевой за замечания, которые были учтены при подготовке окончательного варианта статьи. Часть аналитических работ и обобщение результатов выполнено в рамках государственного задания ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН (темы № 122031600292-6, № 122040600006-1).

Литература

- Аюпова Н.Р., Масленников В.В., Филиппова К.А.** (2019) Геохимия и минералогия редкоземельных элементов в рудах Талганского медно-цинково-колчеданного месторождения, Южный Урал. *Доклады Академии наук*, 487(6), 659–662.
- Буслаев Ф.П., Маркс В.А., Прахова Е.В.** (1988) Маукское месторождение / Медноколчеданные месторождения Урала: Геологическое строение. Свердловск, УНЦ АН СССР, 164–171.
- Ведерников В.В., Двоглазов Д.А.** (1997ф) Отчет по опережающим геофизическим и геохимическим работам и геологическому доизучению масштаба 1 : 50000 с общими поисками золота и меди в пределах Со-сновской площади (топопланшеты О-41-123-А, Б, В, Г и О-41-135-А) за 1987–1995 гг. Верхняя Пышма, 1474 с.
- Вернон Р.Х.** (1980) Метаморфические процессы. М., Недра, 226 с.
- Галкин В.Н.** (1993) Роль флюидов в формировании структурных парагенезисов. *Вестник МГУ, Геология*, (5), 59–70.
- Граменицкий Е.Н.** (2012) Петрология метасоматических пород. М., ИНФРА-М, 221 с.
- Елисеев Н.А.** (1959) Метаморфизм. Москва, МГУ, 415 с.
- Кирмасов А.Б.** (2011) Основы структурного анализа. Москва, Научный мир, 368 с.
- Коровко А.В., Двоглазов Д.А., Кузовков Г.Н. и др.** (2015) Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1 : 200 000. Издание второе. Серия Среднеуральская. Лист О-41-XXXII. Объяснительная записка. М., ВСЕГЕИ, 274 с.
- Маракушев А.А., Бобров А.В.** (2005) Метаморфическая петрология. М., Наука, 256 с.

Маркс В.А. (1969) Метаморфизм альбит-эпидот-амфиболитовой фации горных пород зеленокаменной зоны в Верхне-Уфалейском районе на Среднем Урале / Метаморфизм горных пород главной вулканогенной зоны Урала. М., Наука, 120–207.

Мелекесцева И.Ю. (2007) Гетерогенные кобальт-медноколчеданные месторождения в ультрамафитах палеоостроводужных структур. М., Наука, 245 с.

Николя А. (1992) Основы деформации горных пород. М., Мир, 167 с.

Паленова Е.Е., Рожкова Е.А., Белогуб Е.В., Рассомахин М.А. (2022) Минералы РЗЭ в черных сланцах раннепротерозойской михайловской свиты (Байкало-Патомское нагорье, Сибирь). *Минералогия*, **8**(3), 47–66.

Сафина Н.П., Кабанова Л.Я., Кузнецов Д.А., Блинов И.А. (2015а) Метаморфизованные сульфидные руды проявления меди Лучистое, Южный Урал. *Минералогия*, (4), 79–90.

Сафина Н.П., Масленников В.В., Масленникова С.П., Глушков А.Н. (2010) Минералого-геохимические особенности сульфидных руд рудопроявления «Западное», Приполярный Урал. *Материалы XIII научно-практической конференция «Пути реализации нефтегазового и рудного потенциала ХМАО-Югры»*, Ханты-Мансийск, 492–501.

Сафина Н.П., Масленников В.В., Масленникова С.П., Котляров В.А., Данюшевский Л.В., Ларж Р.Р., Блинов И.А. (2015б) Сульфидно-магнетитовые руды Маукского медноколчеданного месторождения (Средний Урал): состав и генезис. *Геология рудных месторождений*, **57**(3), 221–238.

Сердюченко Д.П., Лутц Б.Г., Минеев Д.А., Кочетков О.С., Павлов В.А. (1967) Редкие элементы в породах различных метаморфических фаций. М., Наука, 199 с.

Сорока Е.И., Притчин М.Е., Леонова Л.В., Булатов В.А. (2023) Редкоземельные фторкарбонаты в породах Сафьяновского медно-цинково-колчеданного месторождения (Средний Урал). *Доклады Академии наук*, **508**(1), 50–57.

Флинн Д. (1967) Деформации при метаморфизме / Природа метаморфизма. Москва, Мир, 49–78.

Шепель Е.В., Аюпова Н.Р., Рассомахин М.А., Хворов П.В. (2021) Торий-уран-редкоземельная минерализация Угаханского золоторудного месторождения в углеродистых сланцах, Бодайбинский рудный район (Иркутская обл.). *Минералогия*, **7**(3), 78–93.

Ярош П.Я. (1973) Диагенез и метаморфизм колчеданных руд на Урале. Москва, Наука, 240 с.

Belogub E.V., Novoselov K.A., Shilovskikh V.V., Blinov I.A., Palenova E.E. (2022) Rare-earth elements and Th minerals in the metasandstones of the Udokan Basin (Russia). *Geology of Ore Deposits*, **64**(7), 125–140.

Gieré R., Sorensen S.S. (2004) Allanite and other REE-rich epidote-group minerals. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, **56**, 431–493.

Novoselov K., Belogub E., Shilovskikh V., Artemyev D., Blinov I., Filippova K. (2023) Origin of ironstones of the Udokan Cu deposit (Siberia, Russia): A key study using SEM and LA-ICP-MS. *Journal of Geochemical Exploration*, **249**, 107–221.

References

Ayupova N.R., Maslennikov V.V., Filippova K.A. (2019) REE geochemistry and mineralogy in ores of the Talgan Cu-Zn massive sulfide deposit, Southern Urals. *Doklady Earth Sciences*, **487**, 973–975.

Belogub, E.V., Novoselov, K.A., Shilovskikh, V.V., Blinov, I.A., Palenova, E.E. (2022) Rare-earth elements and Th minerals in the metasandstones of the Udokan Basin (Russia). *Geology of Ore Deposits*, **64**(7), 125–140.

Buslaev F.P., Marx V.A., Prakhova E.V. (1988) [Mauk deposit] In: *Mednokolchedannye mestorozhdeniya Urala: Geologicheskoe stroenie [Massive sulfide deposits of the Urals: Geological structure]*. Sverdlovsk, UNTs AN USSR, 164–171. (in Russian)

Eliseev N.A. (1959) [Metamorphism]. Moscow, MGU, 415 p. (in Russian)

Flynn D. (1967) [Deformations under metamorphism]. In: *Priroda metamorfizma [The Nature of Metamorphism]*. Moscow, Mir, 49–78. (in Russian)

Gieré R., Sorensen S.S. (2004) Allanite and other REE-rich epidote-group minerals. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, **56**, 431–493.

Gramenitsky E.N. (2012) [Petrology of metasomatic rocks]. Moscow, INFRA-M, 221 p. (in Russian)

Kirmasov A.B. (2011) [Basics of structural analysis]. Moscow, Nauchny mir, 368 p. (in Russian)

Korovko A.V., Dvoeglazov D.A., Kuzovkov G.N. et al. (2015) [State Geological Map of the Russian Federation. Scale 1 : 200000. Second edition. Central Urals Series. Sheet O-41-XXXII. Explanatory note]. Moscow, VSEGEI, 274 p. (in Russian)

Marakushev A.A., Bobrov A.V. (2005) [Metamorphic petrology]. Moscow, Nauka, 256 p. (in Russian)

Marx V.A. (1969) [Metamorphism of albite-epidote-amphibolite facies of rocks of the greenstone zone in the Verkhny Ufaley district in the Central Urals]. In: *Metamorfizm gornykh porod glavnoy vulkanogennoy zony Urala [Metamorphism of Rocks of the Main Volcanic Zone of the Urals]*. Moscow, Nauka, 120–207. (in Russian)

Melekstseva I.Yu. (2007) [Heterogeneous Co-bearing massive sulfide deposits in ultramafic rocks of paleoisland-arc structures]. Moscow, Nauka, 245 p. (in Russian)

Nicolas A. (1992) [Basics of rock deformations]. Moscow, Mir, 167 p. (in Russian)

Novoselov K., Belogub E., Shilovskikh V., Blinov I., Filippova K. (2023) Origin of ironstones of the

Udokan Cu deposit (Siberia, Russia): A key study using SEM and LA-ICP-MS. *Journal of Geochemical Exploration*, **249**, 107–221.

Palenova E.E., Rozhkova E.A., Belogub E.V., Rassomakhin M.A. (2022) [REE minerals in black shales of the Paleoproterozoic Mikhailovka Formation (Baikal-Patom Highland, Siberia)]. *Mineralogiya [Mineralogy]*, **8**(3), 47–66. (in Russian)

Safina N.P., Maslennikov V.V., Maslennikova S.P., Glushkov A.N. (2010) [Mineralogical and geochemical features of sulfide ores of the Zapadnoye ore occurrence, Subpolar Urals]. *Materialy of XIII nauchno-prakticheskoy konferentsii "Puti realizatsii neftegazovogo i rudnogo potentsiala KHAMO-Yugry"* ["Materials of the XIII Scientific-Practical Conference Ways to Implement the Petroleum and Ore Potential of KhMAO-Ugra"], Khanty-Mansiysk, 492–501. (in Russian)

Safina N.P., Maslennikov V.V., Maslennikova S.P., Kotlyarov V.A., Danyushevsky L.V., Large R.R., Blinov I.A. (2015) Banded sulfide-magnetite ores of Mauk copper massive sulfide deposit, Central Urals: composition and genesis. *Geology of Ore Deposits*, **57**, 191–212.

Safina N.P., Kabanova L.Ya., Kuznetsov D.A., Blinov I.A. (2015) [Metamorphosed sulfide ores of the Luchistoye Cu occurrence, South Urals]. *Mineralogiya [Mineralogy]*, (4), 79–90. (in Russian)

Serdyuchenko D.P., Lutz B.G., Mineev D.A., Kochetkov O.S., Pavlov V.A. (1967) [Rare elements in rocks of various metamorphic facies]. Moscow, Nauka, 199 p. (in Russian)

Shepel E.V., Ayupova N.R., Rassomakhin M.A., Khvorov P.V. (2021) [Thorium, uranium and rare-earth mineralization of the Ugakhan gold deposit, Bodaibo ore region]. *Mineralogiya [Mineralogy]*, **7**(3), 78–93. (in Russian)

Soroka E.I., Pritchkin M.E., Leonova L.V., Bulatov V.A. (2022) Rare-earth fluorocarbonates in rocks of the Saf'yanovka Cu–Zn massive sulfide deposit, Middle Urals. *Doklady Earth Sciences*, **507**, S262–S268.

Vedernikov V.V., Dvoeglazov D.A. (1997) [Unpublished report on advanced geophysical and geochemical works and additional geological exploration on a scale of 1 : 50 000 with a general search for gold and copper within the Sosnovskaya area (topographic sheets O-41-123-A, B, C, D and O-41-135-A) for 1987–1995)]. Verkhnyaya Pyshma, 1474 p. (in Russian)

Vernon R.H. (1980) [Metamorphic processes]. Moscow, Nedra, 226 p. (in Russian)

Yarosh P.Ya. (1973) [Diagenesis and metamorphism of sulfide ores in the Urals]. Moscow, Nauka, 240 p. (in Russian)

УДК 553.3

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

**ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ВМЕЩАЮЩИХ ПОРОД
МЕСТОРОЖДЕНИЯ ВОЛЬФРАМА ПОРОХОВСКОЕ (ЮЖНЫЙ УРАЛ)
И ИХ РОЛЬ В КОНЦЕНТРИРОВАНИИ РУДНОГО ВЕЩЕСТВА****К.П. Мальцева¹, Е.В. Белогуб², К.А. Новоселов², Д.А. Рогов², Р.Р. Ирмаков³**¹ Санкт-Петербургский горный университет, 21-я линия Васильевского острова 2, г. Санкт-Петербург, 199106 Россия; kseniyam2018@yandex.ru² Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН, Институт минералогии, г. Миасс, Челябинская обл., 456317 Россия³ ООО «Уральская геологоразведочная экспедиция», ул. Вайнера стр. 55а, г. Екатеринбург, 620014 Россия

Статья поступила в редакцию 21.08.23 г., принята к печати 02.11.2023 г.

**GEOCHEMICAL FEATURES OF HOST ROCKS OF THE POROKHOVSKOE
TUNGSTEN DEPOSIT (SOUTH URALS) AND THEIR ROLE IN CONCENTRATION
OF ORE MATTER****K.P. Maltseva¹, E.V. Belogub², K.A. Novoselov², D.A. Rogov², R.R. Irmakov³**¹ St. Petersburg Mining University, 21 liniya Vasil'evskogo ostrova 2, St. Petersburg, 199106 Russia; kseniyam2018@yandex.ru² South-Ural Federal Research Center of Mineralogy and Geoecology UB RAS, Institute of Mineralogy, Miass, Chelyabinsk region, 456317 Russia³ Urals Geological Exploration Expedition LLC, ul. Vaynera 55a, Yekaterinburg, 620014 Russia

Received 21.08.2023, accepted 02.11.2023

Аннотация. Статья содержит результаты статистической обработки геохимических данных для пород месторождения вольфрама Пороховское (Южный Урал), полученных при планомерных геологоразведочных работах. Статистические выборки формировались для различных типов вмещающих пород: андезитов и их туфов, сланцев, метасоматитов (включая серицит-кварцевые, эпидот и хлорит-содержащие) и скарнов. Установлено, что для всех пород Пороховского месторождения характерны повышенные содержания W, Mo и, в меньшей степени, Be, Cu, Li и Zn. Во всех типах пород присутствуют устойчивые группы коррелирующих между собой элементов, как связанные с процессом грейзенизации, так и группы элементов, унаследованные от протолита. Зональность в распределении элементов по отношению к Юго-Коневскому массиву лейкогранитов, считающимся рудогенерирующим для месторождения, отсутствует. Установлено отсутствие корреляции между W и Mo во всех типах вмещающих пород. Предложен комплекс статистических методов для выделения перспективных площадей при неявно выраженной W-Mo минерализации в породах.

Ключевые слова: вольфрам, метасоматиты, грейзенизация, статистический анализ, месторождение Пороховское, Южный Урал.

Abstract. The article contains the results of statistical processing of geochemical data for rocks of the Porokhovskoe tungsten deposit (South Urals) obtained during systematic geological exploration. Statistical samplings were formed for various types of host rocks: andesites and their tuffs, shales, metasomatites (including sericite-quartz, epidote and chlorite-bearing) and skarns. It is established that all rocks of the Porokhovskoe deposit are characterized by increased contents of W and Mo and, to a lesser extent, Be, Cu, Li, and Zn and by stable groups of correlated elements, both associated with greisenization process and those inherited from the

protolith. No zoning is revealed in the distribution of elements in relation to the Yugo-Konevsky leucogranitic pluton, which is considered the ore-generating for the deposit. No correlation between W and Mo was identified in all types of host rocks. A number of statistical methods is proposed for the identification of promising areas with unclear W-Mo mineralization in rocks.

Keywords: tungsten, metasomatites, greisenization, statistical analysis, Porokhovskoe deposit, South Urals.

Введение

Месторождения вольфрама на Южном Урале известны с конца XVIII века, но их систематическая разведка и разработка началась только в XX веке. Месторождение Пороховское, расположенное в Каслинском районе Челябинской области, разрабатывалось подземным способом с начала 40-х гг. Юго-Коневским рудником (Управление цветной металлургии и химической промышленности, Главвольфрамредмет), однако в 1957 г. в связи с аварией на ПО «Маяк» добыча была прекращена и месторождение было законсервировано (Золоев и др., 2004). Геохимическое изучение месторождения проводилось в 1950-е годы, однако полученные данные отличаются методикой определений и количеством элементов, что осложняет комплексную интерпретацию геохимической информации и ее использование для поиска и оценки сходных проявлений вольфрама.

В 2021–2022 гг. на участке месторождения Пороховское АО «Уральская геологоразведочная экспедиция» (АО УГЭ) (г. Екатеринбург) были проведены поисково-оценочные работы, в ходе которых получены систематические геохимические данные. Целью данной работы является статистическая обработка результатов геохимического анализа проб вмещающих пород, полученных в ходе ГРП для выявления особенностей распределения элементов в объеме месторождения.

Геологическое строение Пороховского месторождения

Пороховское вольфрамовое месторождение принадлежит к Коневско-Карасьевскому рудному узлу, который входит в Боевско-Биктимировскую редкометалльную зону. Строение месторождения определяется Кординским надвигом западного падения и локальными субмеридиональными нарушениями сбросово-сдвигового характера. Вмещающие породы представлены измененными плагиоклазовыми и пироксен-плагиоклазовыми андезитами порфиритами и их туфами межеской толщи (S_{1m}). Андезиты преобразованы процессами регионального метаморфизма в мелкозернистые серицит-актинолит-эпидот-хлоритовые сланцы, часто с сохранением первичных порфировых структур. В северной части месторождения скважинами вскрыты мелкозернистые мрамора, на контакте которых с вмещающими породами развиты эпидот-пироксеновые и эпидот-хлоритовые скарны и эпидозиты. Глинистая кора выветривания развивается на глубину 2–4 м, иногда до 10 м (Рогов и др., 2023).

На месторождении широко развиты хлорит-серицит-кварцевые метасоматиты грейзеновой формации, формирование которых связано со становлением массива постколлизиионных лейкократовых гранитов Юго-Коневского комплекса, расположенного на 5 км северо-западнее (Золоев и др., 2004). В пределах массива различаются биотитовые порфировидные мелкозернистые адалиты первой фазы со средним содержанием SiO_2 69.5 мас. % и средне-крупнозернистые лейкократовые граниты второй фазы с содержанием SiO_2 73.6–75.5 мас. % В обрамлении массива распространены

Для цитирования: Мальцева К.П., Белогуб Е.В., Новоселов К.А., Рогов Д.А., Ирмаков Р.Р. Геохимические особенности вмещающих пород месторождения вольфрама Пороховское (Южный Урал) и их роль в концентрировании рудного вещества. Минералогия, 9(4), 37–49. DOI: 10.35597/2313-545X-2023-9-4-3

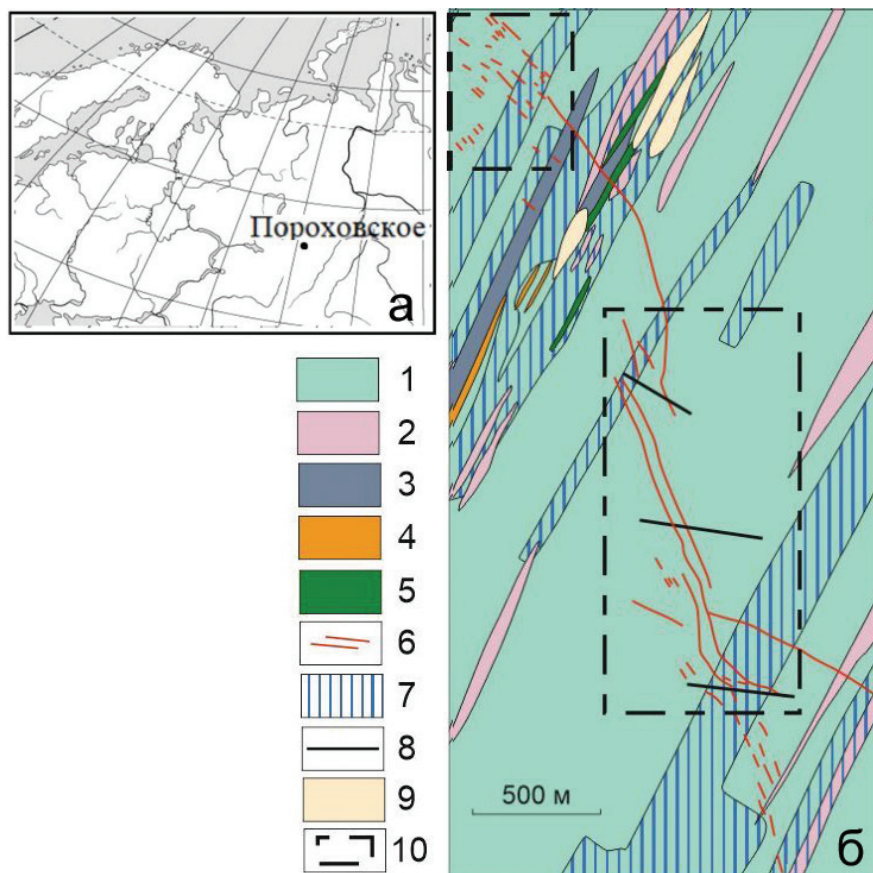
For citation: Maltseva K.P., Belogub E.V., Novoselov K.A., Rogov D.A., Irmakov R.R. Geochemical features of host rocks of the Porokhovskoe tungsten deposit (South Urals) and their role in concentration of ore matter. Mineralogy, 9(4), 37–49. DOI: 10.35597/2313-545X-2023-9-4-3.

Рис. 1. Географическая позиция месторождения Пороховское (а) и схема геологического строения месторождения (Чистяков, 1964ф, с дополнением АО УГЭ) (б).

1 – туфы порфиритов; 2 – пироксен-плагиоклазовые порфириты; 3 – мраморы; 4 – эпидозиты и эпидот-хлоритовые, эпидот-актинолитовые породы; 5 – скарны; 6 – карстовые полости; 7 – вольфрамоносные кварцевые и кварц-мусковитовые жилы; 8 – зоны эпидотизации; 9 – тектонические нарушения; 10 – границы участков.

Fig. 1. Geographical position of the Porokhovskoe deposit (a) and scheme of geological structure of the deposit (Chistyakov, 1964, modified by UGE Company) (b).

1 – tuff of porphyrites; 2 – pyroxene-plagioclase porphyrite; 3 – marble; 4 – epidosite, epidote-chlorite, epidote-actinolite rocks; 5 – skarn; 6 – karst cavities; 7 – W-bearing quartz and quartz-muscovite veins; 8 – epidotization zones; 9 – faults; 10 – boundaries of areas.



продукты ороговикования – амфиболиты и биотит-амфиболовые сланцы. С гранитами связывают скарны и грейзены, продуктивные на вольфрамовое и вольфрам-бериллиевое оруденение (Коровко и др., 2015).

Пороховское месторождение относится к вольфрам-кварцево-жильной грейзеновой рудной формации, и в его пределах выделяются Центральный и Северный участки (рис. 1). Главный промышленный тип оруденения – жилы, которые образуют две системы: северо-западную (аз. простирания 310–330°) и субширотную (аз. простирания 280–290°). Мощность жил варьирует от первых сантиметров до 0.5 м. Жилы имеют кварц-мусковитовый состав с второстепенными карбонатами (преимущественно, доломитом и реже кальцитом), флюоритом, реже альбитом. Рудная минерализация представлена вольфрамитом (рис. 2а), шеелитом, пиритом (рис. 2б), халькопиритом и более редкими молибденитом и халькогенидами Bi. Жилы иногда окружены каймами осветления и серицитизации. Скарновые руды развиты локально и связаны с мраморами. Рудная минерализация в скарнах пред-

ставлена шеелитом, сульфидами (пиритом, менее распространенными молибденитом, сфалеритом, халькопиритом, галенитом) (рис. 2в), и редко – бериллом (Рогов и др., 2023).

Методика исследований

В работе использованы данные химического состава 2050 керновых проб месторождения Пороховское, полученные методом ИСП-МС в лаборатории АО «СЖС Восток Лимитед» (г. Чита). Анализ проведен для петрогенных (K, Ca, Mg, Fe, Ti, Al, Si, P) и редких (Be, Mo, W, Sr, Li, Ba, Mn, Cr, Cu, Ni, Co, Zn, V, Cd, Pb, Sb, Sc, Sn, As, La, Y) элементов. Содержания Cd, Pb, Sb, Sn и As в пробах оказались ниже предела обнаружения и в статье не рассматриваются. Для определения геохимической специализации оценен характер распределения и рассчитаны кларки концентрации химических элементов (табл. 1), кларковые содержания в земной коре взяты из (Волочкович и др., 1999). Распределение основных элементов в объеме месторождения визуализировано при помощи программы RockWorks.

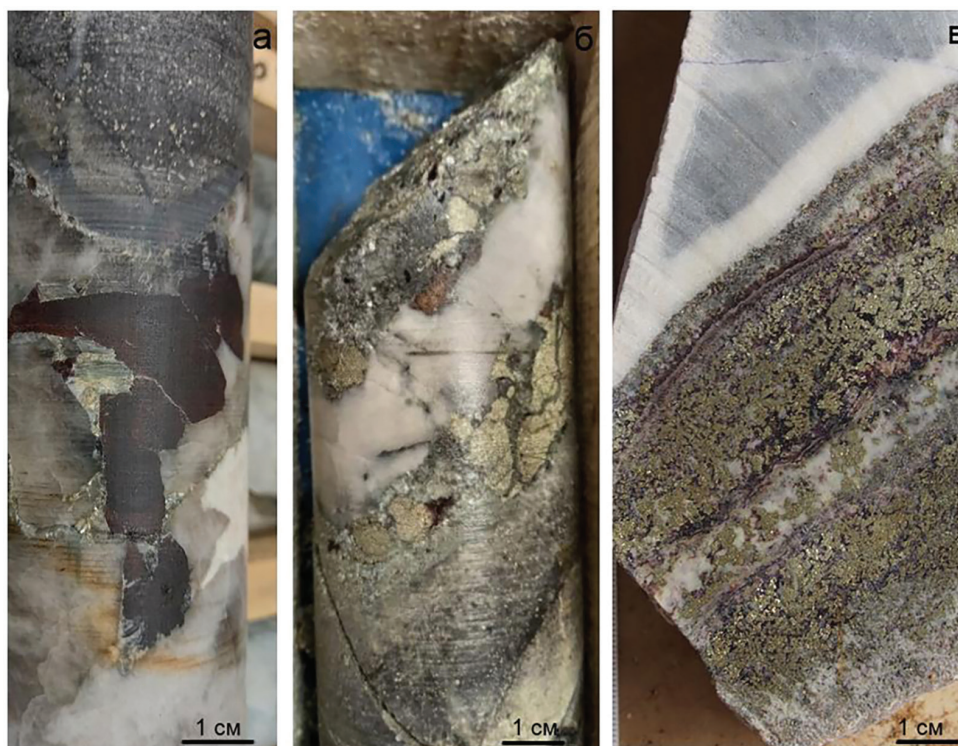


Рис. 2. Основные типы рудных жил: а – крупнокристаллический гюбнерит в мусковит-кварцевой жиле (обр. 2041А/130.1); б – обогащенный сульфидами карбонат-флюорит-кварцевый прожилок (обр. 2051/49.6); в – флюорит-пиритовая жила в мраморе (обр. 2013/129.6).

Fig. 2. Main types of ore veins: а – coarse-crystalline hübnerite in muscovite-quartz vein (sample 2041A/130.1); б – sulfide-enriched carbonate-fluorite-quartz vein (sample 2051/49.6); в – fluorite-pyrite vein in marble (sample 2013/129.6).

Таблица 1

Средний химический состав вмещающих пород месторождения Пороховское

Table 1

Average chemical composition of host rocks of the Porokhovskoe deposit

	Al	Fe	Ti	K	Ca	Li	Sr	Be	W	Mo
	мас. %				г/т					
Андезиты и их туфы (n = 1600)	8.32	5.67	0.40	3.07	4.70	242.18	268.65	34.02	618.64	23.97
Сланцы (n = 83)	7.53	4.53	0.30	2.96	3.10	238.67	171.20	27.62	480.36	11.27
Метасоматиты (n = 155)	8.51	5.78	0.37	3.66	4.91	312.19	221.42	43.87	993.68	40.61
Скарны (n = 98)	4.38	3.34	0.22	1.18	21.45	139.55	311.96	54.98	605.18	1091.16

	Ba	Mn	Cr	Ti	V	Zn	Ni	Co	La	Y
	г/т									
Андезиты и их туфы (n = 1600)	367.40	1665.13	176.77	4000.00	201.12	324.69	40.33	30.31	13.61	18.83
Сланцы (n = 83)	384.10	1550.00	224.70	3000.00	99.16	211.20	38.07	18.43	17.11	27.70
Метасоматиты (n = 155)	341.61	1808.00	162.84	3700.00	194.06	245.48	28.32	31.77	12.71	16.43
Скарны (n = 98)	416.25	1674.94	288.39	3400.00	110.98	364.11	96.96	31.25	14.82	13.73

Примечание. Здесь и в табл. 2, n – количество проб.

Note. Here and in Table 2, n – sample number.

Корреляционный анализ проведен для гомогенных выборок по отдельным типам вмещающих пород, включая андезиты и их туфы, сланцы, метасоматиты, скарны. Типы вмещающих пород выделены на основе описания АО УГЭ. Уровень значимости корреляционных связей принят 95 %. Статистический анализ выполнен в программе STATISTICA. Корреляционные матрицы приведены в электронном приложении.

Для факторного анализа уровень значимости принят 5 %, аномальные значения, превышавшие три стандартных отклонения, заменены на предельно допустимые значения. В результате проверки закона распределения установлено, что только переменные выборок «сланцы» (83 пробы) и «метасоматиты» (155 проб) отвечают нормальному или логнормальному распределению. В выборке «сланцы» нормальное распределение характеризует содержания K, Al, Ti, Si, Sr, Be, Li, Ba и Y и логнормальное – Mg, Ca, Fe, P, Cu, Sc, V, Mn, Zn, Cr и W. В выборке «метасоматиты» нормальному отвечают распределения содержаний K, Al, Ti, Fe, Ca, Mg, Si, Sc, Ba, V и Sr и логнормальному – Be, W, Cr, Mn, Zn, Cu, Li и Y. Для перечисленных элементов проведен факторный анализ (Белонин и др., 1982). Для сланцев выделены два значимых фактора, которые в совокупности описывают 60 % изменчивости их химического состава: вклад фактора 1 – 43 %, фактора 2 – 17 %. Для метасоматитов выделены три значимых фактора, которые в совокупности описывают 56 % изменчивости. Вклад фактора 1 – 28 %, фактора 2 – 18 %, фактора 3 – 11 %.

Результаты работ

Геохимическая специализация пород. Средний химический состав вмещающих пород месторождения Пороховское приведен в табл. 1, вариации содержаний химических элементов на рис. 3.

Андезиты и их туфы, составляющие большую часть площади Пороховского месторождения, имеют геохимическую специализацию на W, в меньшей степени – Mo, Be, Li, Zn и Cu. В повышенных концентрациях присутствуют V, Mn, Cr, Co. Содержания Ni, La, Y, Ba и Ti – ниже кларковых (рис. 4). Распределение петрогенных элементов равномерное, за исключением Ca и Mg. Распределение редких элементов неравномерное, а Mo, W, Ni, Co и Zn – крайне неравномерное (табл. 2).

Геохимическая специализация сланцев сходна со специализацией андезитов и их туфов: W, Be, Mo, Li и Zn. Однако в сланцах повышены содержания Cr, а содержания Cu, Co и V сравнительно ниже и отвечают кларковым. Ниже кларковых содержания Ni, Ti, La, Y, Ba и Sr (рис. 4). Распределение петрогенных элементов равномерное, за исключением Ca и Mg. Распределение редких элементов неравномерное; W и Zn – крайне неравномерное. Распределение редких элементов в сланцах, в целом, более равномерное, чем в андезитах (табл. 2).

В метасоматитах наблюдаются самые высокие концентрации W и, в меньшей степени, Mo и Li. Выше кларковых концентрации Zn, Cu, Mn и Co, ниже кларковых – Ni, Ti, La, Y, Ba и Sr (рис. 4). Распределение Ti, V и Y равномерное. Остальные редкие элементы распределены неравномерно, а W, Cu и Zn – крайне неравномерно (табл. 2).

Для скарнов Пороховского месторождения характерны высокие содержания Mo и W. Также в повышенных концентрациях отмечены Be, Cu, Zn, Li и Cr. Содержания V, Ti, Ba, Sr, La и Y значительно ниже кларковых (рис. 4). В скарнах все элементы распределены неравномерно, а Mo, Cu и W – крайне неравномерно, при этом Mo имеет самый высокий коэффициент вариации равный 409 % (табл. 2).

Распределение W, Mo, Be и Cu в объеме месторождения коррелирует с типом вмещающих пород, при этом конфигурация зон повышенных концентраций согласна с простиранием пород (рис. 1, 5, 6). Наиболее высокие содержания W и Be наблюдаются в андезитах и туфах, наиболее подверженных процессам грейзенизации с образованием рудных жил. Высокие содержания Mo и Cu характерны для участков скарнирования мраморов. Отчетливая зональность распределения элементов по отношению к Юго-Коневскому гранитному массиву не обнаружена.

Корреляционный анализ. В результате корреляционного анализа для андезитов и туфов месторождения сильные (коэффициент корреляции $r > 0{,}6$) положительные связи выявлены в следующих группах химических элементов: W-Mn, Li-K, Co-V-Ni, Mg-Fe-Ca, P-Ti. Сильные отрицательные связи наблюдаются между Si и группой Fe-Ca-Mg-V, а также Mg и Y. Обособливаются группы Li-K-Be и Cu-Zn, которые имеют слабые или незначимые связи с другими элементами. Вольфрам и Mn имеют положительную связь с Ca. Молибден и Be не имеют значимых связей с другими элементами (электронное приложение 1). Выделенные группы

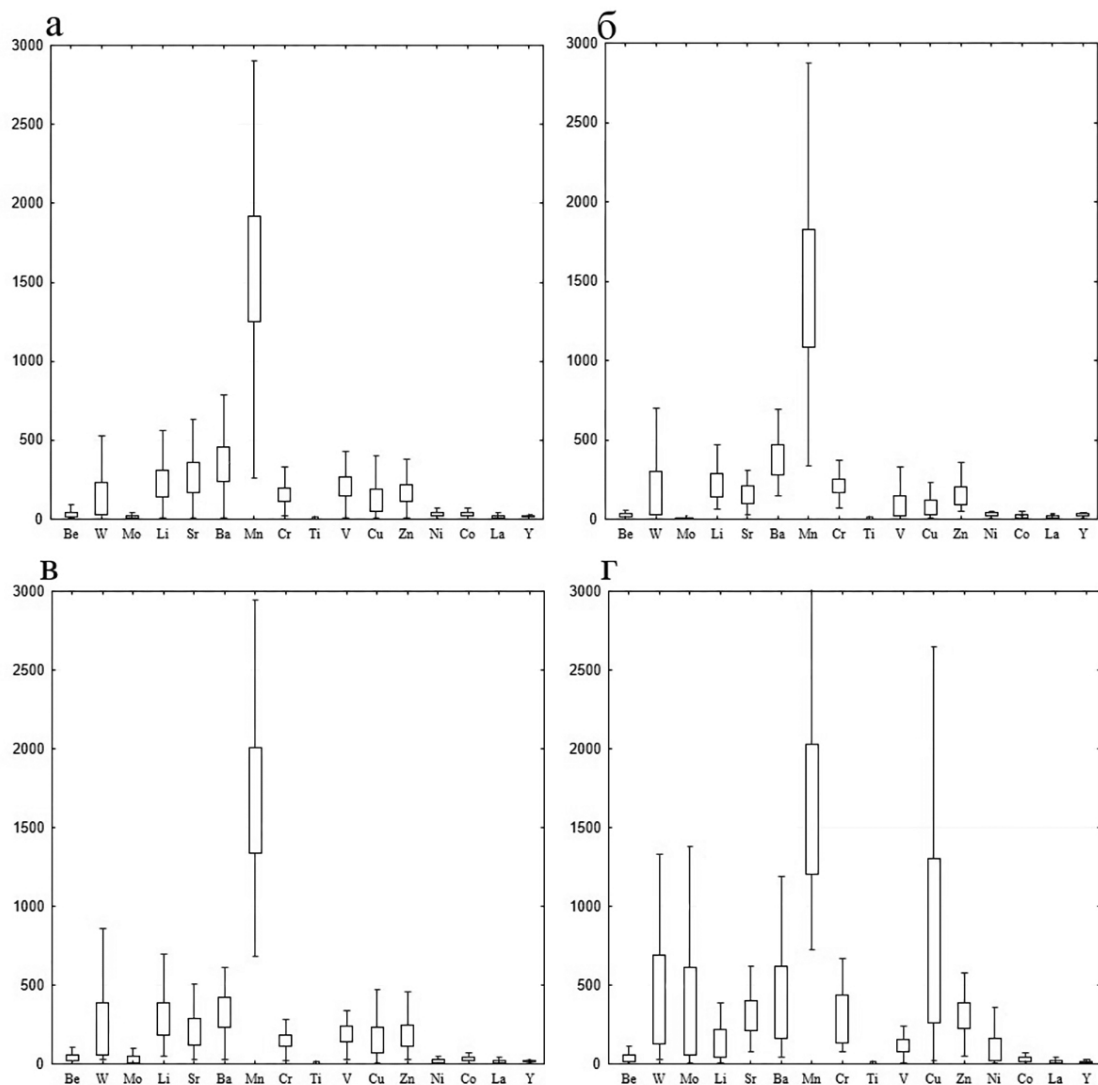


Рис. 3. Вариации содержаний химических элементов во вмещающих породах месторождения Пороховское: а – андезитов и их туфов; б – сланцев; в – метасоматитов; г – скарнов.

Границами боксов служат первый и третий квартили, «усы» показывают полный размах содержаний.

Fig. 3. Variations in contents of chemical elements in host rocks of the Porokhovskoe deposit: а – andesite and andesitic tuff; б – shale; в – metasomatite; г – skarns.

The boundaries of boxes are the first and third quartiles and the whiskers show a range of contents.

и предположительные минералы и минеральные ассоциации, их обуславливающие, приведены на рис. 7а.

В сланцах выявляется сильная положительная связь в группах Mg-Co-Fe-Ti-V-Ca, при этом Fe и Ti связаны с P, Mg – с Li-K, Zn, Cr-Ni, Si-Y-La. Сильные отрицательные связи наблюдаются между группами Si-Y-La и Mg-Co-Fe-Ti-V-Ca-Li-Co. Обособлен Zn, который не имеет значимых связей с другими элементами. Вольфрам и Mn имеют связь с группой Li-K-Be и Mg-Co-Fe-Ti-V-Ca (рис. 7б).

В метасоматитах сильные положительные связи наблюдаются в группах Li-K, Mn-W-Zn, Fe-Co-Cu, V-Mg. Сильные отрицательные связи наблюдаются между Si и V, K и Sr. Молибден имеет слабые или незначимые связи с другими элементами. Группа Mn-W-Zn положительно связана с Li-K и Fe-Co-Cu (рис. 7в).

В скарнах наблюдается сильный антагонизм между Ca и группой Al-Si-Fe-K-Li-Ba-V-Y. Вольфрам имеет сильную положительную связь с Cu и более слабую – с группой Fe-Co-Zn. Бериллий положительно связан с группой Mn-Sr-P и не имеет,

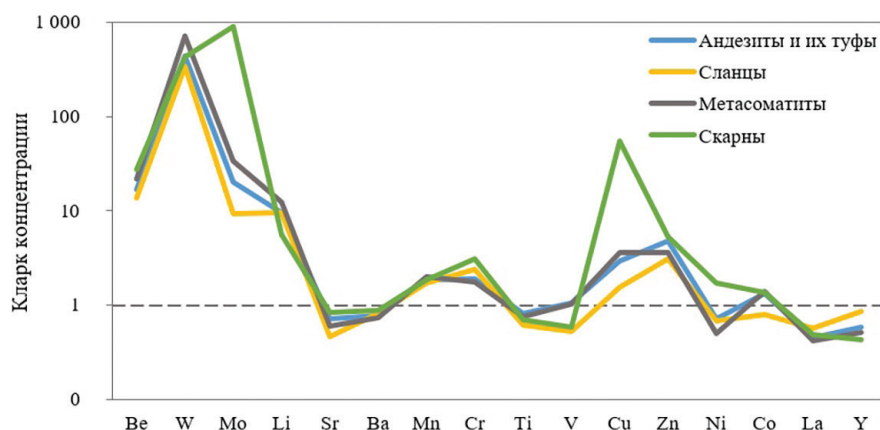


Рис. 4. Спайдер-диаграмма кларков концентрации химических элементов во вмещающих породах месторождения Пороховское.

Fig. 4. Spider-diagram of global mean contents of chemical elements in host rocks of the Porokhovskoe deposit.

Таблица 2

Распределение химических элементов в породах месторождения Пороховское

Table 2

Distribution of chemical elements in rocks of the Porokhovskoe deposit

Тип пород и количество анализов	Характер распределения по (Крейтер, 1969)			
	Равномерный (20–40)	Неравномерный (40–100)	Весьма неравномерный (100–150)	Крайне неравномерный (>150)
Андезиты и их туфы (n = 1600)	Ti (33)	V (78), La (71), Cr (65), Li (59), Mn (50), Ba (49), Y (43)	Cu (144)	Ni (643), W (430), Zn (331), Co (323), Mo (175)
Сланцы (n = 83)	Ti (36), Y (28)	Co (75), Li (61), Cr (58), Mn (48), Ba (45), La (41)	Ni (114), V (104), Cu (101)	W (312), Zn (155)
Метасоматиты (n = 155)	V (39), Y (35), Ti (31)	Co (92), La (74), Cr (56), Li (53), Mn (47), Ba (48)	Ni (136)	W (332), Zn (183), Cu (150)
Скарны (n = 56)		Ni (95), Li (80), Ba (76), Zn (68), Cr (59), Ti (52), V (49), Y (44), Mn (40)	Be (135), Co (112)	Mo (409), Cu (369), W (170)

Примечание. В скобках указаны коэффициенты вариации.

Note. The variation coefficients are indicated in parentheses.

так же как Mo, значимых связей с другими элементами (рис. 7г).

Факторный анализ позволил выделить несколько факторов, описывающих распределение химических элементов в породах месторождения.

Для сланцев выделено два фактора, значимо описывающих изменчивость распределения элементов ($R = 0.21$) (табл. 3). На фактор 1 наибольшее положительное влияние оказывают Si и Y, отрицательное – Mg, V, Fe, Ca, Ti и P. Незначимо влияют K, Cr, Zn и W. На фактор 2 наибольшее положительное влияние оказывает Sr, отрицательное – W и K.

По фактору 1 наблюдается разделение сланцев на таковые с богатой жильной рудной минерализацией в области отрицательных значений фактора и сланцы, бедные жилами, в области положительных значений фактора. По значениям фактора 2 сланцы явно не разделяются. В области положительных значений фактора 1 находятся сланцы, не содержащие рудных кварцевых жил (рис. 8). По значениям фактора 2 сланцы с потенциально рудными жилами и пустые не отличаются.

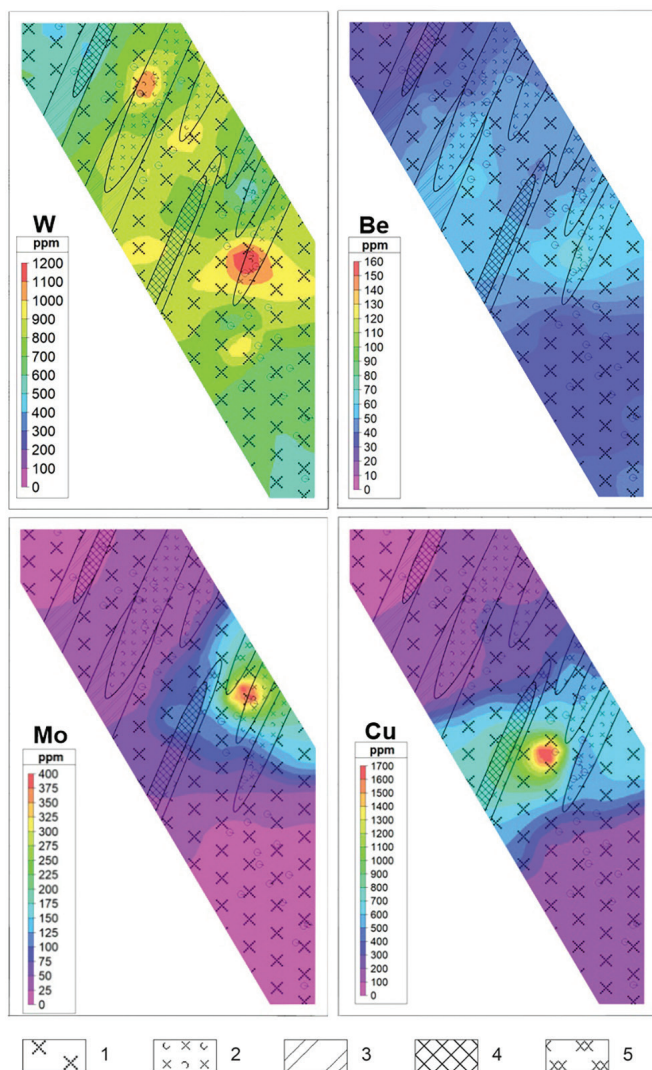


Рис. 5. Схемы распределений средних содержаний W, Be, Mo и Cu (г/т).

Уровень среза +30 м.

1 – андезиты; 2 – туфы андезитов; 3 – сланцы; 4 – метасоматиты; 5 – скарны.

Fig. 5. Distribution of average W, Be, Mo and Cu contents (ppm).

The level of section is +30 m.

1 – andesite; 2 – andesitic tuff; 3 – shale; 4 – metasomatite; 5 – skarn.

Для метасоматитов изменчивость распределения химических элементов описывают три фактора ($R = 0.16$) (табл. 4). На фактор 1 наибольшее положительное влияние оказывают Si и Y, отрицательное – Mg, V и Sc. Незначимо влияют K, Ba, Cr и W. На фактор 2 наибольшее положительное влияние оказывают K и Li, отрицательное – Sr. На фактор 3 наибольшее положительное влияние оказывает

W и Ca, отрицательное – Ba, Al и Ti. На графике значений фактора 1 и фактора 2 фигуративные точки частных проб разделяются по минеральному составу: в область положительных значений фактора 1 попадают серицитовые метасоматиты, а в область отрицательных значений – хлорит-эпидотовые метасоматиты. В положительной области фактора 2 на диаграмме находятся точки метасоматитов с пирит-мусковит-флюорит-кварцевыми прожилками, а в отрицательной – хлорит-эпидотовых пород без мусковита (рис. 9).

Интерпретация результатов

По литературным данным (Золоев и др., 2004) формирование всех молибден-вольфрамовых месторождений Коневско-Карасьевского рудного узла связано со становлением Юго-Коневского гранитного массива, выступающего источником постмагматических гидротермальных растворов. Ранее предполагалось, что минералогические особенности рудных жил определяются удаленностью от материнской интрузии, вмещающими породами и локальными разрывными структурами (Золоев и др., 2004).

Вмещающие породы месторождения Пороховское по химическому составу условно можно разделить на породы, протолит которых отвечал среднему составу – андезиты и их туфы, сланцы, серицитсодержащие метасоматиты, а также известняки и образованные по ним скарны. Исходя из этого, можно ожидать наличие связей между химическими элементами, присущих как исходному протолиту, так и возникающих в процессе его изменения.

Из анализа кларков концентраций и характера распределения элементов во всех типах вмещающих породах можно сделать вывод об их близкой геохимической специализации на W и Mo и, в меньшей степени, на Be, Cu, Li и Zn. Для всех пород характерны содержания Ti, V, Sr, Ba, Ni, La и Y ниже кларковых. Повышенные концентрации W характерны для метасоматитов, а Be и Mo – для скарнов. Такие геохимические черты характерны для месторождений связанных с лейкократовыми гранитами, специализированных на Be-W-Mo (Метасоматизм..., 1998).

Неравномерное и крайне неравномерное распределение основных элементов, представляющих экономический интерес (W, Mo) отражает прожилковый характер оруденения. Наиболее высокий ко-

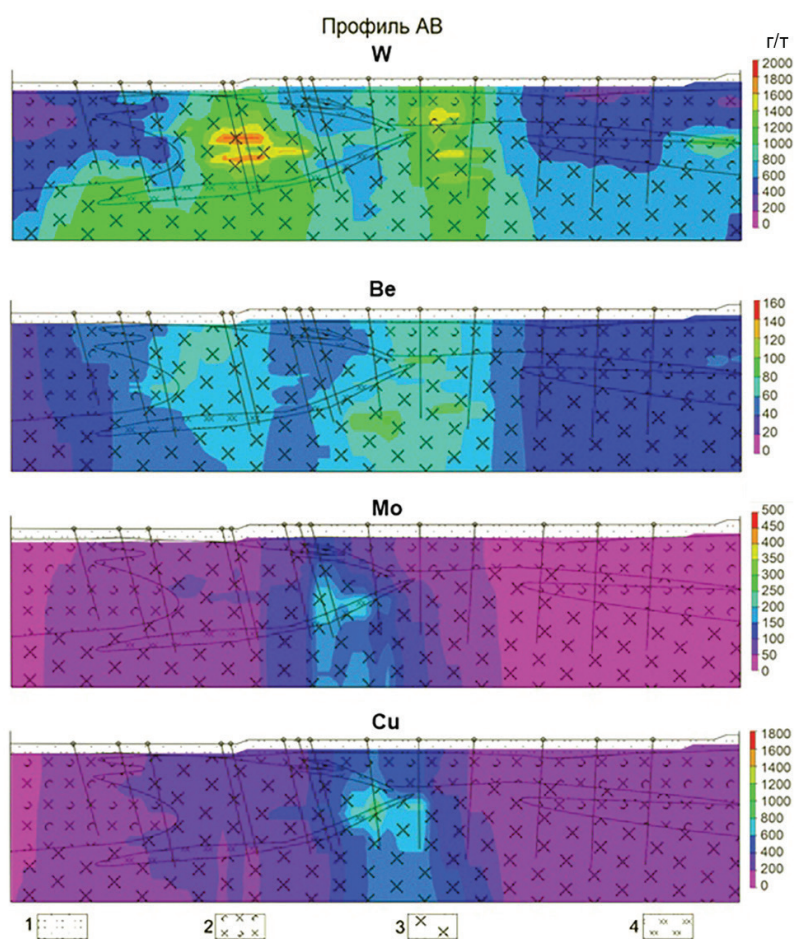


Рис. 6. Распределение содержаний W, Mo, Be и Cu по профилю АВ (г/т).

1 – кора выветривания; 2 – туфы андезитов; 3 – андезиты; 4 – скарны.

Fig. 6. Distribution of W, Mo, Be and Cu contents along the profile AB (ppm).

1 – weathering crust; 2 – andesitic tuff; 3 – andesite; 4 – skarn.

эefficient распределения Mo связан с гнездовым характером выделений молибденита – единственного концентратора Mo на месторождении (Рогов и др., 2023). Отсутствие зональности распределения элементов по отношению к Юго-Коневскому массиву указывает на определяющую роль локальных тектонических структур и типа вмещающих пород как рудоконтролирующих факторов.

Наблюдаемые корреляционные связи во всех типах пород предположительно определяются минералами – основными концентраторами данных химических элементов. Сильная положительная корреляция содержаний W и Mn обязана гюбнериту, W-Ca – шеелиту, Y-La – флюориту. Устойчивая для силикатных пород корреляция Li-K может быть объяснена входением этих элементов в слюды. В эту же группу может также входить Be. В целом, взаимосвязанные группы (W-Mn ± Zn) и (K-Li-Be) характеризуют процесс грейзенизации. Положительная корреляция Si с Y и La в сланцах и скарнах может быть объяснена присутствием в этих породах кварц-флюоритовых жил. Отрицательная корреляционная связь Ca с группой (Al-Si-Fe-K-

Li-Ba-V-Y) в скарнах, предположительно, связана с перераспределением Ca между кальцитом скарнов и флюоритом кварцевых жил. В большинстве типов пород выделяется группа Cu-Zn или Cu-Fe-Co, обусловленная сульфидной минерализацией. Примечательно отсутствие связи Mo как с W, так и с элементами-индикаторами процесса грейзенизации. Аналогичное разделение в пространстве W и Mo ранее было доказано на примере Коклановского вольфрам-молибденового месторождения в Зауралье (Новоселов и др., 2022).

Если предполагать, что остальные наблюдаемые ассоциации химических элементов отражают минеральный состав протолита (пироксен, плагиоклаз, хлорит и т. д.), то перечисленные выше группы элементов указывают на влияние постмагматических гранитных растворов, обогащенных рудными элементами, на все типы пород. Источником растворов может служить Юго-Коневский гранитный массив, внедрение которого, предположительно, сопровождалось формированием трещиноватости боковых пород и их грейзенизацией, скарнированием карбонатных пород.

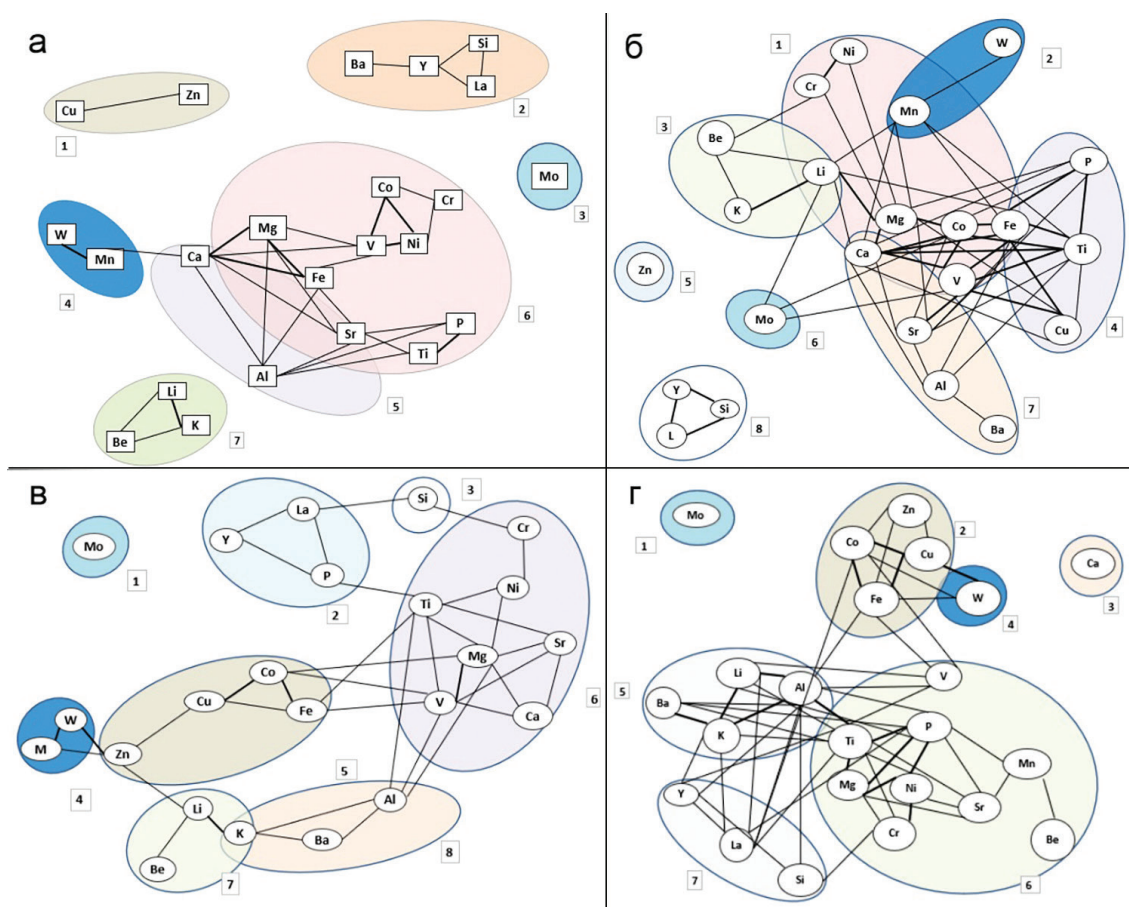


Рис. 7. Схемы корреляционных связей между элементами для разных типов вмещающих пород: а – андезитов и их туфов: 1 – сульфиды, 2 – флюорит + кварц, 3 – молибденит, 4 – вольфрамит, 5 – плагиоклаз, 6 – пироксен (авгит), 7 – мусковит; б – сланцев: 1 – хлорит, 2 – вольфрамит, 3 – мусковит, 4 – пирит, 5 – сфалерит, 6 – молибденит, 7 – плагиоклаз, 8 – флюорит + кварц; в – метасоматитов: 1 – молибденит, 2 – апатит, 3 – кварц, 4 – вольфрамит, 5 – сульфиды, 6 – актинолит, 7 – мусковит, 8 – щелочной полевоы шпат; г – скарнов: 1 – молибденит, 2 – сульфиды, 3 – кальцит, 4 – вольфрамит, 5 – мусковит, 6 – пироксен, 7 – флюорит + кварц.

Представлены связи с коэффициентом корреляции (r) >0.3 , жирным выделены сильные связи с $r >0.6$. Цифрами на схеме обозначены минералы и минеральные ассоциации, предположительно, ответственные за выделенные группы.

Fig. 7. Correlations between elements for different types of host rocks: а – andesite and andesitic tuff: 1 – sulfides, 2 – fluorite + quartz, 3 – molybdenite, 4 – wolframite, 5 – plagioclase, 6 – pyroxene (augite), 7 – muscovite; б – shale: 1 – chlorite, 2 – wolframite, 3 – muscovite, 4 – pyrite, 5 – sphalerite, 6 – molybdenite, 7 – plagioclase, 8 – fluorite + quartz; в – metasomatite: 1 – molybdenite, 2 – apatite, 3 – quartz, 4 – wolframite, 5 – sulfides, 6 – actinolite, 7 – muscovite, 8 – alkali feldspar; г – skarn: 1 – molybdenite, 2 – sulfides, 3 – calcite, 4 – wolframite, 5 – muscovite, 6 – pyroxene, 7 – fluorite + quartz.

The figure shows the correlations $r >0.3$ and strong correlations with $r >0.6$ are highlighted in bold. The numbers indicate minerals and mineral assemblages probably responsible for the distinguished groups.

Факторный анализ, выполненный для сланцев и серицит-содержащих метасоматитов, позволил более четко выделить процессы, влияющие на химический состав пород. Фактор 1, описывающий изменчивость химического состава сланцев и метасоматитов, в наибольшей степени определяется поведением Si и Y, т. е. элементов, соответствующих минералам пикового этапа грейзенизации – кварцу и флюориту. Отрицательное влияние на этот фактор оказывают элементы, которые могут быть свя-

заны с протолитом. Для серицитсодержащих метасоматитов влияние грейзенизации также отражено в факторе 2, который определяется поведением K, Li, Be и Zn. Выделенные факторы можно предположительно интерпретировать как отражающие деятельность гидротермальных растворов на различных этапах их эволюции в соответствии со схемой эволюции кислотности и температуры постмагматических растворов во времени (Метасоматизм..., 1998). В рамках этой схемы фактор 1 отражает

Таблица 3

Факторные нагрузки элементов для сланцев месторождения Пороховское

Table 3

Factor loads of elements for shales of the Porokhovskoe deposit

Фактор	Положительно			Отрицательно		
	Сильно (>0.7)	Средне (0.4–0.7)	Слабо (0.21–0.4)	Сильно (>0.7)	Средне (0.4–0.7)	Слабо (0.21–0.4)
1	Si (0.95)	Y (0.68)		Mg (–0.96) V (–0.93) Fe (–0.91) Ca (–0.89) Ti (–0.80) P (–0.72)	Mn (–0.63) Li (–0.62) Sr (–0.60) Al (–0.57) Cu (–0.45)	Be (–0.38) Ba (–0.25)
2		Sr (0.59)	Al (0.38) Ti (0.23)	W (–0.72) K (–0.72)	Be (–0.65) Zn (–0.63) Cr (–0.60) Li (–0.57)	Mn (–0.39)

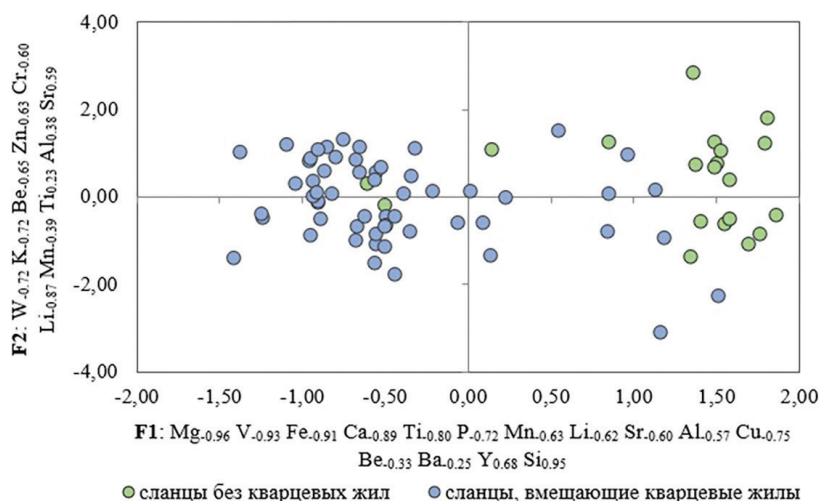


Рис. 8. Факторная диаграмма для сланцев.

Fig. 8. Factor diagram for shale.

завершающий этап процесса грейзенизации, что вещественно выразилось в образовании кварц-флюоритовых жил. Фактор 2, значимо определяющий поведение элементов в метасоматитах, вероятно, связан с начальными этапами грейзенизации, когда мобилизуются наиболее подвижные в кислых растворах щелочные элементы (K, Na, Li). Фактор 3, выявленный в метасоматитах, вероятно связан с завершающими этапами гидротермальной деятельности, проявленными в замещении вольфрамита шеелитом и накоплением в системе Cu, Zn, Mn и Be (Метасоматизм..., 1998).

Выводы

Таким образом, с учетом различного протолита все типы вмещающих пород на месторождении Пороховское (Южный Урал), имеют близкую геохимическую специализацию на W и Mo и, в меньшей степени, на Be, Cu, Li и Zn, которая сформирована при участии эволюционирующих постмагматических растворов, связанных со становлением Юго-Коневского гранитного массива. Деятельность растворов отразилась в присутствующих во всех типах пород устойчивых геохимических ассоциациях, связанных с мусковит-флюорит-кварцевыми жилами (Si-Y-La, K-Li-Al) и сульфидной минерализацией в них (Cu-Zn, Cu-Fe-Co). Вольфрам

Таблица 4

Факторные нагрузки элементов для метасоматитов месторождения Пороховское

Table 4

Factor loads of elements for metasomatites of the Porokhovskoe deposit

	Положительно			Отрицательно		
	Сильно (>0.7)	Средне (0.4–0.7)	Слабо (0.16–0.4)	Сильно (>0.7)	Средне (0.4–0.7)	Слабо (0.16–0.4)
Фактор 1	Si (0.81)	Y (0.35)		V (–0.91) Sc (–0.89) Mg (–0.53)	Ca (–0.62) Fe (–0.60) Al (–0.53) Zn (–0.53) Ti (–0.50) Mn (–0.49)	Sr (–0.34) Be (–0.33) Cu (–0.20) Li (–0.19)
Фактор 2	Li (0.87) K (0.86)	Be (0.57) Ba (0.41) Zn (0.40)	Mn (0.37) W (0.28) Al (0.21)	Sr (–0.81)		Ca (0.31) Y (–0.24) Mg (–0.22) Si (–0.16)
Фактор 3		W (0.62) Ca (0.40)	Cr (0.39) Be (0.37) Mn (0.36) Zn (0.24) Si (0.21) Cu (0.16)		Al (–0.78) Ba (–0.65) Ti (–0.42)	K (–0.28) Y (–0.18)

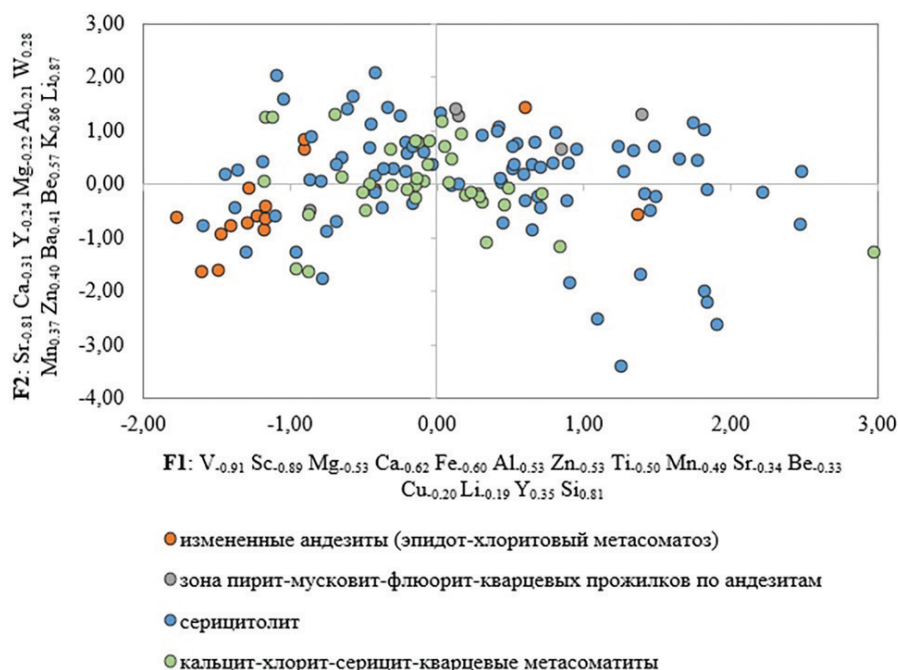


Рис. 9. Диаграмма значений фактора 1 и фактора 2 для метасоматитов.

Fig. 9. Diagram of Factor 1 and Factor 2 values for metasomatite.

характеризуется положительной корреляцией с Mn, обусловленной его преимущественной концентрацией в гюбнерите. Также W связан с геохимической ассоциацией халькофильных элементов, что отражает минеральную ассоциацию вольфрамит и ше-

елита с сульфидами. Молибден не имеет значимых связей с W и другими элементами во вмещающих породах, что объясняется крайне неравномерным характером распределения молибденита с его преимущественной концентрацией в скарнах.

Результаты проведенного анализа с применением комплекса статистических методов предлагается применять для выделения перспективных площадей при неявно выраженной W-Mo минерализации в породах.

Авторы благодарны руководству АО УГЭ за предоставленные материалы. Работа выполнена в рамках государственного задания ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН, тема № 22031600292-6.

Литература

Белонин М.Д., Голубева В.А., Скублов Г.Т. (1982) Факторный анализ в геологии. М., Недра, 269 с.

Волочкович К.Л., Гусев Г.С., Иванов В.В., Морозова И.А. (1999) Геохимическая и металлогеническая специализация структурно-вещественных комплексов. М., ИМГРЭ, 538 с.

Елохин В.А. (2009) Эндогенные молибденосодержащие редкометалльные формации Урала. *Литосфера*, (3), 47–63.

Золоев К.К., Левин В.Я., Мормиль С.И., Шардакова Г.Ю. (2004) Минерогения и месторождения редких металлов, молибдена, вольфрама Урала. Екатеринбург, ИГГ УрО РАН, 336 с.

Коровко А.В., Двоглазов Д.А., Кузовков Г.Н. и др. (2015) Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1 : 200 000. Издание второе. Серия Среднеуральская. Лист О-41-XXXII. Объяснительная записка. М., МФ ВСЕГЕИ, 275 с.

Крейтер В.М. (1969) Поиски и разведка месторождений полезных ископаемых. Издание второе. М., Недра, 384 с.

Метасоматизм и метасоматические породы. (1998) Отв. ред. В.А. Жариков и В.Л. Русинов. М., Научный мир, 489 с.

Новоселов К.А., Белогуб Е.В., Паленова Е.Е., Заботина М.В., Котляров В.А. (2022) Коклановское W-Mo месторождение (Зауралье): минералогическая зональность. *Геология рудных месторождений*, 63(3), 1–24.

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-Конеvском месторождениях (Южный Урал). *Минералогия*, 9(2), 41–59.

Чистяков Н.Е. и др. (1964ф) Отчет Пороховской партии за 1964 год о результатах поисковых работ на редкие металлы. Свердловск.

References

Belonin M.D., Golubeva V.A., Skublov G.T. (1982) [Factor analysis in geology]. Moscow, Nedra, 269 p. (in Russian).

Chistyakov N.E. et al. (1964) [Unpublished report of the Porokhovskaya Party for 1964 on results of searching works for rare metals]. Sverdlovsk. (in Russian)

Elokhin V.A. (2009) [Endogenous molybdenum-containing rare metal formations of the Urals]. *Lithosphere*, (3), 47–63. (in Russian)

Korovko A.V., Dvoeglazov D.A., Kuzovkov G.N. et al. (2015) [State geological map of the Russian Federation. Scale 1 : 200,000. Second edition. The Sredneuralskaya series. Sheet O-41-XXXIII. Explanatory note]. Moscow, MF VSEGEI, 275 p. (in Russian)

Kreyter V.M. (1969) [Searches and exploration of mineral deposits. Second edition]. Moscow, Nedra, 384 p. (in Russian)

[Metasomatism and metasomatic rocks] (1998) Eds. by V.A. Zharikov and V.L. Rusinov. Moscow, Nauchny mir, 489 p. (in Russian)

Novoselov K.A., Belogub E.V., Palenova E.E., Zabolina M.V., Kotlyarov V.A. (2022) The Koklan W-Mo deposit, Transuralia: mineralogical–geochemical zoning. *Geology of Ore Deposits*, 63(3), 221–242.

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. (in Russian)

Volochkovich K.L., Gusev G.S., Ivanov V.V., Morozova I.A. (1999) [Geochemical and metallogenic specialization of structural-compositional complexes]. Moscow, IMGRE, 538 p. (in Russian)

Zoloev K.K., Levin V.Ya., Mormil S.I., Shardakova G.Yu. (2004) [Minerageny and deposits of rare metals, molybdenum, and tungsten of the Urals]. Yekaterinburg, IGG UrO RAS, 336 p. (in Russian)

УДК 553.068.54

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

МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ И ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ШЛИХОВ ИЗ РУЧЬЕВ СЕВЕРО-ЗАПАДНОЙ ОКОНЕЧНОСТИ ОХОТСКОГО ТЕРРЕЙНА (ХАБАРОВСКИЙ КРАЙ)

М.А. Павлова¹, Д.И. Смирнов², Д.А. Гуськов², С.В. Петров², М.А. Рассомахин¹, А.Я. Нефедова²

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

² Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб. 7-9-11, г. Санкт-Петербург, 199034 Россия

Статья поступила в редакцию 20.07.2023 г., принята к печати 09.12.2023 г.

MINERALOGICAL AND GEOCHEMICAL FEATURES OF HEAVY CONCENTRATES FROM CREEKS OF THE NORTHWESTERN END OF THE OKHOTSK TERRANE (Khabarovsk Krai)

M.A. Pavlova¹, D.I. Smirnov², D.A. Guskov², S.V. Petrov², M.A. Rassomakhin¹, Nefyodova A.Y.²

¹ South Urals Federal Research Center of Mineralogy and Geology UB RAS, Institute of Mineralogy, Miass, Chelyabinsk district, 456317 Russia; milana.a.pavlova@yandex.ru

² St. Petersburg State University, Universitetskaya nab. 7-9-11, St. Petersburg, 199034 Russia

Received 20.07.2023, accepted 09.12.2023

Аннотация. В работе приводятся минералогические и геохимические особенности золотоносных шлихов из восьми притоков руч. Анмандыкан 2-й в Хабаровском крае: Западный отвилоч, Восточный отвилоч, Сомнительный, Смежный, Перевальный, Соболь, Встречный и Хворый. Минеральный состав шлихов правых притоков отличается от левых значительно большим процентным содержанием минералов группы граната и сульфидов, а также самородного золота и меньшим содержанием циркона и амфиболов. Гранаты в шлихах различного состава представлены членами альмандинового и гроссуляр-андрадитового рядов. Зерна самородного золота в россыпях желтого цвета, мелкие, преимущественно слабой и средней окатанности, зачастую с минеральными включениями, представленными кварцем, реже полевыми шпатами, пиритом, оксидами и гидроксидами железа, цирконом. По составу самородное золото низкопробное, из примесей присутствует только Ag, отмечаются тонкие, прерывистые, пористые высокопробные каймы. Выявлены две золоторудные россыпные минеральные ассоциации, включающие в себя в первом случае самородное золото, халькопирит, сфалерит и пирит, а во втором случае – самородное золото, шеелит и минералы группы гранатов, преимущественно гроссуляр-андрадитового состава. На основании полученных данных сделан прогноз о существовании двух коренных источников золота, которые связаны с золото-кварц-сульфидной формацией и золоторудными скарнами. Сравнение результатов минералогического и геохимического методов исследования шлихов показало пригодность и экспрессность геохимического метода для интерпретации геологических и металлогенических особенностей исследуемой территории.

Ключевые слова: россыпи золота, самородное золото, минералогический анализ, геохимический метод, коренные источники золота, Охотский район.

Abstract. The work presents the mineralogical and geochemical features of heavy concentrates from eight gold-bearing tributaries of the Anmandykan 2nd Creek in Khabarovsk krai: West otvilok, East otvilok, Somnitelny, Smezhny, Perevalny, Sobol, Vstrechny and Khvory. The mineral composition of heavy concentrates of the right creeks differs from those of the left ones by a significantly higher percentage of minerals of the garnet group, sulfides and native gold and a lower content of zircon and amphiboles. Garnets in heavy concentrates have different compositions and belong to the almandine and grossular-andradite series. Native

gold grains in placers are yellow, small, mostly weak and medium-rounded, often with inclusions of quartz, feldspar, pyrite, iron oxides and hydroxides, and zircon. The native gold grains have low fineness and contain only Ag. The native gold grains are rimmed by thin, intermittent, porous aggregates of high-fineness gold. Two gold placer mineral assemblages are identified, which include native gold, chalcopryrite, sphalerite and pyrite in assemblage 1 and native gold, scheelite and minerals of the garnet group (mainly of the grossular-andradite composition) in assemblage 2. Our data allow the forecast of the presence of two primary gold sources of gold-quartz-sulfide and skarn types. The comparison of results of mineralogical and geochemical studies showed their suitability and expressiveness for the interpretation of geological and metallogenic features of the studied area.

Keywords: gold placers, native gold, mineralogical analysis, geochemical method, primary gold sources, Okhotsk region.

Введение

Бассейн ручья Анмандыкан 2-й располагается в северо-восточной части Охотского района Хабаровского края примерно в 200 км на север от р. п. Охотск. Ручей является притоком второго порядка р. Ульбея, которая протекает приблизительно в 10 км к востоку от водотока. Район исследования расположен в юго-западной части Охотско-Чукотского вулканического пояса. В пределах этой территории известно множество промышленных и непромышленных россыпных месторождений золота, однако их изученность остается на недостаточном уровне. Целью данной работы является определение потенциальных коренных источников золота путем анализа минералогических и геохимических особенностей шлихов из притоков руч. Анмандыкан 2-й.

Материалы и методы

Материалом для исследования послужили 79 малообъемных (5–42 л) шлиховых проб, отобранных из закопшек в аллювиальных и делювиальных отложениях глубиной от 0.1 до 0.9 м (табл. 1). Пробы были предоставлены ООО «ГТП Марекан» и представляли собой концентрат, отмытый до серого шлиха. Количественный минералогический анализ 37 шлиховых проб производился под бинокуляром Leica M 125C (Ресурсный центр Санкт-Петербургского государственного университета

(РЦ СПбГУ) «Рентгенодифракционные методы исследования», г. Санкт-Петербург) с определением процентного объема каждого минерала для 1500 зерен из каждой пробы.

Из проб выделено 60 зерен самородного золота и 58 зерен минералов группы граната. Для определения химического состава зерна были помещены в эпоксидную шайбу и отполированы. Определение химического состава, а также получение изображений в режиме отраженных электронов производились на сканирующем электронном микроскопе Hitachi S-3400N с энергодисперсионной приставкой (аналитик Н.С. Власенко, РЦ СПбГУ «Геомодель», г. Санкт-Петербург) и Vega-3 Tescan (Южно-Уральский федеральный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН, г. Миасс). Формулы гранатов рассчитаны с помощью программы MineralCalc v.1.1 (<https://petroexplorer.ru/ru/mnupre-ru/st-mnu/mincalc-mnu-ru/57-mincalc-review-ru.html>, автор Е.В. Кориневский).

Геохимические данные для шлихов были получены с помощью портативного рентгенофлуоресцентного спектрометра Olympus Innov X Delta (ООО «Меффа Ру»). Для статистической обработки геохимических данных были выбраны химические элементы, содержание которых в большинстве проб превышает аналитический порог определения. Полученные данные были обработаны в программе Statistica 13.3 с помощью корреляционного и факторного анализов. Количество интервалов для

Для цитирования: Павлова М.А., Смирнов Д.И., Гуськов Д.А., Петров С.В., Рассомахин М.А., Нефедова А.Я.. Минералогические и геохимические особенности шлихов из ручьев северо-западной оконечности Охотского террейна (Хабаровский Край). Минералогия, 9(4), 50–66. DOI: 10.35597/2313-545X-2023-9-4-4

For citation: Pavlova M.A., Smirnov D.I., Guskov D.A., Petrov S.V., Rassomakhin M.A., A.Y. Nefyodova Mineralogical and geochemical features of heavy concentrates from creeks of the northwestern end of the Okhotsk terrane (Khabarovsk Krai). Mineralogy, 9(4), 50–66. DOI: 10.35597/2313-545X-2023-9-4-4.

Таблица 1

Материалы по ручьям бассейна руч. Анмандыкан 2-й

Table 1

Materials from tributaries of the Anmandykan 2nd Creek

№	Название водотока	Количество шлиховых проб	Количество шлиховых проб с самородным золотом	Количество проб, измеренных с использованием портативного XRF-анализатора	Количество проб, для которых произведен минералогический анализ
1	Хворый	31	21	31	8
2	Перевальный	6	1	6	5
3	Сомнительный	1	1	1	1
4	Западный отводок	11	2	11	5
5	Встречный	8	0	8	5
6	Соболь	6	0	6	5
7	Смежный	3	0	3	3
8	Восточный отводок	13	2	13	5

гистограммы содержания золота определено по формуле Стерджесса (Солонин, 2014).

В статье приняты следующие сокращения: Alm – альмандин, Amf – амфибол, Adr – андрадит, Au – золото, Chr – халькопирит, Gn – галенит, Grs – грассуляр, Grt – гранат, Hem – гематит, Ilm – ильменит, Mnz – монацит, Mt – магнетит, Prp – пирроп, Py – пирит, Q – кварц, Sh – шеелит, Spl – сфалерит, Sps – спессартин, Zrn – циркон.

Краткая геологическая характеристика района

Район исследования расположен в юго-западной части Охотско-Чукотского вулканоплутонического пояса, где он наложен на Охотский срединный массив (Гринберг, 1976). Непосредственно руч. Анмандыкан 2-й впадает в р. Ульбея и является ее притоком второго порядка. В пределах ручья на поверхность выходят толщи осадочного чехла Охотского срединного массива второго структурного этажа. Наиболее древними являются метаморфизованные осадочные породы (от глинистых сланцев до конгломератов, а также известняки и доломиты) верхнепротерозойского возраста (PR²) (Натапов и Сурмилова, 1999). С несогласием на докембрийских образованиях залегают породы среднего–верхнего девона, представляющие собой терригенные породы различной зернистости от глинистых сланцев до конгломератов с редкими прослоями известняков (D₂₋₃) (Шкиперман и др. 2016). Отложения верхнего девона представлены

андезитами, туфами андезитов, туфопесчаниками, реже конгломератами и известково-глинистыми сланцами (Зуев, 1985ф). Интрузивные образования представлены позднемеловыми породами Ульбейского гранитоидного комплекса Нюдско-куйдусунского габбро-гранодиорит-гранитного латерального ряда, слагающие Правоульбейский массив (K₂) (Казакова и др., 2013). Породы первой фазы представляют собой небольшие субизометричные и дайковые тела тоналитов, гранодиоритов, диоритов и кварцевых монцодиоритов; вторая фаза является преобладающей и представлена сиеногранитами и щелочными полевошпатовыми гранитами; третья фаза представлена дайковыми телами щелочных полевошпатовых и щелочных рибекит-арфведсонитовых гранитов (Матюша, 2009ф).

Левые притоки руч. Анмандыкан 2-й (руч. Встречный, Соболь, Смежный, Восточный отводок) дренируют исключительно меловые породы (рис. 1). Руслу большинства ручьев расположены на магматических породах второй фазы Ульбейского комплекса. Ручей Встречный почти на всем своем протяжении дренирует породы первой фазы в отличие от ручья Смежный, который протекает через эти породы только в нижнем течении (Казакова и др., 2013) (рис. 1). Золоторудная минерализация на левых притоках руч. Анмандыкан 2-й проявлена слабо. Единственным ручьем, на котором обнаружены шлиховые пробы со знаками золота, является Восточный отводок, в котором отмечена точка минерализации плутогенно-гидротермального серебро-полиметаллического типа (Ag, Pb, Zn).

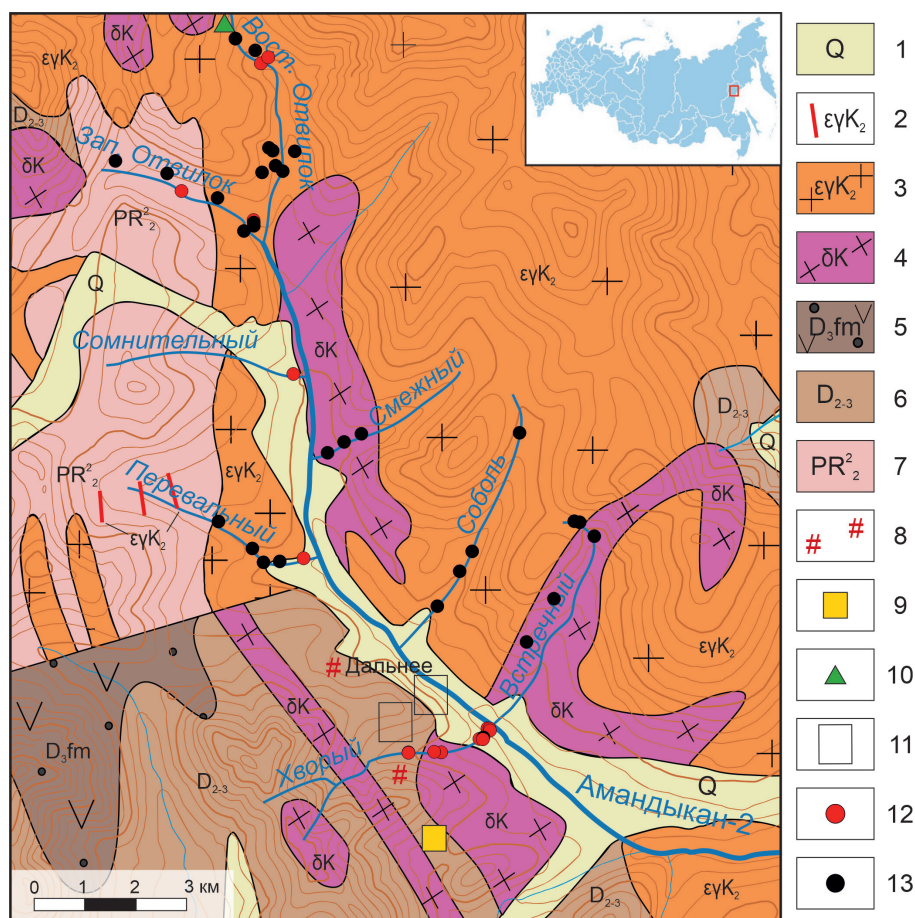


Рис. 1. Схема геологического строения бассейна руч. Амандыкан 2-ой (по Матюша, 2009ф).

1 – четвертичные отложения: пески, галечники, валунники, суглинки; 2–4 – меловые щелочно-гранитоидные интрузии: 2 – 3-я фаза: дайки щелочных полевошпатовых, щелочных рибекит-арфведсонитовых гранитов; 3 – 2-я фаза: сиенограниты, щелочные полевошпатовые граниты; 4 – 1-я фаза: тоналиты, гранодиориты, диориты, кварцевые монцодиориты; 5 – позднедевонская вулканогенно-терригенная формация: туфы андезитов, туфопесчаники, конгломераты, известково-глинистые сланцы; 6 – средне-позднедевонская углеродисто-терригенно-карбонатная формация: известковистые песчаники, известково-глинистые сланцы, известняки, конгломераты; 7 – позднепротерозойская углеродисто-кремнисто-доломитовая формация: доломиты, песчаные доломиты, кварцито-песчаники, кремни, алевролиты; 8–11 – точки с рудной минерализацией (Зуев, 1985ф, Матюша и др., 2009ф): 8 – гидротермально- и контактово-измененные породы, скарнирование, рудопроявление Дальнее; 9 – осадочно-гидротермального золото-серебро-полиметалльного типа (Au, Ag, Sb, Pb, Zn, Cu, As); 10 – плутогенно-гидротермального серебро-полиметаллического типа (Ag, Pb, Zn); 11 – скарнового золото-серебро-полиметалльного типа (Au, Ag, Pb, Zn, Cu, W, As); 12, 13 – точки шлихового опробования с золотом (12) и без золота (13).

Fig. 1. Scheme of geological structure of the basin of the Anmandykan 2nd Creek, after (Matyusha, 2009).

1 – Quaternary sediments: sand, pebble, boulder, loam; 2 – Cretaceous alkaline granitoid intrusions: 2 – phase 3: dikes of alkali feldspar and alkali ribekite-arfvedsonite granite; 3 – phase 2: syenogranite, alkali feldspar granite; 4 – phase 1: tonalite, granodiorite, diorite, quartz monzodiorite; 5 – Late Devonian volcanoterrigenous complex: andesite tuff, tuff sandstone, conglomerate, calcareous-clayey shale; 6 – Middle-Late Devonian carbonaceous-terrigenous-carbonate complex: calcareous sandstone, calcareous-clayey shale, limestone, conglomerate; 7 – Late Proterozoic carbonaceous-siliceous-dolomite complex: dolomite, sandy dolomite, quartzite-sandstone, chert, siltstone; 8–11 – ore mineralization points (Zuev, 1985, Matyusha, 2009): 8 – hydrothermal and contact altered rocks, skarns, Dalnee occurrence; 9 – sedimentary-hydrothermal gold-silver-polymetallic type (Au, Ag, Sb, Pb, Zn, Cu, As); 10 – plutonic-hydrothermal silver-polymetallic type (Ag, Pb, Zn); 11 – skarn gold-silver-polymetallic type (Au, Ag, Pb, Zn, Cu, W, As); 12, 13 – sampling points of heavy mineral concentrates with (12) and without (13) gold.

Правые притоки руч. Анманныкан 2-й протекают через более разнообразные породы. Ручьи Западный отвилек, Сомнительный и Перевальный в верхнем течении дренируют верхнепротерозойские метасадочные породы. Ниже по течению их русла проходят по магматическим породам второй фазы Ульбейского гранитоидного комплекса. Ручей Перевальный пересекает серию субпараллельных даек щелочно-гранитоидного состава (Матюша, 2009ф; Казакова и др., 2013). В нескольких шлиховых пробах, отобранных на руч. Западный отвилек, Сомнительный и Перевальный ближе к устью, обнаружены знаки золота.

Ручей Хворый протекает через терригенно-карбонатные отложения среднего и позднего девона, а также через интрузивные тела первой фазы Ульбейского комплекса. Отличительной особенностью ручья является большое количество шлиховых проб с самородным золотом. Близ руч. Хворый предшественниками выделены эпидот-магнетитовые скарны, формирование которых связано с внедрением позднемеловых гранитоидов в терригенную толщу. Скарны образовались по пласту известковистых песчаников девона и содержат прожилково-вкрапленные и гнездовые сульфиды. Некоторые штучные пробы показали содержание золота до 4.5 г/т. Развитие благороднометаллической минерализации, предположительно, связано с данными метасоматитами (Зуев, 1985ф; Матюша, 2009ф; Казакова и др., 2013; Конченко, 2022).

Результаты исследований

Минеральный состав шлиховых проб

В минеральном составе шлиховых проб руч. Хворый первоочередную роль играют магнетит и ильменит, на долю которых приходится две трети шлиха. Второстепенные минералы – гранаты, амфиболы (актинолит), циркон. В резко подчиненном количестве обнаружены монацит, сфалерит и пирит. Эпизодически наблюдаются зерна халькопирита, шеелита и галенита (рис. 2а). В пяти шлихах выявлены знаки самородного золота. В шлиховой пробе 079/21 обнаружено единичное зерно малахита, а в пробе 078/21 – единичное зерно азурита.

Пробы, отобранные на руч. Перевальный, характеризуются повышенным содержанием магнетита, а также пониженным содержанием ильменита по отношению к пробам из остальных ручьев. Следует отметить, что оба минерала слагают большую

часть всех шлиховых проб. В остальном минеральный состав данного водотока сходен с пробами, отобранными на руч. Хворый. Отличие состоит в меньшем количестве сульфидов (пирит, сфалерит, халькопирит) (рис. 2б). В пробе 025/21 зафиксированы два знака самородного золота.

Ручей Сомнительный представлен единственной пробой 073/21. Большая часть шлиха (более 90 %) представлена ильменитом, магнетитом, гранатами и амфиболами. Содержания монацита, циркона, сфалерита и пирита варьируют от 1 до 4 %. Шеелит и галенит представлены единичными зернами (рис. 2в). В пробе зафиксирован один знак самородного золота.

Ручей Западный отвилек характеризуется повышенным содержанием магнетита в шлихах (более 40 %) по сравнению с другими водотоками. Ильменит и амфиболы слагают, соответственно, в среднем, 30 и 15 % объема всех проб. На гранаты, циркон и монацит приходится от 1.5 до 6.0 %. Сульфиды (пирит, сфалерит и галенит), а также шеелит составляют не более 1 % (рис. 2г). В пробе 060/21 обнаружено единичное зерно самородного золота.

Минеральный состав шлихов руч. Встречный имеет свои особенности. Большую часть проб слагают магнетит и ильменит, а также циркон, на долю которого приходится четверть шлиха. Остальные минералы не превышают 5 % объема проб. К ним относятся гранаты, амфиболы, монацит, сфалерит, пирит, шеелит (рис. 2д). В пробе 056/21 зафиксировано единичное зерно галенита. Самородное золото в шлихах не обнаружено.

Ручей Смежный представлен тремя пробами, около 60 % объема которых приходится на магнетит и ильменит. Содержание амфибола и циркона повышено и варьирует от 25 до 30 %. Минералы группы гранатов составляют не более 6–7 % объема проб. Оставшаяся часть представлена монацитом, сфалеритом, пиритом и шеелитом (рис. 2ж). Самородное золото в пробах не обнаружено.

Минеральный состав шлиховых проб, отобранных на руч. Соболев, сходен с таковым из шлихов руч. Смежный. Магнетит, ильменит, амфиболы и циркон являются преобладающими минералами, однако на циркон суммарно приходится более 20 % объема шлиха. Оставшиеся минералы имеют резко подчиненное количество. На гранаты приходится не более 5 %, на монацит – 3–4 %, на сульфиды (пирит, сфалерит) – не более 1 % (рис. 2е). Как и в предыдущем случае, пробы не содержат самородного золота.

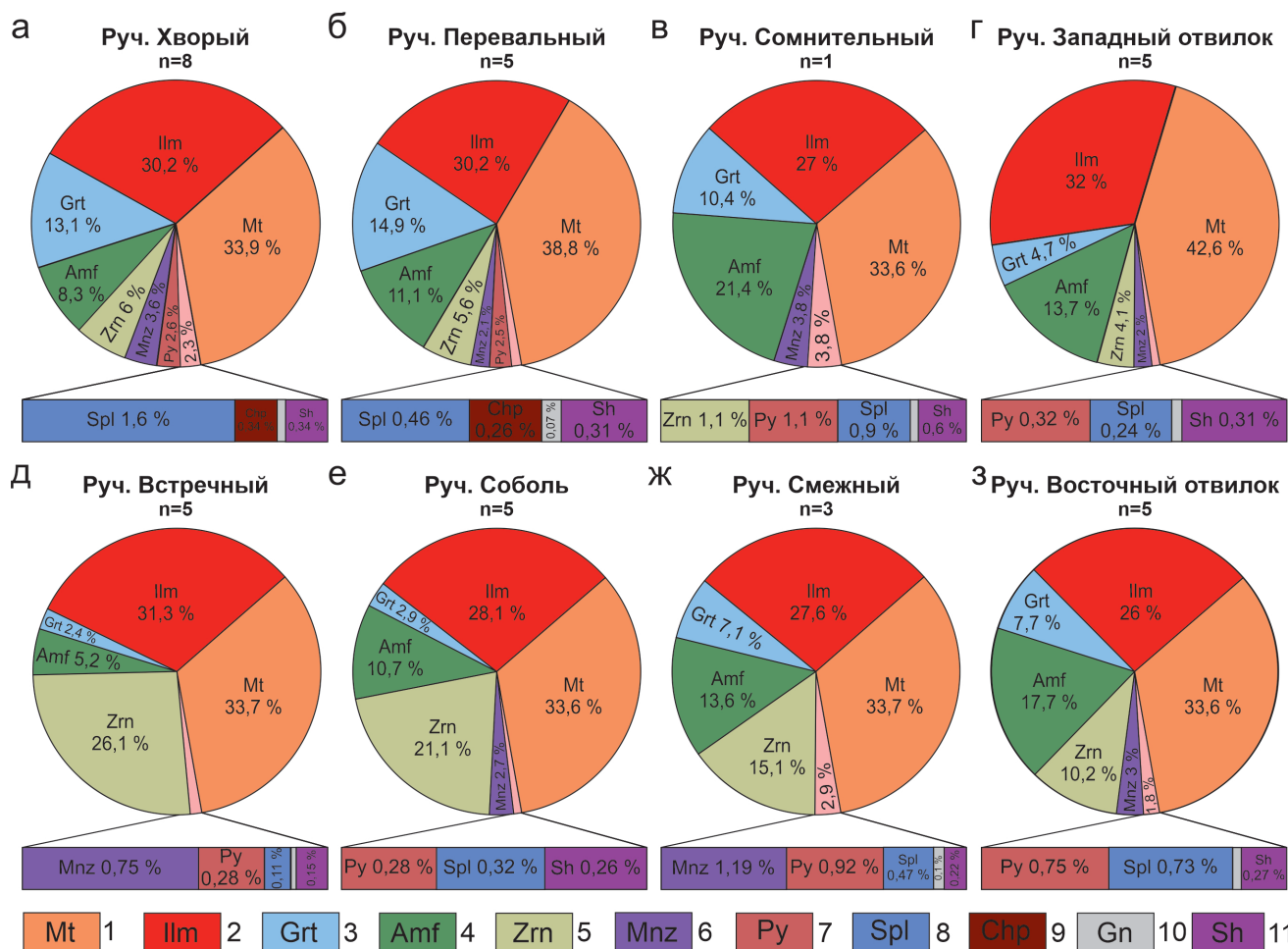


Рис. 2. Усредненный минеральный состав шлиховых проб из водотоков бассейна руч. Анмандыкан 2-ой: а-з – ручьи: а – Хворый; б – Перевальный; в – Сомнительный; г – Западный отвилоч; д – Встречный; е – Соболев; ж – Смежный; з – Восточный отвилоч. n – число проб.

Fig. 2. Average mineral composition of heavy concentrates from tributaries of the Anmandykan 2nd Creek: а-з – creeks: а – Khvory; б – Perevalny; в – Somnitelny; г – Zapadny otvilok; д – Vstrechny; е – Sobol; ж – Smezny; з – Vostochny otvilok. n – number of samples.

Минеральный состав шлихов руч. Восточный отвилоч сходен с пробами, отобранными на руч. Смежный и Соболев. Первоочередную роль играют магнетит, ильменит, амфибол, циркон и гранаты. Для проб из данного водотока характерно большее количество сульфидов: сфалерит (1 %), пирит (1 %), галенит (0,1 %) (рис. 2з). В пробах 032/21, 037А/21 и 040/21 обнаружены единичные знаки самородного золота.

В результате корреляционного анализа результатов минералогического анализа обнаружена положительная связь самородного золота с минералами группы граната, сульфидами (сфалеритом, халькопиритом, пиритом), а также с шеелитом и отрицательная связь золота с цирконом (табл. 2).

Морфология и химический состав самородного золота и минералов группы гранатов

Самородное золото. Морфология зерен самородного золота, отобранных в руч. Хворый, очень изменчива. В основном, преобладают изометричные (рис. 3а), комковидные (рис. 3б) и удлиненные (рис. 3в) разновидности. Размер варьирует от 200 до 800 мкм (табл. 3). Зерна преимущественно слабоокатанные, их поверхность неровная, бугристая. Цвет изменяется от тускло-светло желтого с зеленым оттенком до ярко-желтого с пленками темных тонов.

В большинстве зерен самородного золота обнаружены включения (расположенные как в центральных, так и периферийных частях зерен), которые представлены кварцем, реже полевыми шпатами, пиритом, оксидами и гидроксидами железа, цирконом (рис. 4). Размер включений не превышает 20-40 мкм.

Таблица 2
Table 2Матрица корреляций данных минерального состава шлиховых проб
Matrix of correlations of mineral composition data of heavy concentrates

	Магнетит lg	Ильменит	Гранат	Амфибол	Циркон	Монацит lg	Сфалерит lg	Пирит lg	Халькопирит lg	Галенит lg	Шеелит	Самородное золото lg
Магнетит lg	1.00											
Ильменит		1.00										
Гранат			1.00									
Амфибол				1.00								
Циркон					1.00							
Монацит lg						1.00						
Сфалерит lg							1.00					
Пирит lg								1.00				
Халькопирит lg									1.00			
Галенит lg										1.00		
Шеелит											1.00	

Примечание. Критическое значение коэффициента корреляции для 37 проб составляет 0.33 при уровне значимости 0.05 (Наследов, 2007). Значимые положительные значения корреляции выделены красным цветом. Для выборки минералов с логнормальным распределением использованы логарифмированные значения.

Note. The critical value of the correlation coefficient is 0.33 at a significance level of 0.05 (Nasledov, 2007). Significant correlation coefficients are typed in red. The logarithmic values were used for sampling of minerals with a lognormal distribution.

Химический состав зерен самородного золота неоднородный: центральные части – более низкопробные (Au 45–77 мас. %), тогда как краевые части – более высокопробные (Au 86–98 мас. %) (рис. 4, 5). В целом, по составу самородное золото относительно и весьма низкопробное (Петровская, 1973). Главной и единственной примесью является серебро (Ag до 55 мас. %). Границы между зонами четкие, иногда извилистые, внешние зоны часто пористые. Толщина кайм редко достигает 10 мкм.

Единичные зерна самородного золота, отобранные из других притоков руч. Анмандыкан 2-й (руч. Перевальный, Сомнительный, Восточный от-вилок, Западный отвилок), морфологически сходны с зернами самородного золота из руч. Хворый. Встречаются удлиненные, комковатые и лепешко-видные разновидности. Размер, в среднем, составляет 300 мкм (табл. 3). Поверхность зерен неровная, бугристая. Цвет изменяется от тускло-желтого до ярко-желтого с оттенками темных тонов (рис. 3).

Во всех зернах самородного золота отмечаются более высокопробные зоны (890–980 ‰), которые, в основном, располагаются в краевых частях. Пробность самородного золота в центральных частях варьирует от 600 до 730 ‰ (руч. Восточный отвилок) и от 630 до 770 ‰ (руч. Сомнительный и Перевальный). В целом, по составу самородное золото относительно низкопробное (Петровская, 1973). Главной и единственной примесью является серебро (до 40 мас. %) (табл. 4).

Гистограмма распределения содержания золота в центральных частях зерен самородного золота (рис. 5а) характеризуется логнормальным распределением. Модальное значение составляет Au 62.25 мас. %, медианное – Au 68.80 мас. %. В краевых частях зерен распределение содержания золота имеет бимодальный характер – наибольшее количество содержаний Au попадает в интервалы 86.8–88.69 мас. % и 96.22–98.73 мас. %, медианное значение составляет Au 96.11 мас. % (рис. 5б).

Минералы группы граната. В шлиховых пробах, отобранных на водотоках руч. Анмандыкан 2-ой, повсеместно присутствуют минералы группы граната. В отдельных пробах содержание гранатов может достигать 20 об. %, однако в пробах из правых притоков их количество в процентном соотношении заметно выше (от 4.7 об. % до 14.9 об. % в среднем) в сравнении с пробами левых притоков (от 2.4 об. % до 7.1 об. % в среднем). Гранаты розовые, размером 50–200 мкм, большинство зерен представлены фрагментами кристаллов, редко

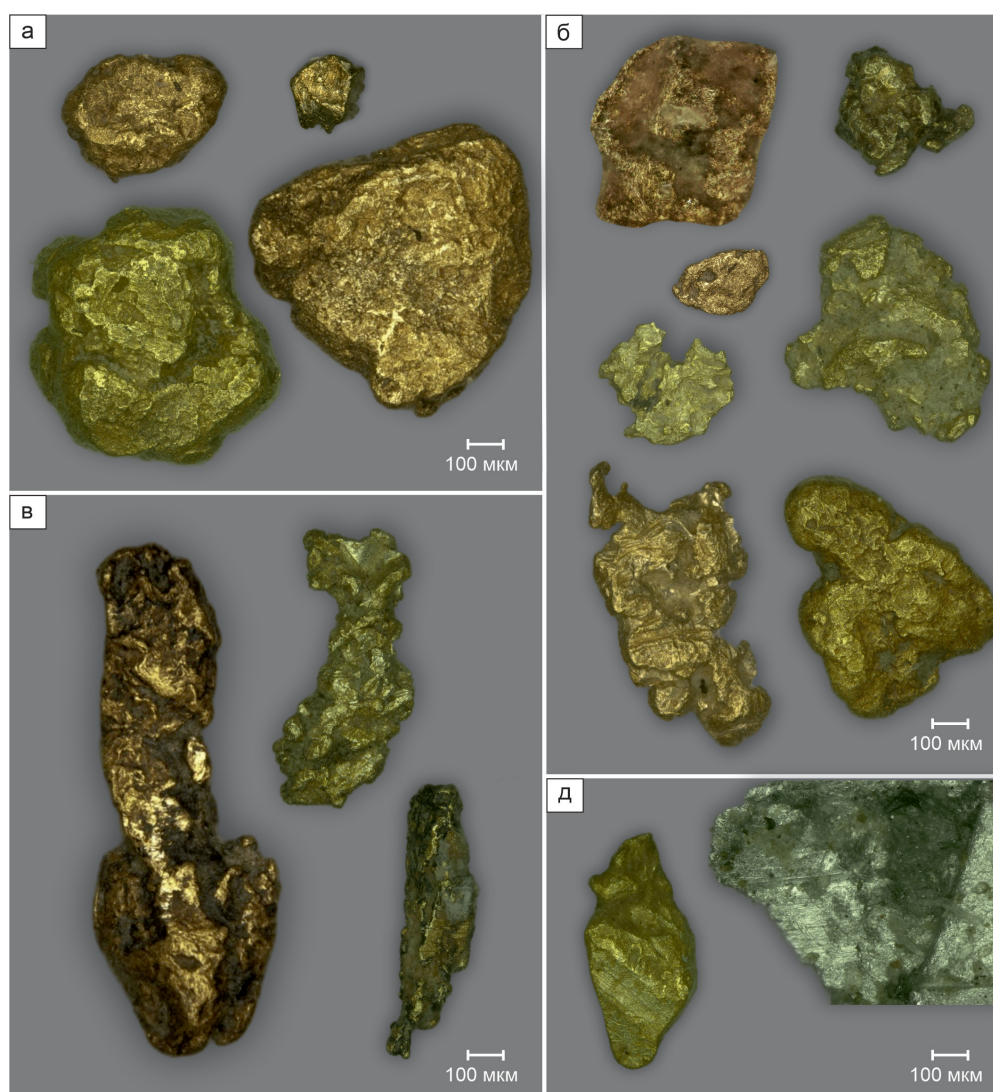


Рис. 3. Самородное золото различной морфологии из шлиховых проб, отобранных из водотоков бассейна руч. Анмандыкан 2-ой: а – изометричное средней окатанности; б – комковидное, полуокатанное; в – удлиненное; д – с отпечатками штриховки.

Fig. 3. Native gold of various morphology from heavy concentrates of tributaries of the Anmandykan 2nd Creek: а – isometric, medium-rounded; б – lumpy, poorly rounded; в – elongated; д – with hatch marks.

Гранулометрический состав самородного золота из ручьев бассейна руч. Анмандыкан 2-ой
Granulometric composition of native gold from creeks of the basin of the Anmandykan 2nd Creek

№	Фракция, мм				
	–1.5 + 1.0	–1.0 + 0.75	–0.75 + 0.5	–0.5 + 0.25	–0.25
руч. Хворый					
I	n = 7	n = 12	n = 16	n = 17	n = 3
руч. Перевальный					
II				n = 1	n = 1
руч. Сомнительный					
III					n = 1
руч. Восточный отводок					
IV		n = 1	n = 1		
руч. Западный отводок					
V					n = 2

Примечание. n – количество зерен самородного золота; пустая клетка – нет знаков.

Note. n – number of native gold grains; empty cell – no gold grains.

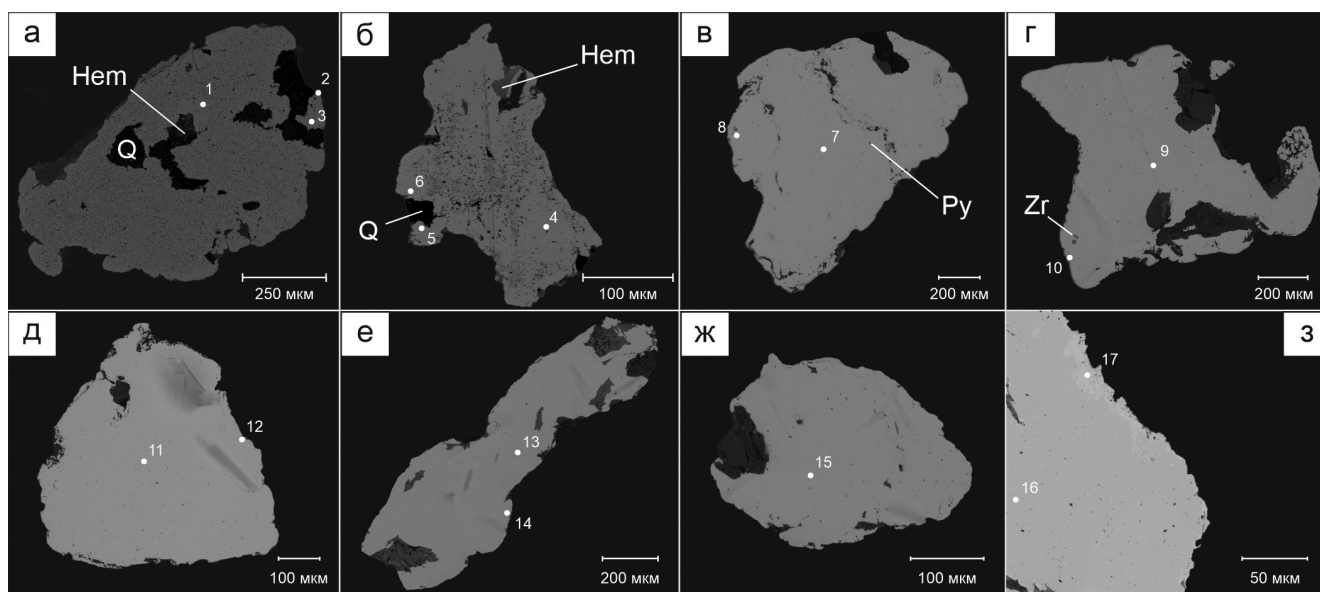


Рис. 4. СЭМ фото зерен самородного золота, отобранного из водотоков бассейна руч. Анмандыкан 2-ой: а-г – руч. Хворый; д-е – руч. Восточный отвилек; ж – руч. Перевальный; з – руч. Сомнительный.

Fig. 4. BSE images of gold grains sampled from tributaries of the Anmандыкан 2nd Creek: а-г – Khvory; д-е – Vostochniy otvilok; ж – Perevalny; з – Somnitelny.

Таблица 4

Химический состав самородного золота из ручьев бассейна руч. Анмандыкан 2-ой (мас. %)

Table 4

Chemical composition of native gold from creeks of the basin of the Anmандыкан 2nd Creek (wt. %)

№ п/п	№ зерна	Зона	Au	Ag	Сумма	Пробность, ‰	Формула
1	а	Центр	67.93	32.07	100	679	$Au_{53.70}Ag_{46.30}$
2		Кайма	91.99	8.01	100	920	$Au_{86.28}Ag_{13.72}$
3		Центр	67.92	32.08	100	679	$Au_{53.69}Ag_{46.31}$
4	б	Центр	58.02	41.98	100	580	$Au_{56.92}Ag_{43.08}$
5		Кайма	88.18	11.82	100	882	$Au_{80.34}Ag_{19.66}$
6		Кайма	86.18	12.89	99.07	870	$Au_{78.55}Ag_{21.45}$
7	в	Центр	74.73	25.27	100	747	$Au_{61.83}Ag_{38.17}$
8		Кайма	97.43	2.57	100	974	$Au_{95.40}Ag_{4.60}$
9	г	Центр	71.84	28.16	100	718	$Au_{58.28}Ag_{41.72}$
10		Кайма	97.62	2.38	100	976	$Au_{95.74}Ag_{4.26}$
11	д	Центр	73.10	26.90	100	731	$Au_{59.81}Ag_{40.19}$
12		Кайма	89.23	10.77	100	892	$Au_{81.94}Ag_{18.06}$
13	е	Центр	59.39	40.61	100	594	$Ag_{55.53}Au_{44.47}$
14		Кайма	97.83	2.17	100	978	$Au_{96.11}Ag_{3.89}$
15	ж	Центр	77.28	22.72	100	773	$Au_{65.07}Ag_{34.93}$
16	з	Центр	62.26	37.74	100	623	$Ag_{52.54}Au_{47.46}$
17		Кайма	92.89	7.11	100	929	$Au_{87.74}Ag_{12.26}$

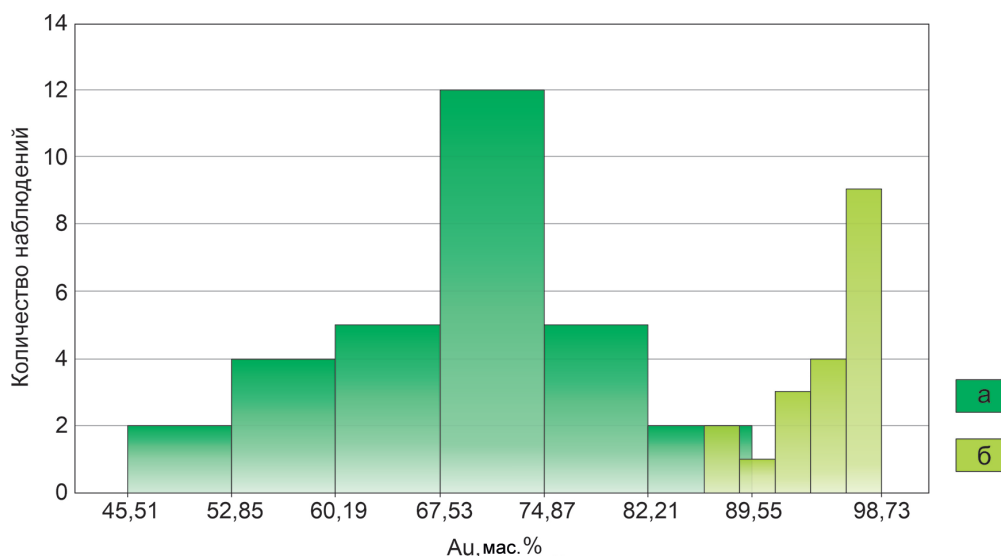


Рис. 5. Гистограмма распределения содержания самородного золота (мас. %) из бассейна руч. Анмандыкан 2-ой: а – центр зерен; б – край зерен.

Fig. 5. Histogram of distribution of Au content (wt. %) in grains from tributaries of the Anmandykan 2nd Creek: а – center of grains; б – rims of grains.

идентифицируются характерные кристаллографические очертания.

По данным СЭМ строение гранатов гомогенное. Химический состав гранатов в шлиховых пробах соответствует трем минеральным видам: альмандину, гроссуляру и андрадиту (табл. 5, рис. 6а). Для гранатов альмандинового состава в большей степени характерна примесь пиропового компонента, чем спессартинового (табл. 5, рис. 6б). Большая часть гранатов альмандинового состава была отобрана из шлиховых проб правых притоков – руч. Хворый, Перевальный и Западный отвилек (рис. 6б), но единичные зерна встречаются и в пробах остальных ручьев.

Химический состав шлиховых проб

В результате факторного анализа химического состава шлиховых проб выявлено пять факторов, три из которых дают значимый вклад в общую дисперсию. На рис. 7 представлены структуры этих факторов: над чертой приведены элементы с положительными нагрузками на фактор, под чертой – с отрицательными.

Фактор I обуславливает 38 % дисперсии для шлиховых проб. В область положительных нагрузок попадают K, Sr, As, Si, Au, Cu и Ca. В область отрицательных нагрузок попадают Fe, Bi, Pb, Rb, P, Mg, Mn и Zr. По фактору II (25 %) с небольшим значением в поле положительных нагрузок обо-

собляется Pb. В отрицательных нагрузках присутствует практически весь спектр анализируемых химических элементов: Zr, Mn, Cr, Nb, Ti, Cu, Ag, Zn, Si, P, Al, Ca, Sr, As и Au. Фактор III определяет наименьший вклад в общую дисперсию (13 %), однако представляет интерес, потому что золото в структуре данного фактора обладает значимой нагрузкой. Помимо золота отрицательные нагрузки здесь отмечаются для Al, Si, Mg, Sr, Ca, As, Rb и Fe.

Обсуждение результатов

Самородное золото присутствует не во всех водотоках: знаки отмечаются для всех правых притоков руч. Анмандыкан 2-ой и руч. Восточный отвилек. Зерна самородного золота, отобранные из разных водотоков, морфологически сходны. Зерна преимущественно слабо окатанные, с минеральными включениями в периферийных, внешних частях, присутствуют золотины с отпечатками штриховки и граней кристаллов. Цвет зерен самородного золота преимущественно желтый, иногда со светло-зеленым оттенком, при этом чем выше пробность золота, тем более ярко-желтый цвет имеют зерна. В полостях золотины отмечаются более светлые оттенки, что может быть обусловлено недавним разрушением и вымыванием включений и минеральных сростков (рис. 3). В зернах самородного золота присутствуют тонкие, (мощностью первые микрометры) прерывистые, пористые, высоко-

Усредненный химический состав гранатов из шлиховых проб, отобранных на водотоках бассейна руч. Анмандыкан 2-ой (мас. %) Таблица 5
 Averaged chemical composition of garnets from heavy concentrates sampled in creeks of the Anmandykan 2nd Creek (wt. %) Table 5

№ п/п	Концентрация элементов, мас. %						Сумма	Кристаллохимическая формула	Минеральный вид граната
	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	TiO ₂	MnO	FeO		
1	3.33	20.71	37.09	0.95	—	5.96	31.9	(Fe _{2.1} ²⁺ Mn _{0.41} Mg _{0.4} Ca _{0.08}) _{3.0} (Al _{1.96} Fe _{0.05} ³⁺) _{2.0} (Si _{2.99} Al _{0.01}) _{3.0} O ₁₂	Альмандин
2	8.14	21.91	39.4	1.96	0.15	0.76	29.17	(Fe _{1.87} ²⁺ Mg _{0.92} Ca _{0.16} Mn _{0.05}) _{3.0} (Al _{1.97} Si _{0.01} Ti _{0.01}) _{2.0} Si _{3.0} O ₁₂	
3	3.56	20.57	38.01	6.35	—	2.19	28.8	(Fe _{1.92} ²⁺ Ca _{0.54} Mg _{0.39} Mn _{0.15}) _{3.0} (Al _{1.93} Si _{0.03} Mg _{0.03}) _{2.0} Si _{3.0} O ₁₂	
4	2.68	20.82	37.34	1.09	—	6.81	31.51	(Fe _{2.13} ²⁺ Mn _{0.47} Mg _{0.31} Ca _{0.09}) _{3.0} (Al _{1.98} Si _{0.01} Mg _{0.01}) _{2.0} Si _{3.0} O ₁₂	
5	—	15.17	37.75	32.7	0.75	2.67	10.19	(Ca _{2.75} Mn _{0.18} Fe _{0.08} ²⁺) _{3.0} (Al _{1.36} Fe _{0.59} ³⁺ Ti _{0.04}) _{2.0} (Si _{2.96} Al _{0.04}) _{3.0} O ₁₂	Гроссуляр
6	—	19.86	39.3	34.47	—	0.97	5.05	(Ca _{2.82} Fe _{0.11} ²⁺ Mn _{0.06}) _{3.0} (Al _{1.79} Fe _{0.2} ³⁺) _{2.0} Si _{3.0} O ₁₂	
7	—	11.99	37.89	34.22	—	1.24	13.32	(Ca _{2.91} Mn _{0.08} Fe _{0.01} ²⁺) _{3.0} (Al _{1.12} Fe _{0.87} ³⁺) _{2.0} Si _{3.0} O ₁₂	
8	—	20	39.84	36.8	—	0.16	3.91	(Ca _{2.97} Fe _{0.02} ²⁺ Mn _{0.01}) _{3.0} (Al _{1.77} Fe _{0.23} ³⁺) _{2.0} Si _{3.0} O ₁₂	
9	—	1.35	35.56	33.11	—	0.33	27.26	(Ca _{2.97} Mn _{0.01}) _{3.0} (Fe _{1.91} ³⁺ Al _{0.11} Mn _{0.02}) _{2.0} (Si _{2.97} Al _{0.03}) _{3.0} O ₁₂	Андрадит
10	—	4.27	36.91	33.55	—	1.51	21.64	(Ca _{2.96} Mn _{0.08}) _{3.0} (Fe _{1.49} ³⁺ Al _{0.41} Si _{0.04} Mn _{0.03}) _{2.0} Si _{3.0} O ₁₂	
11	—	9.99	37.74	33.38	—	2.46	16.6	(Ca _{2.83} Mn _{0.16}) _{3.0} (Fe _{1.1} ³⁺ Al _{0.91} Mn _{0.01}) _{2.0} (Si _{2.98} Al _{0.02}) _{3.0} O ₁₂	
12	0.17	6.18	37.28	34.24	—	0.37	19.49	(Ca _{2.95} Mn _{0.03} Mg _{0.03}) _{3.0} (Fe _{1.33} ³⁺ Al _{0.59} Si _{0.04}) _{2.0} Si _{3.0} O ₁₂	

пробные, более ярко-желтые каймы. Формирование высокопробных кайм связывают с гипергенными процессами, в результате которых происходит вынос Ag из краевых частей зерен, что объясняет их пористую структуру (Петровская, 1993). Состав самородного золота также однороден, содержания Au в центральных частях зерен обладают мономодальным распределением (рис. 5а), однако это может быть обусловлено неоднородностью выборки – 89 % всех знаков отобрано из шлихов руч. Хворый. Распределение содержания Au в высокопробных каймах бимодальное, что может интерпретироваться, как поэтапное (двухэтапное) высвобождение зерен самородного золота из коренных источников в россыпи, вследствие чего зерна, попавшие в россыпь раньше, имеют более высокопробные оболочки.

Морфологические особенности, внутреннее строение и химический состав самородного золота, а также присутствие в шлихах минералов со слабой механической прочностью (галенит, сфалерит, шеелит, халькопирит, единичные знаки малахита и азурита) позволяют предполагать перенос материала на незначительное расстояние от коренных источников.

Область питания правого притока руч. Хворый находится преимущественно в терригенно-карбонатных породах, которые прорывает интрузив гранодиоритов. В пробах наблюдается большое количество минералов группы гранатов (в частности, альмандинового и гроссуляр-андрадитового рядов), а также сульфидов (пирит, сфалерит, халькопирит), зафиксированы единичные знаки малахита и азурита, которые возможно отражают присутствие гипогенных минералов меди в скарнах (Матюша, 2009ф) и кварцевых (реже кварц-карбонатных) жил и прожилков (Конченко, 2022).

Источником сноса материала для остальных правых притоков руч. Анмандыкан 2-й, в целом, служат сходные породы. Ручьи Перевальный, Сомнительный и Западный отводок дренируют контакт позднепротерозойских кремнисто-доломитовых пород с щелочными полевошпатовыми гранитами. В минеральном составе это отражается в преобладании минералов группы гранатов преимущественно альмандина, реже андрадита, а также амфибола, пирита и шеелита.

Большая часть гранатов альмандинового состава была отобрана из шлиховых проб руч. Хворый и Перевальный (рис. 6б). Для гранатов альмандинового состава в большей степени

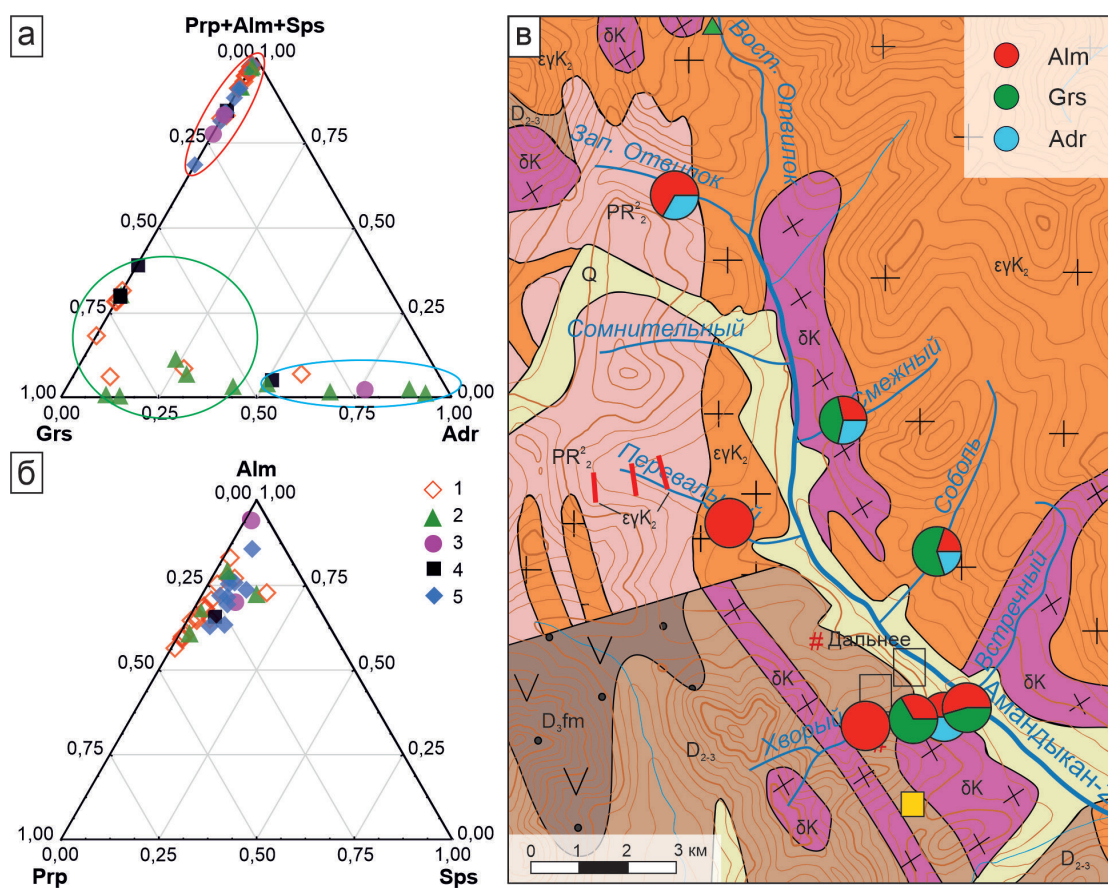


Рис. 6. Состав гранатов из шлиховых проб, отобранных из водотоков бассейна руч. Анмандыкан 2-ой: а – гранаты альмандинового (красный),grossулярового (зеленый) и андрадитового (голубой) составов; б – состав альмандиновых гранатов из шлиховых проб, отобранных из водотоков бассейна руч. Анмандыкан 2-ой; в – картосхема значений состава гранатов в точках. Здесь и на рис. 9–11, расшифровка легенды на рисунке 1.

Ручьи: 1 – Хворый; 2 – Смежный; 3 – Западный отвилок; 4 – Соболев; 5 – Перевальный.

Fig. 6. Composition of garnets from heavy concentrates from tributaries of the Anmandykan 2nd Creek: а – garnets of almandine (red), grossular (green) and andradite (blue) composition; б – composition of almandine from heavy concentrates from tributaries of the Anmandykan 2nd Creek; в – scheme with composition of garnets in points. Here and in Figs. 9–11, for legend, see Fig. 1.

Creeks: 1 – Khvory; 2 – Smezhny; 3 – Zapadnyy otvilo; 4 – Sobol; 5 – Perevalny.

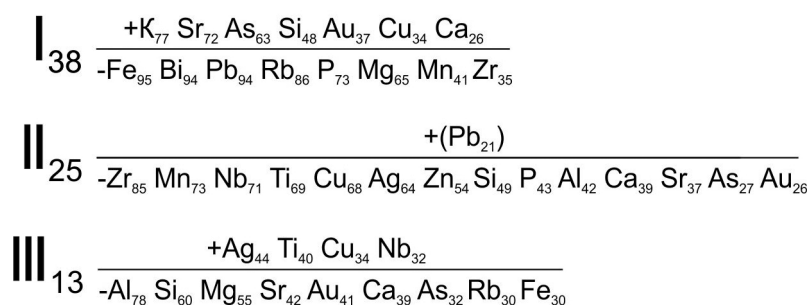


Рис. 7. Структура первых трех факторов.

Fig. 7. Structure of first three factors.

характерна примесь пиропового компонента, чем спессартинового (табл. 4, рис. 6б). Данная закономерность, в первую очередь, характерна для метаморфических гранатов, где большая роль принадле-

жит Mg-компоненту (Соболев, 1964). Так, на рис. 8 большая часть значений составов попадает в область метаморфических гранатов. Их источником могут являться терригенно-карбонатные породы

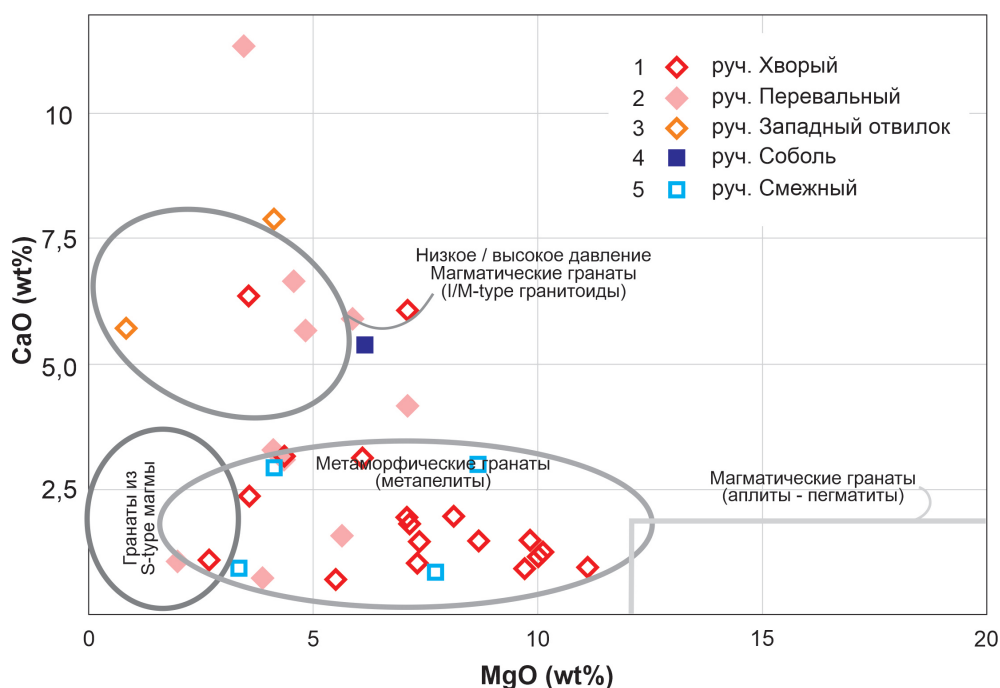


Рис. 8. Соотношение содержаний MnO и CaO в гранатах из шлиховых проб, отобранных из водотоков бассейна руч. Анмандыкан 2-ой.

Ручьи: 1 – Хворый; 2 – Перевальный; 3 – Западный отводок; 4 – Соболев; 5 – Смежный. Области состава гранатов для различных пород взяты из (Samadi et al., 2014).

Fig. 8. MnO–CaO correlation in garnets from heavy concentrates from tributaries of the Anmandykan 2nd Creek.

Creeks: 1 – Khvory; 2 – Perevalny; 3 – Zapadnyy otvilo; 4 – Sobol; 5 – Smezhny. Compositional fields of garnets from various rocks are from (Samadi et al., 2014).

верхнего протерозоя, которые претерпели значительный метаморфизм, а также преобразованные отложения среднего-позднего девона, которые развиты по бортам правых притоков руч. Анмандыкан 2-й. Часть составов гранатов попадает в поле магматического генезиса; их источником, скорее всего, являются интрузии гранитоидного состава.

Что касаетсяgrossуляра и андрадита, то они относятся к кальциевым гранатам, которые образуются, в основном, при контактово-метасоматических процессах (Соболев, 1964), например, в скарнах, которые также широко распространены по бортам правых притоков.

Все левые притоки руч. Анмандыкан 2-й дренируют породы щелочно-гранитоидных интрузий. Для проб из руч. Встречный, Смежный, Соболев и Восточный отводок характерны повышенное содержание циркона и низкие содержания сульфидов и разнообразных гранатов – примерно в равных пропорциях встречаются альмандин, grossуляр и андрадит. Данный факт может объясняться тем, что в формировании россыпей участвовали и другие локально распространенные породы, которые не

были закартированы в ходе геологосъемочных работ (Матюша, 2009ф; Казакова и др., 2013).

Таким образом, химический состав гранатов подчеркивает, что в породах бортов водотоков широко проявлены различные гидротермально-контактовые процессы, а также процессы регионального метаморфизма. Это может косвенно указывать на перспективы обнаружения рудных залежей, в том числе коренных источников золота на исследуемой территории.

Анализ главных компонент позволил установить три весомых фактора. Фактор I отчетливо разделяет правые и левые водотоки на две группы (рис. 9а, б). В поле положительных нагрузок попадают, в основном, правые притоки руч. Анмандыкан 2-й. Эта область отражает петрогенные элементы, которые отвечают за такие породообразующие минералы, как кварц, полевые шпаты и гранаты. Железо и магний могут входить в состав магнетита и амфиболов, свинец является основным элементом в галените, цирконий занимает центральное место в составе циркона, а фосфор является ключевым химическим элементом в составе монацита и апатита.

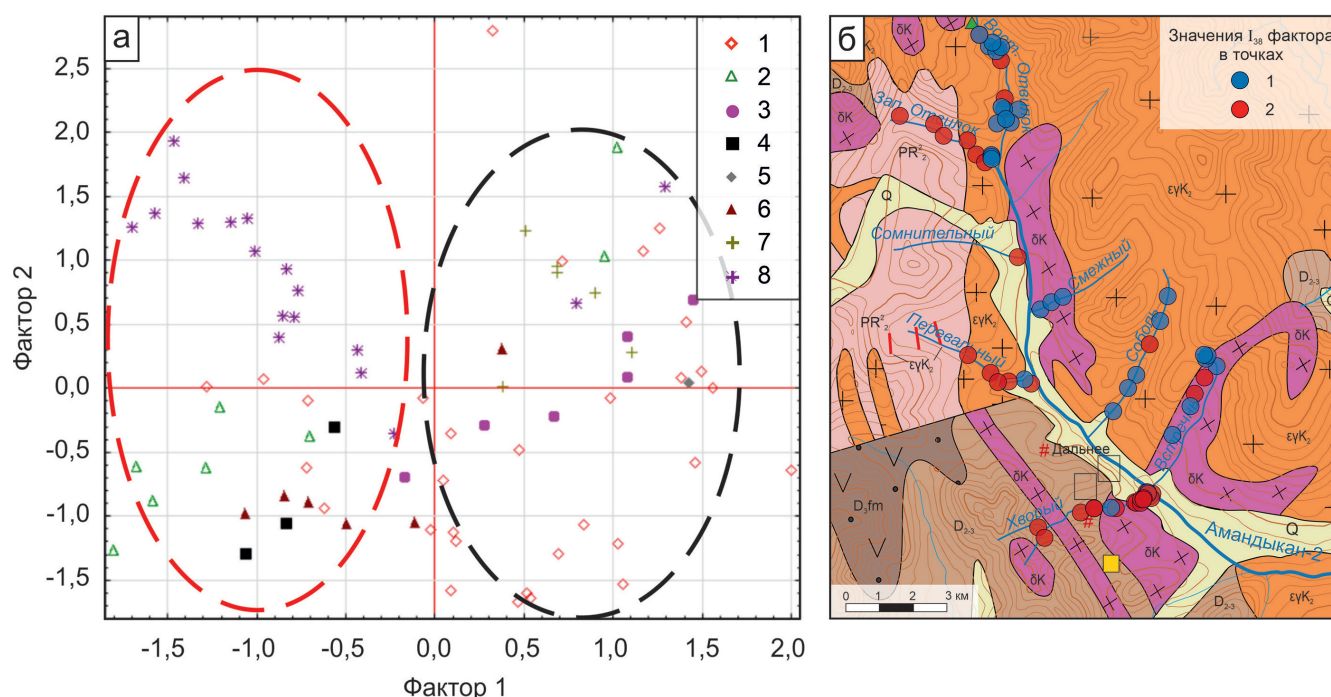


Рис. 9. а – диаграмма значений факторов I и II в точках: черная линия – положительные нагрузки фактора I (K, Sr, As, Si, Au, Cu, Ca), красная линия – отрицательные нагрузки фактора I (Fe, Bi, Pb, P, Mg, Mn, Zr); б – картосхема значений фактора I в точках отбора шлиховых проб (здесь и на рис. 10 и 11): отрицательные (1) и положительные (2) значения.

Здесь и на рис. 10 и 11, ручьи: 1 – Хворый; 2 – Встречный; 3 – Перевальный; 4 – Смежный; 5 – Сомнительный; 6 – Соболь; 7 – Западный отвилек; 8 – Восточный отвилек

Fig. 9. a – diagram of values of factors I and II in the points: black line – positive values of factor I (K, Sr, As, Si, Au, Cu, Ca), red line – negative values of factor I (Fe, Bi, Pb, P, Mg, Mn, Zr); б – schematic map of values of factor I in sampling points (here and in Figs. 10, 11): negative (1) and positive (2) values.

Creeks: 1 – Khvory; 2 – Vstrechny; 3 – Perevalny; 4 – Smezhny. 5 – Somnitelny; 6 – Sobol; 7 – Zapadnyy otvilo; 8 – Vostochniy otvilo.

Повышенное содержание кварца и полевых шпатов связано с вмещающими терригенными породами, которые представлены различными песчаниками, конгломератами, алевролитами и кварцито-песчаниками. Мышьяк, Au и Cu отражают рудную нагрузку, соответствуют арсенопириту, халькопириту и самородному золоту. Данная ассоциация, предположительно, связана с кварцевыми жилами и прожилками, которые широко распространены на правом берегу руч. Амандыкан 2-й (Конченко, 2022; Матюша, 2009ф).

В факторе II Pb, который в шлихах соответствует галениту, противопоставляется большинству химических элементов, которые отражают почти все минералы, зафиксированные в шлиховых пробах. Интерес представляет ассоциация рудных элементов: Cu, Ag, Zn и Au, которым в шлихах отвечают сульфиды (халькопирит, сфалерит), а также самородное золото. По положительным значениям фактора II (рис. 10) в точках обособляются руч. Западный отвилек и верховья руч. Восточный отвилек, в которых предшественни-

ками была обнаружена точка свинцовой минерализации (Матюша, 2009ф). Структура фактора II свидетельствует об отсутствии связи между свинцовой и золоторудной минерализацией.

Фактор III (рис. 11а, б), предположительно, демонстрирует взаимосвязь гранатов с самородным золотом и арсенопиритом. Эту зависимость подтверждают результаты статистического анализа минерального состава шлиховых проб, где между самородным золотом и гранатами наблюдаются наиболее высокие значения коэффициента корреляции. Помимо этого, наибольшие нагрузки в структуре фактора имеют Al, Si и Ca. Данные элементы могут быть связаны с присутствием в шлихахgrossуляра – характерного маркера контактово-метасоматических процессов, в частности, скарнирования. Присутствие золота в данном факторе может указывать на различный коренной источник золоторудной минерализации по отношению к первому фактору, которым в этом случае, вероятно, являются скарны с золоторудной минерализацией.

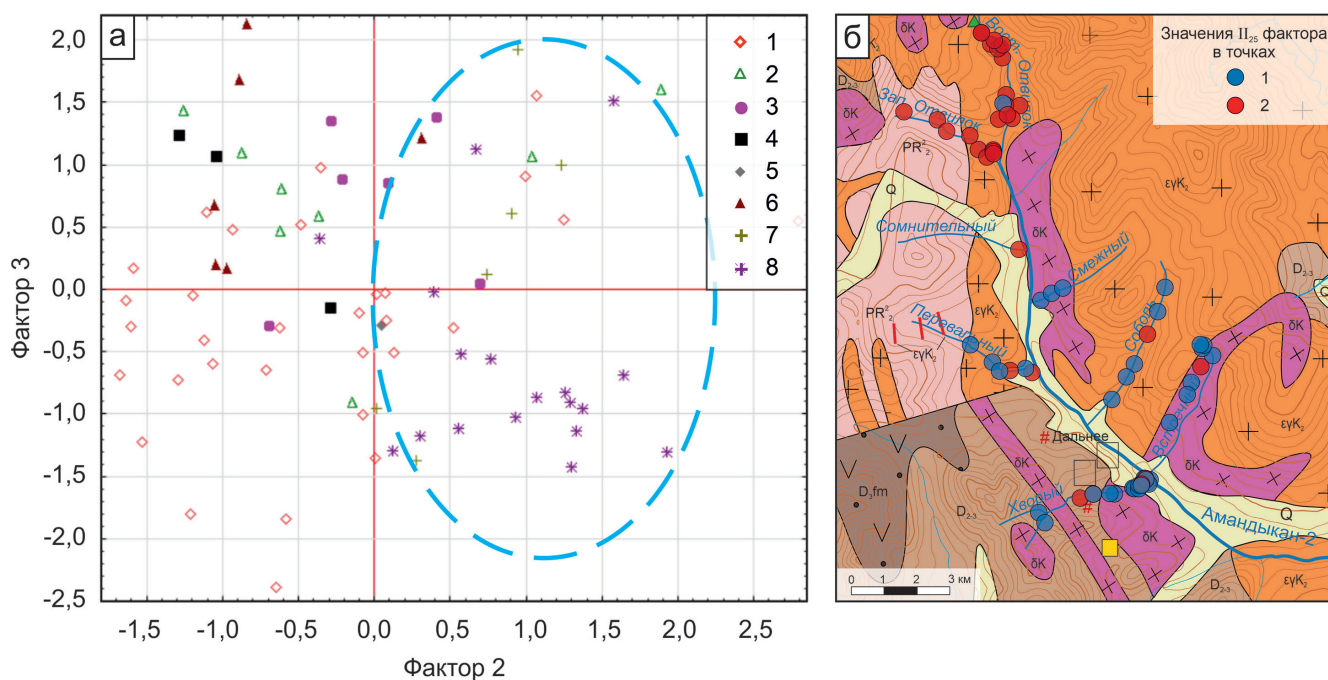


Рис. 10. а – диаграмма значений факторов II и III: голубая линия – положительные нагрузки фактора II (Pb); б – картосхема значений фактора II в точках отбора шлиховых проб.

Fig. 10. а – diagram of values of factors II and III in the points: blue line – positive values of factor II (Pb); б – schematic map of values of factor II in sampling points.

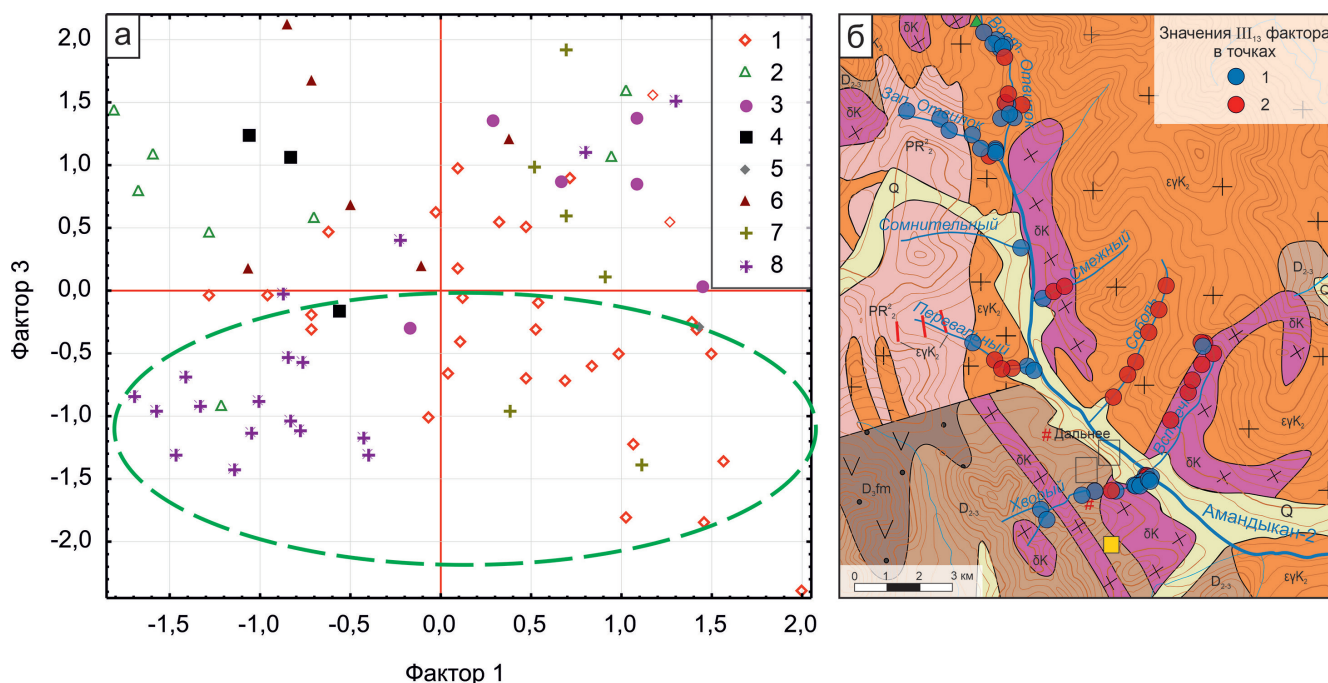


Рис. 11. а – диаграмма значений факторов I и III: зеленая линия – отрицательные нагрузки фактора III (Al, Si, Mg, Sr, Au, Ca, As, Rb, Fe); б – картосхема значений фактора III в точках отбора шлиховых проб.

Fig. 11. а – diagram of values of factors I and III in the points: green line – negative values of factor III (Al, Si, Mg, Sr, Au, Ca, As, Rb, Fe); б – schematic map of values of factor III in sampling points.

Таким образом, положительные значения в точках фактора I и отрицательные значения фактора III выделяют территорию правых водотоков как перспективную на золоторудную минерализацию, что согласуется с результатами минералогического анализа шлихов (рис. 1). Учитывая то, что фактор I связывается с золото-кварц-сульфидным типом, а фактор III – со скарновым, можно говорить о пространственной совмещенности двух рудообразующих процессов, проявленных в исследуемом районе работ.

Заключение

Сопоставление результатов минералогического и геохимического анализов выявило их хорошую сходимость для исследуемой территории. Результаты этих анализов согласуются с геологическим строением района, указывают на сходные источники сноса материала в водотоки, а также выделяют две пространственно совмещенные золоторудные россыпные ассоциации, в первом случае – самородное золото и халькопирит, во втором – самородное золото, шеелит и минералы группы граната, в первую очередь, гроссулярового состава. Коренными источниками данных ассоциаций могут выступать, как минимум, два генетических типа золотоносной минерализации. Первый – золото-кварц-сульфидный тип, обусловленный гидротермальными процессами с образованием кварцевых (реже кварц-карбонатных) жил и прожилков, которые широко распространены на правобережье руч. Анмандыкан 2-й. Второй – скарновый тип золото-полиметаллической формации, характерный для контактово-метасоматических процессов, формирование которых в данном районе связано с внедрением позднемеловых интрузий гранитоидного состава в терригенные и терригенно-карбонатные породы верхнего девона и позднего протерозоя.

Таким образом, проведение геохимического анализа с использованием портативного спектрометра на первом этапе за счет своей экспрессности и высокой сходимости с минералогическим анализом в будущем позволит сократить трудовые и финансовые затраты в процессе проведения геолого-разведочных работ по поиску коренного золотого оруденения в данном районе.

Авторы выражают благодарность анализику РЦ СПбГУ «Геомодель», г. Санкт-Петербург Н.С. Власенко, рецензенту и редакции журнала за ценные замечания и советы. Авторы также благо-

даряют компанию ООО «ГПП «Марекан» за предоставленный материал для исследований. Работа выполнена в рамках бюджетной темы ЮУ ФНЦ МуГ УрО РАН № 122062100023-5.

Литература

Гринберг Г.А. (1976) Вулканические и интрузивные формации Приохотья. Новосибирск, Наука, 188 с.

Зуев М.В. (1985ф) Отчет о поисковых работах на золото в восточной части Охотского района за 1981–1985 гг. (Кавинская партия) в 2-х томах. Том № II. Текстовые приложения. Охотск.

Казакова Г.Г., Васькин А.Ф., Кропачев А.П., Щербаков О.И. и др. (2013) Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1 : 1 000 000 (третье поколение). Серия Верхояно-Колымская. Лист Р-54 Оймякон. Объяснительная записка. СПб, ВСЕГЕИ, 400 с.

Конченко А.В. (2022) Проект поисковых работ на коренное золото на перспективной площади Анмандыкан-2 (Хабаровский край). Дипломная работа. Санкт-Петербург, СПбГУ.

Матюша И.П. (2009ф) Информационный отчет по незавершенному геологическому заданию «О результатах поисковых и оценочных работ на рудное золото в бассейне реки Сибеге, правого притока реки Ульбея на 2006–2009 гг. (объект Сибеге)».

Наследов А.Д. (2007) Математические методы психологического исследования. Анализ и интерпретация данных. Учебное пособие. 3-е изд., стереотип. СПб, Речь, 392 с.

Натапов Л.М., Сурмилова Е.П. (1999) Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1:1 000 000 (новая серия). Лист Р-54, 55 – Оймякон, О-55. Объяснительная записка. СПб, ВСЕГЕИ, 231 с.

Петровская Н.В. (1993) Золотые самородки. М., Наука, 191 с.

Петровская Н.В. (1973) Самородное золото. Общая характеристика, типоморфизм, вопросы генезиса. М., ИГЕМ РАН, 345 с.

Соболев Н.В. (1964) Парагенетические типы гранатов. М., Наука, 216 с.

Солонин С.И. (2014) Метод гистограмм. Учебное электронное текстовое издание. Екатеринбург, УрФУ, 97 с.

Шпикерман В.И., Полуботко И.В., Васькин А.Ф., Петухов В.В. и др. (2016) Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1: 1 000 000 (третье поколение). Серия Верхояно-Колымская Лист Р-55 – Сусуман. Объяснительная записка. СПб, Картографическая фабрика ВСЕГЕИ, 522 с.

Samadi R., Miller N.R., Mirnejad H., Harris C., Kawabata H., Shirdashtzadeh N. (2014) Origin of garnet

in aplite and pegmatite from Khajeh Morad in northeastern Iran: A major, trace element, and oxygen isotope approach. *Lithos*, **208–209**, 378–392.

References

- Grinberg G.A.** (1976) [Volcanic and intrusive complexes of the Okhotsk region]. Novosibirsk, Nauka, 188 p. (in Russian)
- Kazakova G.G., Vaskin A.F., Kropachev A.P., Shcherbakov O.I. et al.** (2013) [State geological map of the Russian Federation on a scale of 1 : 1 000 000 (third generation). Verkhoyansk-Kolyma series. Sheet P-54 Oymyakon. Explanatory note]. St. Petersburg, VSEGEI, 400 p. (in Russian)
- Konchenko A.V.** (2022) [Project of prospecting for primary gold in the Anmandykan-2 promising area (Khabarovsk region)]. Master's thesis. St. Petersburg, SPbGU (in Russian)
- Matyusha I.P.** (2009) [Unpublished information report on the incomplete geological assignment «The results of prospecting and evaluation work for ore gold in the Sibega River basin, the right tributary of the Ulbey River for 2006–2009 (Sibega object)»]. (in Russian)
- Nasledov A.D.** (2007) [Mathematical methods of psychological research. Data analysis and interpretation]. Study guide, 3rd ed., stereotype. St. Petersburg, Rech, 392 p. (in Russian)
- Natapov L.M., Surmilova E.P.** (1999) [State geological map of the Russian Federation on a scale of 1 : 1 000 000 (new series). Sheet R-54, 55 – Oymyakon, O-55. Explanatory note]. St. Petersburg, VSEGEI, 231 pp. (in Russian)
- Petrovskaya N.V.** (1973) [Native gold. General characteristics, typomorphism, problems of genesis]. Moscow, IGE RAN, 345 p. (in Russian)
- Petrovskaya N.V.** (1993) [Gold nuggets]. Moscow, Nauka, 191 p. (in Russian)
- Samadi R., Miller N.R., Mirnejad H., Harris C., Kawabata H., Shirdashtzadeh N.** (2014) Origin of garnet in aplite and pegmatite from Khajeh Morad in northeastern Iran: A major, trace element, and oxygen isotope approach. *Lithos*, **208–209**, 378–392.
- Shpikerman V.I., Polubotko I.V., Vaskin A.F., Petukhov V.V. et al.** (2016) [State geological map of the Russian Federation on a scale of 1 : 1 000 000 (third generation). Verkhoyansk-Kolyma series Sheet R-55 – Susuman. Explanatory note]. St. Petersburg, VSEGEI, 522 p. (in Russian)
- Sobolev N.V.** (1964) [Paragenetic types of garnets]. Moscow, Nauka, 216 p. (in Russian)
- Solonin S.I.** (2014) [The histogram method. Educational electronic text edition]. Yekaterinburg, UrFU, 97 p. (in Russian)
- Zuev M.V.** (1985) [Report on prospecting for gold in the eastern part of the Okhotsk region for 1981–1985 (Kavinskaya Party) in 2 volumes. Vol. II. Text appendices]. Okhotsk. (in Russian)

УДК 544.23:543.42

DOI: 10.35597/2313-545X-2023-9-4-5

**ХАРАКТЕРИСТИКА
ЦИРКОНОСОДЕРЖАЩИХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ
ИЗ РУБИДИЙСОДЕРЖАЩИХ МОДЕЛЬНЫХ МАТРИЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

В.Е. Еремяшев^{1,2,*}, Г.Г. Кориневская^{1,2}, С.М. Лебедева¹, М.А. Рассомахин¹

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

² Южно-Уральский государственный университет, пр. Ленина 76, Челябинск,
454080 Россия; vee-zlat@mail.ru, vee-zlat@mineralogy.ru

Статья поступила в редакцию 01.12.2023 г., принята к печати 08.12.2023 г.

**CHARACTERISTIC
OF Zr-BEARING CRYSTALLINE PHASES
FROM Rb-BEARING MODEL MATRIX MATERIALS**

V.E. Eremyashev^{1,2,*}, G.G. Korinevskaya^{1,2}, M.A. Rassomakhin¹, S.M. Lebedeva¹

¹ South Urals Federal Research Center of Mineralogy and Geoecology UB RAS, Institute of Mineralogy, Miass,
Chelyabinsk district, 456317 Russia

² South Ural State University (National Research University), pr. Lenina 76, Chelyabinsk,
454080 Russia; vee-zlat@mail.ru, vee-zlat@mineralogy.ru

Received 01.12.2023, accepted 08.12.2023

Аннотация. В рамках синтеза новых вариантов матричных материалов для остекловывания высокоактивных радиоактивных отходов обнаружены и изучены кристаллические фазы, образующиеся при быстром охлаждении из расплавов системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{Rb}_2\text{O}-\text{SrO}(\text{Ba})-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$ с высоким содержанием Rb и Zr (до 10 мол. %). Методами электронной микроскопии, рентгеновской дифракции и КР спектроскопии в образцах установлено присутствие многочисленных Zr- и Rb-содержащих кристаллов; изучены их морфология, химический состав и спектральные характеристики. Сделан вывод о том, что образование данных кристаллических фаз обусловлено избыточным содержанием отдельных компонентов расплава и определяет нежелательную итоговую локальную неоднородность и кристаллизацию матричных материалов.

Ключевые слова: радиоактивные отходы, иммобилизация, матричные материалы, кристаллизация, рубидий, цирконий.

Abstract. As part of the synthesis of new matrix materials for vitrification of highly active radioactive wastes, the crystalline phases formed during rapid cooling from melts of the $\text{Na}_2\text{O}-\text{Rb}_2\text{O}-\text{SrO}(\text{Ba})-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$ system with a high Rb and Zr content (up to 10 mol. %) are found and studied. The presence of numerous Zr and Rb-bearing crystals in samples is established by electron microscopy, X-ray diffraction and Raman spectroscopy; their morphology, chemical composition and spectral characteristics are studied. It is concluded that these crystalline phases form due to the excessive content of individual components of the melt and their formation is responsible for the undesirable final local heterogeneity and crystallization of matrix materials.

Keywords: radioactive waste, immobilization, matrix materials, crystallization, rubidium, zirconium.

Введение

Основным требованием нормативных документов «Сбор, переработка, хранение и кондиционирование жидких радиоактивных отходов. Требования безопасности. НП-019-15» к структуре и свойствам матричных материалов для иммобилизации высокоактивных радиоактивных отходов (BAO) методом остекловывания (Saurant et al, 2009; Donald, 2010; Singh et al., 2021) является получение однородных стеклообразных материалов без заметного проявления кристаллических фаз. В отличие от структуры исходного базового стекла (фритты), характеризующейся высокой степенью аморфности и однородности, получаемые на ее основе матричные материалы с BAO демонстрируют заметное неоднородное распределение отдельных химических элементов и присутствие кристаллических фаз различного состава.

Цирконий является распространенным массовым компонентом высокоактивных радиоактивных реакторных отходов (Vienna et al., 2015). Иммобилизация BAO с избыточно высоким содержанием оксида Zr в их составе, как правило, сопровождается кристаллизацией Zr-содержащих фаз (Chen et al, 2020; Keshavarzi, Russel, 2012; Guo et al, 2020). Первичными кристаллическими фазами являются бадделеит (ZrO_2), формирование зародышей которого наблюдается и при низких концентрациях оксида Zr (Keshavarzi, Russel, 2012). Избыточное содержание других химических элементов является дополнительным фактором, способствующим протеканию кристаллизационных процессов и образованию кристаллических фаз более сложного состава (Eremyashev et al, 2023).

С целью изучения кристаллизационных процессов в матричных материалах изучены кристаллические фазы с участием Zr и Rb в образцах материалов системы $Na_2O-Rb_2O-SrO(Ba)-B_2O_3-SiO_2-Al_2O_3-ZrO_2$ с высоким содержанием Rb и Zr (до 10 мол. %), составы которых представляют интерес для иммобилизации BAO.

Экспериментальная часть

Серия образцов выбранного состава (табл. 1) была получена методом высокотемпературного синтеза из реактивов SiO_2 , B_2O_3 , Al_2O_3 , Na_2CO_3 и Rb_2CO_3 и ZrO_2 в платиновых тиглях при температуре 1200–1250 °C по методике, описанной ранее (Eremyashev et al, 2016; 2020; Еремяшев и др., 2019).

Отдельные части полученных образцов NRZ-10, NRSZ-10, NRBZ-10 были залиты в эпоксидную смолу, отшлифованы, отполированы и подготовлены для изучения методами электронной микроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР). Другая часть образцов была измельчена для определения их фазового состава и характеристики кристаллов методом рентгеновской дифракции. Электронно-микроскопические и рамановские исследования проведены в Южно-Уральском федеральном научном центре минералогии и геоэкологии УрО РАН (г. Миасс, Челябинская обл.).

Полированная поверхность образцов и распределение химических элементов изучены на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega3, оснащенный энергодисперсионным спектрометром Oxford Instrument X-act. Средние содержания химических элементов измерены при ускоряющем напряжении 15–20 кВ на четырех разных участках размерами 4×4 мкм каждого образца, точность определения составила ± 0.5 мас. %. Карты в характеристическом излучении, отражающие распределение химических элементов на поверхности образцов, получены наложением пяти последовательных кадров со временем набора 262 с.

Исследование образцов методом локальной спектроскопии комбинационного рассеяния света выполнено на спектрометре iHR320 HORIBA JOBIN Yvon, снабженном микроскопом Olympus BX41, TV камерой и охлаждаемым CCD детектором (He-Ne лазер, 632.8 нм). Спектры КР зарегистрированы с выбранных участков поверхности образцов в 180° геометрии. Дифрактограммы предварительно подготовленных порошков регистрировались

Для цитирования: Еремяшев В.Е., Кориневская Г.Г., Рассомахин М.А., Лебедева С.М. Характеристика цирконосодержащих кристаллических фаз из рубидийсодержащих модельных матричных материалов. Минералогия, 9(4), 67–74. DOI: 10.35597/2313-545X-2023-9-4-5

For citation: Eremyashev V.E., Korinevskaya G.G., Rassomakhin M.A., Lebedeva S.M. Characterization of Zr-bearing crystalline phases from Rb-bearing model matrix materials. Mineralogy, 9(4), 67–74. DOI: 10.35597/2313-545X-2023-9-4-5.

Таблица 1

Характеристики синтезированных образцов

Table 1

Characteristics of synthesized samples

0.9(0.15Na ₂ O–0.1Rb ₂ O–0.05Al ₂ O ₃ –0.2B ₂ O ₃ –0.5SiO ₂)–0.1ZrO ₂							
NRZ-10	Na ₂ O	Rb ₂ O	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	SiO ₂	ZrO ₂	
мол. %	13.50	9.00	4.50	18.00	45.00	10.00	
мас. %	10.24	20.60	5.62	15.34	33.11	15.09	

0.9(0.1Na ₂ O–0.1Rb ₂ O–0.05SrO–0.05Al ₂ O ₃ –0.2B ₂ O ₃ –0.5SiO ₂)–0.1ZrO ₂							
NRSZ-10	Na ₂ O	Rb ₂ O	SrO	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	SiO ₂	ZrO ₂
мол. %	9.00	9.00	4.50	4.50	18.00	45.00	10.00
мас. %	6.68	20.14	5.58	5.49	15.00	32.36	14.75

0.9(0.1Na ₂ O–0.1Rb ₂ O–0.05BaO–0.05Al ₂ O ₃ –0.2B ₂ O ₃ –0.5SiO ₂)–0.1ZrO ₂							
NRBZ-10	Na ₂ O	Rb ₂ O	BaO	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	SiO ₂	ZrO ₂
мол. %	9.00	9.00	4.50	4.50	18.00	45.00	10.00
мас. %	6.50	19.61	8.04	5.35	14.61	31.52	14.36

Таблица 2

Состав кристаллических фаз в исследуемых образцах

Table 2

Composition of crystalline phases in studied samples

№ обр.	№ зоны	Химический состав, мас. %				Вещество
		Rb ₂ O	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	SiO ₂	
NRZ-8	1	37.3	0	25.5	37.2	Цирконосиликат Rb
	2	0.0	0.0	100	0.0	Бадделеит
NRSZ-8	1*	36.6	17.1	0	46.3	Рубиклин
	2	38.2	0	25.3	36.5	Цирконосиликат Rb
	3	0.0	0.0	100	0.0	Бадделеит
NRBZ-8	1	32.1	0	27.0	40.9	Цирконосиликат Rb
	2	0.0	0.0	100	0.0	Бадделеит

Примечание. Анализы приведены к 100 мас. %. * – обнаружено только в образце NRSZ-8.

Note. The analytical total is 100 wt. %. * – found only in sample NRSZ-8.

на дифрактометре Rigaku Ultima IV с CuKα излучением в диапазоне углов 2θ от 5 до 90° (Научно-образовательный центр «Нанотехнологии» ЮУрГУ, аналитик Д.Е. Живулин).

Результаты и обсуждение

На электронно-микроскопических изображениях во всех образцах зафиксированы участки стекла со значительным присутствием кристаллических фаз. Наиболее часто встречаются кристаллы бадделеита ZrO₂ (табл. 2), который образует небольшие неравномерно распределенные включения размером 1–20 мкм. Наблюдается два типа кристаллов, отличающихся степенью совершенства

(рис. 1а). Преобладают идиоморфные короткопризматические кристаллы при подчиненном развитии гипидиоморфных кристаллов (рис. 1а, в, г). Более мелкие кристаллы местами образуют скопления из нескольких зерен. Отличие в морфологии кристаллов бадделеита объясняется тем, что их образование связано как с неполным растворением Zr в расплаве вследствие его избыточного содержания, так и вторичной кристаллизацией бадделеита при разных скоростях охлаждения расплава. В первом случае это определяется ограниченной растворимостью циркония в полученных расплавах, во втором – разной растворимостью в расплаве и стекле и разной скоростью охлаждения вещества вблизи его поверхности и в глубине образцов.

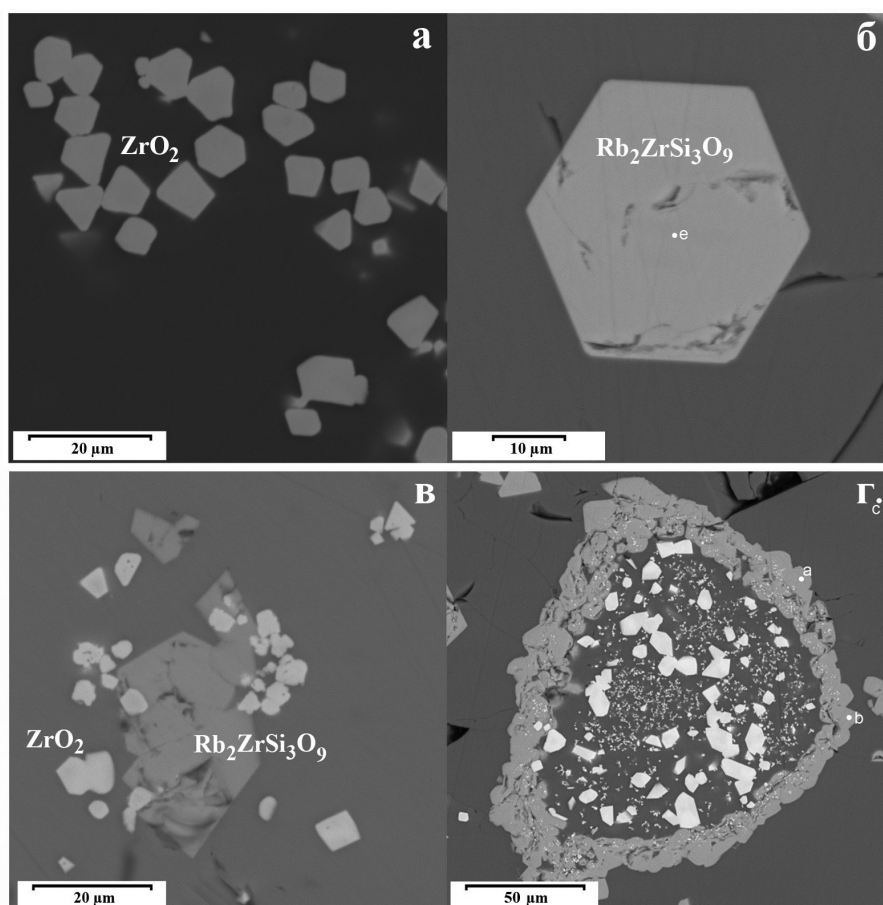


Рис. 1. Электронные изображения кристаллов бадделеита (а, в, г) и цирконосилката Rb (б–г) в синтезированных образцах. Точки а, б, с, е – анализируемые участки.

Fig. 1. BSE images of baddeleyite (a, в, г) and Rb zirconosilicate (б–г) crystals in synthesized samples. Points a, б, с, е – analyzed areas.

Кристаллы, химический состав которых соответствует цирконосилкату Rb с формулой $\text{Rb}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9$ (табл. 2), образуют скопления в матрице (рис. 1в) или кайму около кристаллов бадделеита (рис. 1г). Отдельные кристаллы $\text{Rb}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9$ имеют идиоморфную таблитчатую форму (рис. 1г). Подобные кристаллы состава $\text{Rb}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$, являющиеся структурным аналогом калиевого цирконосилката $\text{K}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9$ (Arima, Edgar, 1980), ранее были синтезированы методом ионного обмена в водной среде (Fewox et al., 2007).

Карты распределения химических элементов в образце NRSZ-10 показывают отдельные небольшие участки с повышенным содержанием Rb, Al, Si и O (рис. 2). Эти участки соответствуют кристаллам алюмосилката Rb с формулой $\text{RbAlSi}_3\text{O}_8$ (рубиниевый микроклин, рубиклин), которые редко встречаются в исследуемом образце.

В спектрах КР кристаллов состава ZrO_2 присутствуют две интенсивные линии с максимумами около 480 и 620 cm^{-1} (рис. 3, спектр 5), что соответствует эталонным спектрам бадделеита (база данных RRUFF) (Fewox et al., 2007). Спектры КР кристаллов $\text{Rb}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9$ имеют один и тот же более сложный набор полос: три близко расположенные 160, 170 и 190 cm^{-1} в низкочастотной части спектра, полосы 360, 430, 480, 515, 560 и 620 cm^{-1} в средней части спектра и полосы 930, 990 и 1060 cm^{-1} в высокочастотной части спектра. Соотношение интенсивности этих полос значительно отличается для разных выбранных кристаллов, что связано с их разной ориентировкой по отношению к плоскости образца (рис. 3, спектры 1–4).

На дифрактограммах всех образцов в области $2\theta = 23\text{--}33^\circ$ присутствует невысокое широкое «галло», характерное для стекол, полученных

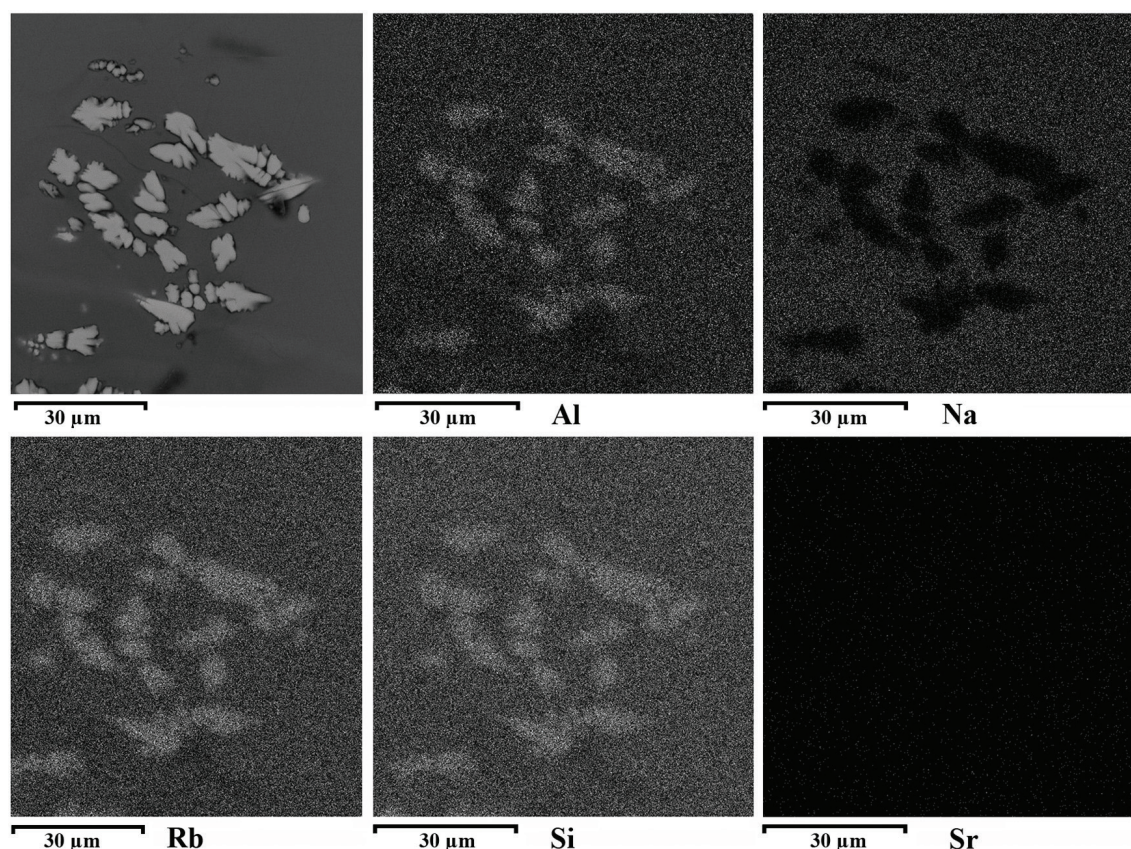


Рис. 2. Электронные изображения алюмосиликата рубидия и карты распределения в нем Al, Na, Rb, Si и Sr.
 Fig. 2. BSE images of Rb aluminosilicate and distribution maps of Al, Na, Rb, Si and Sr.

быстрым охлаждением расплава (рис. 4). Форма данного «галла» и положение его максимума на дифрактограммах одинаковы для всех образцов, что отражает их близкий химический состав и подобие структуры. На всех дифрактограммах доминируют отражения, характерные для кристаллов, изоструктурных с $K_2ZrSi_3O_9$ (Kyono, Kimata, 2001). Параметры гексагональной элементарной ячейки изученных кристаллов $a_0 = 7.0502(7)$, $c_0 = 10.2093(18)$, $V_c = 439.47(8)$. Данный набор отражений соответствует фазе $Rb_2ZrSi_3O_9$ (цирконосилкат Rb). Зафиксированы также отражения, соответствующие ZrO_2 (бадделейт) (Lafuente et al, 2015). Отсутствие на дифрактограмме образца NRSZ-10 отражений, характерных для рубидиевого микроклина $RbAlSi_3O_8$ (Lafuente et al, 2015; Kyono, Kimata, 2001), указывает на незначительное присутствие данной кристаллической фазы в исследуемом образце, которое установлено только методом электронной микроскопии (рис. 2).

Закключение

Образцы матричных материалов системы состава $Na_2O-Rb_2O-SrO(Ba)-B_2O_3-SiO_2-Al_2O_3-ZrO_2$, синтезированные из расплава с высоким содержанием Zr и Rb, характеризуются неоднородной структурой и наличием кристаллических фаз. Во всех образцах, независимо от содержания щелочно-земельных элементов (Ba, Sr), установлено присутствие кристаллов оксида Zr (бадделейта) и циркононосилката Rb. В образце с добавлением Sr дополнительно наблюдается присутствие алюмосиликата Rb. Значительная неоднородность и кристаллизация в этих образцах является следствием избыточного содержания Rb и Zr в расплаве. Полученные результаты имеют значение при обсуждении состояния радиоактивных отходов после их иммобилизации в матричных материалах.

Синтез, подготовка образцов, исследование выбранными методами и обработка результатов выполнены за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-20024, <https://rscf.ru/project/22-23-20024/>.

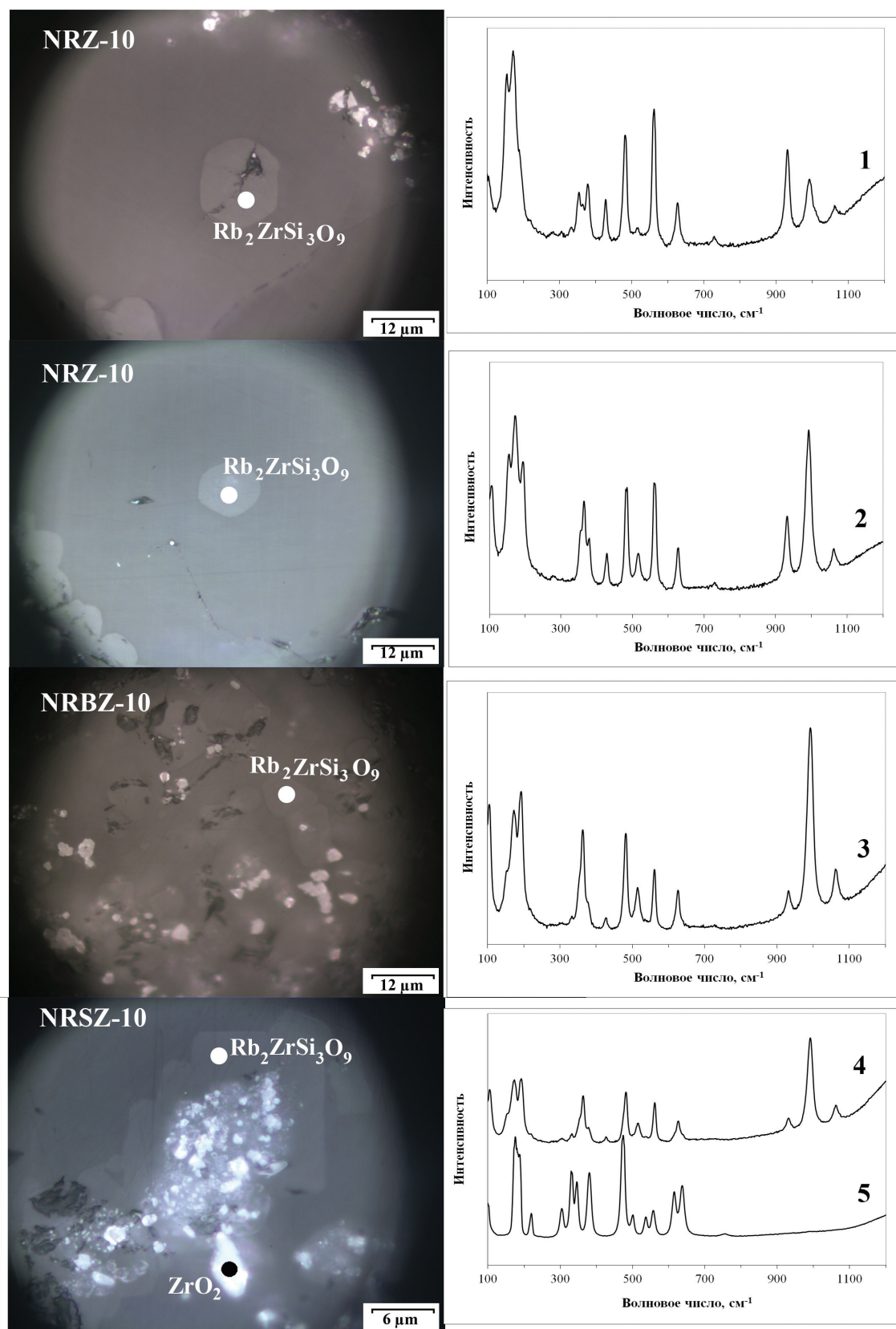


Рис. 3. Спектры КР кристаллов бадделеита и цирконосиликата Rb на поверхности синтезированных образцов.
 Fig. 3. Raman spectra of baddeleyite and Rb zirconsilicate crystals on the surface of synthesized samples

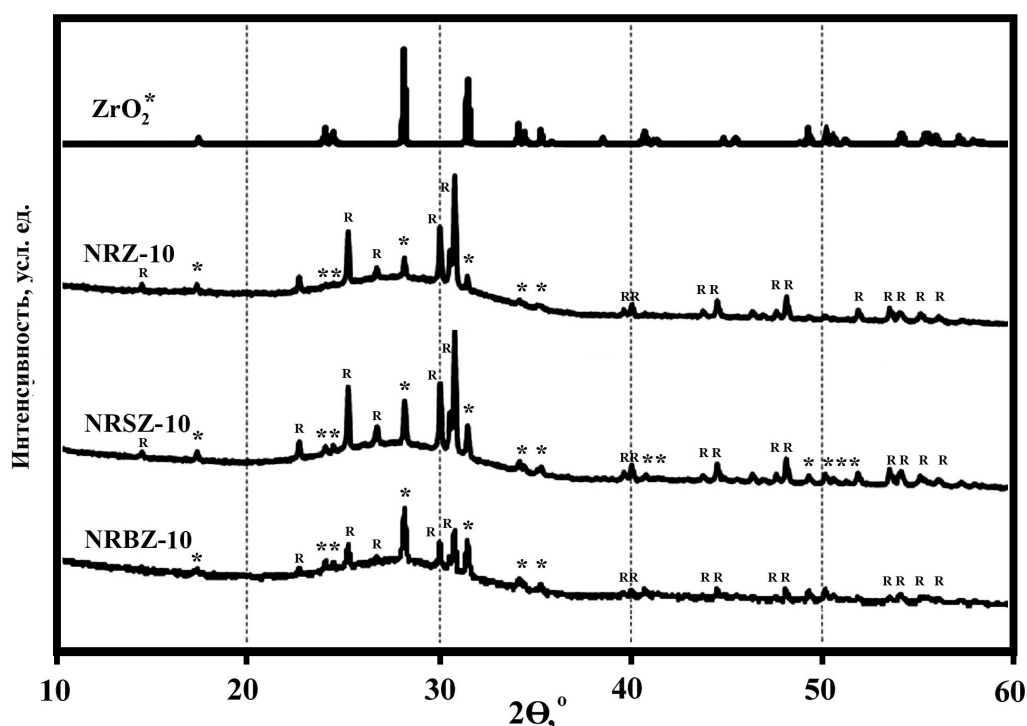


Рис. 4. Дифрактограммы синтезированных образцов.

* – отражения, соответствующие бадделейту, (Lafuente et al., 2015); R – Rb₂ZrSi₃O₉.

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of synthesized samples.

* – reflections corresponding to baddeleyite (Lafuente et al., 2015); R – Rb₂ZrSi₃O₉.

Литература

Еремияшев В.Е., Мазур А.С., Толстой П.М., Осипова Л.М. (2019) Исследование особенностей структуры рубидиевых боросиликатных стекол методом ЯМР-спектроскопии. *Неорганические материалы*, **55**(5), 538–543.

Arima M., Edgar A.D. (1980). Stability of wadeite (Zr₂K₄Si₆O₁₈) under upper mantle conditions: petrological implications. *Contribution to Mineralogy and Petrology*, **72**(2), 191–195.

Caurant D., Loiseau P., Majérus O., Aubin-Chevaldonnet V., Bardez I., Quintas A. (2009) Glasses, glass-ceramics and ceramics for immobilization of highly radioactive nuclear wastes. New York, Nova Science Publishers, 445 p.

Chen H., Marcial J., Ahmadzadeh M., Patil D., McCloy J.S. (2020) Partitioning of rare earths in multiphase nuclear waste glass-ceramics. *International Journal of Applied Glass Science*, **11**, 660–675.

Donald I.W. (2010) Waste immobilization in glass and ceramic based hosts: radioactive, toxic and hazardous wastes. John Wiley & Sons, Ltd, 507 p.

Eremyashev V.E., Zhrebtsov D.A., Osipova L.M., Danilina E.I. (2016) Thermal study of melting, transition

and crystallization of rubidium and caesium borosilicate gasses. *Ceramics International*, **42**, 18368–18372.

Eremyashev V.E., Zhrebtsov D.A., Brazhnikov M.P., Zainullina R.T., Danilina E.I. (2020) Cerium influence on the thermal properties and structure of high-alkaline borosilicate glasses. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **139**(2), 991–997.

Eremyashev V.E., Rassomakhin M.A., Korinevskaya G.G., Zhivulin D.E., Lebedeva S.M., Danilina E.I., Osipov A.A., Bocharov V.N. (2023) Synthesis and study of zirconium-containing sodium-caesium aluminoborosilicate matrix materials. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **617**, 122497.

Fewox C. S., Kirumakki S. R., Clearfield A. (2007) Structural and mechanistic investigation of rubidium ion exchange in potassium zirconium trisilicate. *Chemistry of Materials*, **19**(3), 384–392.

Guo Y., Liu C., Wang J., Ruan J., Li X., Han J., Xie J. (2020) Effect of ZrO₂ crystallization on ion exchange properties in aluminosilicate glass. *Journal of the European Ceramic Society*, **40**(5), 2179–2184.

Keshavarzi A., Russel C. (2012) The effect of TiO₂ and ZrO₂ addition on the crystallization of Ce³⁺ doped yttrium aluminum garnet from glasses in the system Y₂O₃/Al₂O₃/SiO₂/AlF₃. *Materials Chemistry and Physics*, **132**(2), 278–83.

Kyono A., Kimata M. (2001) Refinement of the crystal structure of a synthetic non-stoichiometric Rb-feldspar. *Mineralogical Magazine*, **65**(4), 523–531.

Lafuente B., Downs R.T., Yang H., Stone N. (2015) The power of databases: the RRUFF Project. <http://rruff.info> (accessed 21 February 2023).

Singh B.K., Hafeez M.A., Kim H., Hong S., Kang J., Um W. (2021) Inorganic waste forms for efficient immobilization of radionuclides. *ACS ES&T Engineer*, **1**(8), 1149–1170.

Vienna J.D., Collins E.D., Crum J.V., Ebert W.L., Frank S.M., Garn T.G., Gombert D., Jones R., Jubin R.T., Maio V., Marra J.C., Maty J., Nenoff T.M., Riley B.J., Sevigny G.J., Soelberg N., Strachan D., Thallapally P.K., Westsik Jr. J.H. (2015) Closed fuel cycle waste treatment strategy, FCRD-MRWFD-2015-000674, rev. 0, PNNL-24114. Pacific Northwest National Laboratory, Richland, WA. https://www.pnnl.gov/main/publications/external/technical_reports/PNNL-24114.pdf

References

Arima M., Edgar A.D. (1980). Stability of wadeite ($\text{Zr}_2\text{K}_4\text{Si}_6\text{O}_{18}$) under upper mantle conditions: petrological implications. *Contribution to Mineralogy and Petrology*, **72**(2), 191–195.

Caurant D., Loiseau P., Majerus O., Aubin-Chevaldonnet V., Bardez I., Quintas A. (2009) Glasses, glass-ceramics and ceramics for immobilization of highly radioactive nuclear wastes. New York, Nova Science Publishers, 445 p.

Chen H., Marcial J., Ahmadzadeh M., Patil D., McCloy J.S. (2020) Partitioning of rare earths in multiphase nuclear waste glass-ceramics. *International Journal of Applied Glass Science*, **11**, 660–675.

Donald I.W. (2010) Waste immobilization in glass and ceramic based hosts: radioactive, toxic and hazardous wastes. John Wiley & Sons, Ltd, 507 p.

Eremyashev V.E., Zhrebtsov D.A., Osipova L.M., Danilina E.I. (2016) Thermal study of melting, transition and crystallization of rubidium and caesium borosilicate glasses. *Ceramics International*, **42**, 18368–18372.

Eremyashev V.E., Zhrebtsov D.A., Brazhnikov M.P., Zainullina R.T., Danilina E.I. (2020) Cerium influence on the thermal properties and structure of high-alkaline borosilicate glasses. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **139**(2), 991–997.

Eremyashev V.E., Mazur A.S., Tolstoi P.M., Osipova L.M. (2019) Structure of rubidium borosilicate glasses studied by nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Inorganic Materials*, **55**(5), 500–505.

Eremyashev V.E., Rassomakhin M.A., Korinevskaya G.G., Zhivulin D.E., Lebedeva S.M., Danilina E.I., Osipov A.A., Bocharov V.N. (2023) Synthesis and study of zirconium-containing sodium-caesium aluminoborosilicate matrix materials. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **617**, 122497.

Fewox C. S., Kirumakki S. R., Clearfield A. (2007) Structural and mechanistic investigation of rubidium ion exchange in potassium zirconium trisilicate. *Chemistry of Materials*, **19**(3), 384–392.

Guo Y., Liu C., Wang J., Ruan J., Li X., Han J., Xie J. (2020) Effect of ZrO_2 crystallization on ion exchange properties in aluminosilicate glass. *Journal of the European Ceramic Society*, **40**(5), 2179–2184.

Keshavarzi A., Russel C. (2012) The effect of TiO_2 and ZrO_2 addition on the crystallization of Ce^{3+} doped yttrium aluminum garnet from glasses in the system $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{AlF}_3$. *Materials Chemistry and Physics*, **132**(2), 278–83.

Kyono A., Kimata M. (2001) Refinement of the crystal structure of a synthetic non-stoichiometric Rb-feldspar. *Mineralogical Magazine*, **65**(4), 523–531.

Lafuente B., Downs R.T., Yang H., Stone N. (2015) The power of databases: the RRUFF project. <http://rruff.info> (accessed 21 February 2023).

Singh B.K., Hafeez M.A., Kim H., Hong S., Kang J., Um W. (2021) Inorganic waste forms for efficient immobilization of radionuclides. *ACS ES&T Engineer*, **1**(8), 1149–1170.

Vienna J.D., Collins E.D., Crum J.V., Ebert W.L., Frank S.M., Garn T.G., Gombert D., Jones R., Jubin R.T., Maio V., Marra J.C., Maty J., Nenoff T.M., Riley B.J., Sevigny G.J., Soelberg N., Strachan D., Thallapally P.K., Westsik Jr. J.H. (2015) Closed fuel cycle waste treatment strategy, FCRD-MRWFD-2015-000674, rev. 0, PNNL-24114. Pacific Northwest National Laboratory, Richland, WA. https://www.pnnl.gov/main/publications/external/technical_reports/PNNL-24114.pdf

УДК 549.01:549.02:549.752:553.086

DOI: 10.35597/2313-545X-2023-9-4-6

ГИДРОКСИЛАПАТИТ КОСТНОЙ ТКАНИ: ДИНАМИКА КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИХ ИЗМЕНЕНИЙ ПРИ ОСТЕОПОРОЗЕ

А.А. Бибко¹, О.В. Бухарова¹, Е.А. Коструб²,
А.Г. Мирошниченко³, М.В. Коровкин^{1, 4}

¹ Национальный исследовательский Томский государственный университет,
пр. Ленина 36, г. Томск, 634050 Россия; bibko.geology@gmail.com

² Сибирский государственный медицинский университет, Московский тракт 2,
г. Томск, 634050 Россия

³ Южно-Уральский государственный медицинский университет,
ул. Воровского 64, г. Челябинск, 454092 Россия

⁴ Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
пр. Ленина 30, г. Томск, 634050 Россия

Статья поступила в редакцию 10.11.2023 г., принята к печати 08.12.2023 г.

HYDROXYLAPATITE OF BONE TISSUE: DYNAMICS OF CRYSTALLOCHEMICAL ALTERATIONS UPON OSTEOPOROSIS

A.A. Bibko¹, O.V. Bukharova¹, E.A. Kostrub²,
A.G. Miroshnichenko³, M.V. Korovkin^{1, 4}

¹ National Research Tomsk State University, pr. Lenina 36,
Tomsk, 634050 Russia; bibko.geology@gmail.com

² Siberian State Medical University, Moscovskiy trakt 2, Tomsk, 634050 Russia

³ South Ural State Medical University, ul. Vorovskogo 64, Chelyabinsk, 454092 Russia

⁴ National Research Tomsk Polytechnic University, pr. Lenina 30, Tomsk, 634050 Russia

Received 10.11.2023, accepted 08.12.2023

Аннотация. Костная ткань представляет собой физиогенный органоминеральный агрегат, состоящий из органических (коллаген, жиры, сахара) и минерального (гидроксилапатита) компонентов. Одно из наиболее распространенных заболеваний костной ткани – остеопороз. Оно приводит к нарушению процессов минерализации костной ткани. Для изучения динамики изменений гидроксилапатита при остеопорозе был проведен эксперимент на лабораторных животных с симуляцией системного остеопороза с помощью овариоэктомии (хирургического удаления яичников). При помощи рентгено-спектрального микроанализа определен химический состав минерального компонента костной ткани и проведена статистическая обработка результатов. При развитии остеопороза в гидроксилапатите увеличивается содержание изоморфных примесей (Mg, Al, K). Методами многомерной статистики зафиксирована существенная роль Al при развитии заболевания. Рентгеноструктурный анализ показал, что при развитии остеопороза параметры элементарной ячейки гидроксилапатита костной ткани увеличиваются. Результаты ИК спектроскопии показали наличие карбонатной группы в гидроксилапатите, содержание которой уменьшается при заболевании.

Ключевые слова: гидроксилапатит, костная ткань, остеопороз, биоминерал, структурно-химическая характеристика.

Abstract. Bone tissue is a physiogenic organomineral aggregate consisting of organic (collagen, fats, sugars) and mineral (hydroxlyapatite) components. Osteoporosis is one of the most common bone diseases leading to disruption of bone tissue mineralization processes. To study the dynamics of changes in

hydroxylapatite during osteoporosis, an experiment was conducted on laboratory animals with the simulation of systemic osteoporosis using ovariectomy (the surgical removal of an ovary or ovaries). The chemical composition of the mineral component of bone tissue was studied using electron microprobe analysis with further statistical processing of the results. The osteoporosis of bone tissue results in an increase in the content of isomorphic Mg, Al, and K in hydroxylapatite. A significant role of Al in the development of the disease was established using multivariate statistics methods. The X-ray diffraction revealed the increase in the unit cell parameters of hydroxylapatite with the osteoporosis progression. The results of IR spectroscopy showed the presence of a carbonate group in hydroxylapatite, the content of which decreases with disease.

Keywords: hydroxylapatite, bone tissue, osteoporosis, biomineral, structural and chemical characteristics.

Введение

Остеопороз – это хроническое заболевание костной ткани, основным симптом которого проявляется в хрупкости костей. На данный момент исследованы причины его возникновения, что связано с активным выделением щитовидной железой паратиреоидного гормона (ПТГ), который инициирует «вымывание кальция» из костной ткани, при этом кальций не удерживается в организме и выводится из него (Rachner et al., 2011). Фармакологические исследования в этом направлении позволяют частично улучшить качество жизни людей с таким заболеванием, т. е. приостановить процесс, однако повышенная хрупкость костей у пациентов остается (Meunier et al., 2004). Костная ткань состоит из двух компонентов (гидроксилатапата и коллагена) и относится по классификации биоминеральных объектов к физиогенным органо-минеральным агрегатам (Кораго, 1992). Кость постоянно обновляется. Каждый компонент агрегата, в частности, гидроксилатапатит костной ткани, может как формироваться, так и подвергаться естественной физиогенной резорбции на протяжении всей жизни организма (Glimcher, 1960). Крайнее проявление резорбции сопровождается нарушением структуры костной ткани и приводит к остеопорозу (Скоблин, Белоус, 1968). Химический состав минеральной фазы, с учетом всех возможных изоморфных замещений, весьма сложен. Стехиометрическая формула биогенного гидроксилатапата выглядит так $A_{10}(XO_4)_6Z_2$, где $A = Ca^{2+}, Mg^{2+}, Mn^{3+}, Na^+, K^+, Sr^{2+}, Ba^{2+}$ и Al^{3+} , $X = P^{5+}, C^{4+}, Si^{4+}, Al^{3+}$ и S^{6+} и $Z = (OH)^-, CO_3^{2-}, F^-, Cl^-$ и H_2O .

Биогенный гидроксилатапатит формируется благодаря костеобразующим клеткам (остеобластам), что предполагает сложный механизм образования, который значительно сложнее, чем для любого абиогенного минерала. Изоморфные вариации в минерале связаны с присутствием элементов в организме, механизмом их транспортировки и биохимическими реакциями (Hunter, Goldberg, 1993, 1996; Glimcher, 2006). Расширяют представление о минералообразовании гидроксилатапата результаты модельных экспериментальных исследований с использованием органических молекул (Simon et al., 2009; Casarrubios et al., 2020).

Исследования патологических процессов кости ограничены медико-фармацевтическими рамками. Это биохимические исследования, связанные с анализом биожидкостей пациентов с остеопорозом, без возможности корреляции этих данных с микроструктурными и химическими изменениями в минеральной составляющей кости (Ebeling et al., 2013). Были получены данные по увеличению минеральной плотности костей, что снижало риск внепозвоночных переломов на фоне медикаментозного лечения остеопороза (Reginster et al., 2005). Однако минеральная плотность кости не определяет структурные показатели органо-минерального агрегата, а также не дает полную характеристику качества минерализации.

Таким образом, детальный анализ минеральной составляющей костной ткани позволит точнее описать процессы деминерализации и реминерализации кости, а изучение динамики изменения минеральной составляющей (химического состава и кристаллической структуры) при развитии заболе-

Для цитирования: Бибко А.А., Бухарова О.В., Коструб Е.А., Мирошниченко А.Г., Коровкин М.В. Гидроксилатапатит костной ткани: динамика кристаллохимических изменений при остеопорозе. Минералогия, 9(4), 75–89. DOI: 10.35597/2313-545X-2023-9-4-6

For citation: Bibko A.A., Bukharova O.V., Kostrub E.A., Miroshnichenko A.G., Korovkin M.V. Hydroxylapatite of bone tissue: dynamics of crystallochemical alterations upon osteoporosis. Mineralogy, 9(4), 75–89. DOI: 10.35597/2313-545X-2023-9-4-6.



Рис. 1. Препараты костей для исследований: а – обезвоженные бедренные, большеберцовая и малая берцовая кости; б – бедренная кость после распила с указанием отделов трубчатой кости.

Fig. 1. Studied bone samples: а – dehydrated femur, tibia and fibula; б – femur after cutting, indicating the sections of the tubular bone.

вания будет способствовать пониманию проблемы, а, значит, и эффективности ее решения.

Методы исследований

Для того, чтобы корректно проанализировать гидроксилапатит костной ткани на фоне развития остеопороза был проведен контролируемый эксперимент на лабораторных крысах. В эксперименте при помощи овариоэктомии (хирургического удаления яичников) у крыс был вызван естественный сенильный системный остеопороз. Эксперимент был проведен на двух крысах линии Wistar весом 200–250 г, содержащихся в Центре доклинических исследований Центральной научно-исследовательской лаборатории Сибирского государственного медицинского университета в соответствии с Законодательством Российской Федерации, требованиями и рекомендациями «Руководства по содержанию и использованию лабораторных животных» и ГОСТ Р ИСО 10993-2-2009 «Изделия медицинские. Оценка биологического действия медицинских изделий. Часть 2. Требования к обращению с животными».

Для проведения исследования животные были поделены на две группы: контрольная группа I (одна интактная крыса) и группа II с состоянием после овариоэктомии (одна крыса). Группе животных II в стерильных условиях была проведена двусторонняя овариоэктомия под внутримышечным наркозом (Золетил 100). После проведения оперативных вмешательств обе группы находились

в изолированных условиях. Согласно обобщению А. Комори (Komori, 2015), проявление системного остеопороза после овариоэктомии фиксируется в виде значимого снижения костной массы (более 30 %) в губчатой кости проксимального метафиза большеберцовой кости на 14-й день после операции, в шейке бедренной кости – на 30-й день и в теле поясничного позвонка – на 60-й день. Истончение кортикального слоя наблюдалось между 90 и 120-м днем после операции (Komori, 2015). На 20-е сутки после введения в эксперимент проведены заборы артериальной крови животных и бедренных, большеберцовых и малоберцовых костей. Всего было отобрано две бедренные, две большие берцовые и две малые берцовые кости с каждой особи (рис. 1). Все эксперименты выполнены с соблюдением правил бережного обращения с лабораторными животными и проведения работ с использованием экспериментальных животных.

Отобранные кости были термически обработаны ($T \sim 100^\circ\text{C}$ в течении 10 часов) для денатурации коллагена при сохранении текстуры самой кости. Фрагменты кости были зафиксированы в оптической эпоксидной смоле, затем в пластинах были выведены параллельные рабочие поверхности и отполированы. Полировка проводилась сначала на полировальных бумагах SiC для выравнивания. Затем на алмазных суспензиях в последовательности (размерность зерен/время полировки) при скорости оборотов полировочного диска 300 об/мин: 9 мкм/6 мин, 6 мкм/5 мин, 3 мкм/4 мин и 1 мкм/2 мин.

Морфологические особенности костной ткани, а также химический состав гидроксилатапатита изучены методами рентгеноспектрального микроанализа на сканирующем электронном микроскопе Tescan Mira 3 LMU (Czech Republic), совмещенным с энергодисперсионным безазотным SDD детектором Ultim MAX 40 (Oxford Instruments Analytical Ltd., Великобритания). Для этого пластины были покрыты проводящим материалом (углеродом) в низком вакууме. Параметры съемки при анализе химического состава минералов энергодисперсионным анализатором: ускоряющее напряжение 20 кВ, сила тока 750–860 пА, живое время набора 120 сек, катод вольфрамовый, размер зонда 1–2 мкм. Были использованы стандартные образцы MAC (55 Standard Universal Block Layout+F/Cup, Micro-Analysis Consultants Ltd, UK): SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , $\text{Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]$, $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$, $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$, NaCl , MgF_2 , BaF_2 , $\text{Fe}[\text{S}_2]$, GaP. Количественная оптимизация выполнялась по кобальту. Кристаллохимические коэффициенты в формуле гидроксилатапатита рассчитаны на 16 катионов. Результаты химических анализов были стандартизированы и обработаны при помощи программного пакета Statistica.

Оставшиеся фрагменты костей были измельчены в агатовой ступке для проведения рентгеноструктурного анализа и ИК спектроскопии. Рентгеноструктурный анализ выполнен на рентгеновском дифрактометре HAOYUAN DX-2700BH (Dandong Haoyuan Instrument Co, Ltd, China). Съемка проведена по геометрии Брэгга-Брентано с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения с $\text{NiK}\beta$ -фильтром. Напряжение на трубке составило 40 кВ, ток – 30 мА. Рентгенограммы снимались с шагом 0.02° в интервале $2\text{--}70^\circ 2\theta$ и выдержкой 0.3 сек в точке. Расшифровка дифрактограмм проводилась с помощью программного обеспечения PDF-4 и HighScore.

Для анализа инфракрасных спектров измельченные образцы костей (навеска менее 1 мг) перетирались до фракции 0.01 мм в агатовой ступке, затем тщательно перемешивались с порошком KBr

и прессовались в виде полупрозрачной таблетки. Анализ проводился сразу, чтобы избежать появления микротрещин в таблетке и дополнительной адсорбционной воды. Спектры ИК поглощения регистрировались на спектрофотометре IRPrestige-21 фирмы «Shimadzu» с преобразованием Фурье (FTIR-8400S) в интервале $300\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ с разрешением 0.001 см^{-1} (FT-IR), с помощью программного обеспечения Irsolution. Количество измерений на каждый образец – 10. Количественный анализ отношения CO_3/PO_4 по ИК спектрам выполнен в соответствии с методикой, описанной в работе (Grunenwald et al., 2014).

Результаты исследований

Исследование биохимических показателей артериальной крови экспериментальных особей позволили выявить динамику развития заболевания (табл. 1). Создание модели гипозестрогении (синдрома, обусловленного снижением уровня эстрогенов) путем проведения овариоэктомии способствовало снижению секреции кальцитонина и повышению чувствительности кости к резорбтивному действию ПТГ у крысы из группы II, что означает поддержание содержания Са и Р в крови в гомеостатических уровнях за счет резерва минерального содержания костной ткани. Таким образом, результаты показали, что появились эффекты компенсаторного механизма, указывающие на развитие заболевания у крысы из группы II, а костная ткань крысы из группы I была принята как эталон для сравнения.

В гидроксилатапатите трубчатой кости выделяются эпифиз, сформированный губчатой костной тканью, и диафиз, представленный компактной костной тканью (рис. 1), отличающиеся плотностью размещения гаверсовых систем (остеонов), количеством вставочных пластин и концентрических костных пластинок в остеоне. В костных пластинках расположены клетки (остеоциты), которые

Таблица 1

Содержание видообразующих элементов гидроксилатапатита
в артериальной крови, ммоль/л

Table 1

Content of hydroxylapatite-forming elements in arterial blood, mmol/l

Элемент	Группа I (здоровая)	Группа II (остеопороз)
Са	2.76	3.28
Р	2.35	2.53

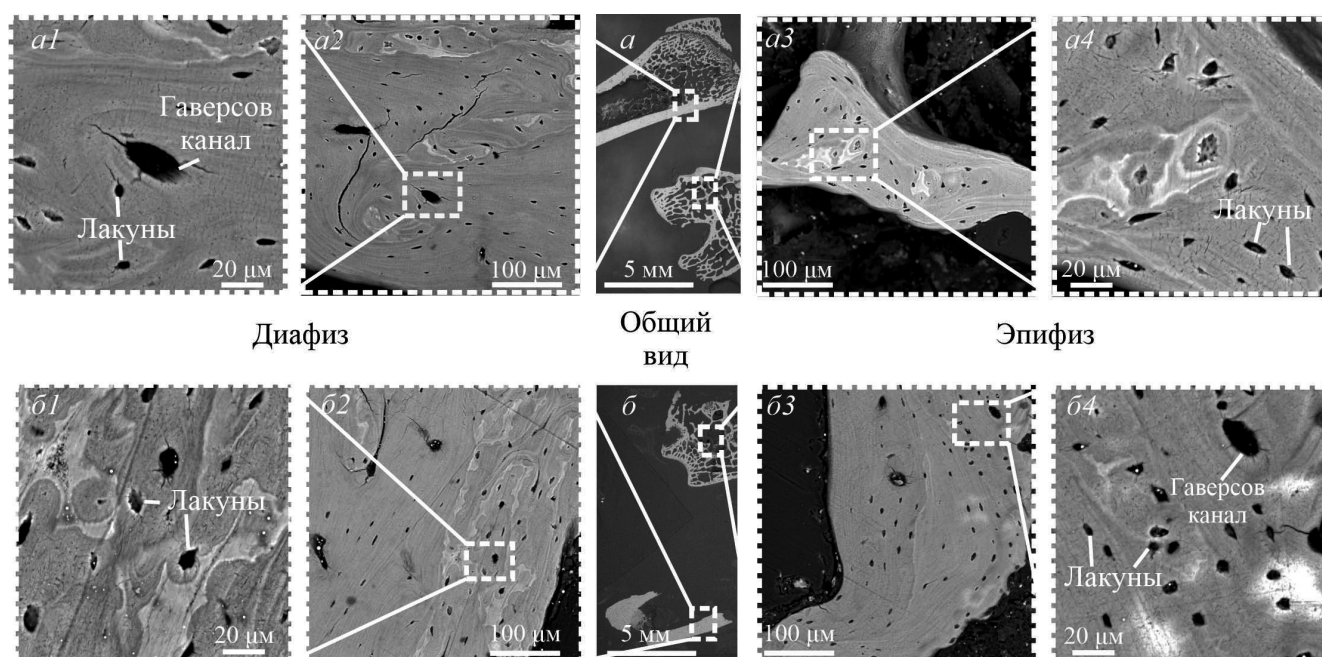


Рис 2. Продольные сечения диафиза и эпифиза трубчатых костей: а – кость здоровой особи; б – кость пораженной остеопорозом особи. BSE-фото.

Fig 2. Longitudinal sections of diaphysis and epiphysis of long bones: а – bone of a healthy individual; б – bone of an individual affected by osteoporosis. BSE images.

участвуют в регуляции обмена Са в организме. Таким образом, строение эпифиза и диафиза определяет динамику остеогенеза.

В продольном спиле кости наблюдаются лакуны: костные полости, в которых размещаются остециты (рис. 2). Гаверсова система в данном сечении не различима, как и спайные линии. Структурно-морфологический рисунок кости хорошо читается в режиме обратно-отраженных электронов, обеспечивающим выделение контрастных зон в оттенках серого. Более темные участки расположены ближе к костным лакунам, светлые – наиболее удалены от них (рис. 2 а2, а3, б2, б3). Размер лакун в костной ткани здоровой особи в эпифизе составляет 6–11 мкм, в диафизе – 8–11 мкм, примерный размер гаверсовых каналов, которые представлены под угловым спилом составляет ~30 мкм (рис. 2 а1, а4). В патогенно измененной костной ткани размер лакун в эпифизе составляет 6–11 и ~14 мкм в диафизе (рис. 2 б1, б4).

Результаты рентгеноспектрального микроанализа позволили охарактеризовать состав кости в различных ее зонах (табл. 2). Суммарное содержание элементов в гидроксилапатите здоровой костной ткани варьирует от 68 до 74 мас. %, тогда как для пораженной остеопорозом оно составляет 61–68 мас. %. Оставшееся количество приходится

на легкие элементы, не определяемые рентгеноспектральным микроанализом. В незначительных количествах присутствуют галогены, причем в гидроксилапатите здоровой кости определяется хлор, в патогенной – фтор. Химический состав гидроксилапатита контрастных участков отличается по суммарному весу присутствующих элементов, в частности Р, Са, S, К.

Бинарные диаграммы распределения содержания видообразующих элементов (Са, Р) показали прямую положительную зависимость между этими компонентами. Коэффициент связи между элементами варьирует от 0.8 до 0.9 (рис. 3). Эта зависимость характерна для всех выделенных типов костей (по состоянию здоровья, по типу костной ткани, по структурно-текстурному рисунку). Однако в гидроксилапатите эпифиза кости, пораженной остеопорозом, концентрации и Р, и Са меньше, чем в кости здоровой особи. Особенностью содержания видообразующих элементов гидроксилапатита диафиза светлых и темных участков является повышенное содержание Р в образцах здоровой кости.

Соотношение содержания Са и Р в гидроксилапатите можно рассматривать как показатель изменения стехиометрической характеристики минеральной составляющей костной ткани, и в абсолютных значениях он меняется незначительно.

Таблица 2

Средний химический состав гидроксилapatита костной ткани (мас. %)

Table 2

Average chemical composition of bone tissue hydroxylapatite (wt. %)

Компоненты	Здоровая				Остеопороз			
	Эпифиз		Диафиз		Эпифиз		Диафиз	
	T3 (72)	C3 (56)	T3 (41)	C3 (41)	T3 (50)	C3 (37)	T3 (24)	C3 (13)
CaO	40.77±3.44	42.00±3.21	38.07±3.19	39.43±3.29	33.91±2.32	36.80±2.52	36.14±2.69	38.74±2.36
P ₂ O ₅	29.31±2.67	29.69±3.62	28.53±1.95	29.03±2.33	25.05±1.94	27.27±1.87	26.21±2.36	27.41±1.10
Na ₂ O	0.57±0.16	0.59±0.27	0.52±0.13	0.50±0.14	0.50±0.09	0.66±0.14	0.51±0.13	0.56±0.14
MgO	0.81±0.15	0.81±0.25	0.88±0.12	0.86±0.14	0.78±0.12	0.87±0.12	0.84±0.15	0.83±0.09
K ₂ O	0.23±0.07	0.23±0.08	0.07±0.08	0.13±0.09	0.17±0.05	0.21±0.04	0.20±0.05	0.18±0.05
Al ₂ O ₃	0.08±0.06	0.09±0.09	0.04±0.06	0.02±0.05	0.12±0.04	0.11±0.05	0.10±0.04	0.10±0.05
SiO ₂ *	–	–	–	–	0.03±0.05	0.03±0.05	0.05±0.05	0.01±0.03
S	0.15±0.11	0.32±0.18	0.03±0.05	0.10±0.13	0.12±0.06	0.12±0.04	0.11±0.03	0.31±0.06
Cl	0.09±0.06	0.05±0.04	0.01±0.02	0.01±0.02	–	–	–	–
F	–	–	–	–	0.02±0.07	0.08±0.13	0.01±0.07	–
Сумма	72.00	73.79	68.14	70.08	60.69	66.15	64.17	68.15
Ca/P, ат. %	1.77	1.79	1.69	1.72	1.72	1.71	1.74	1.79
Позиция А								
Ca, ф.к.	9.77	9.79	9.69	9.76	9.64	9.56	9.70	9.77
Mg	0.27	0.26	0.31	0.29	0.30	0.32	0.32	0.30
Na	0.24	0.26	0.23	0.22	0.25	0.32	0.24	0.25
K	0.05	0.05	0.03	0.03	0.06	0.06	0.06	0.06
Al	0.03	0.03	0.00	0.00	0.03	0.03	0.03	0.03
Позиция Х								
P	5.53	5.46	5.73	5.66	5.61	5.59	5.56	5.45
Si	–	–	–	–	0.02	0.01	0.02	0.00
S	0.07	0.13	0.01	0.04	0.06	0.06	0.06	0.14
Позиция Z								
Cl	0.04	0.03	–	–	–	–	–	–
F	–	–	–	–	0.02	0.06	0.02	–

Примечание. * – присутствие Si может быть артефактом, вызванным подготовкой проб; ТЗ – темная зона; СЗ – светлая зона. В скобках – количество анализов.

Note. * – the presence of Si may be an artifact caused by sample preparation; T3 – dark zone; C3 – light zone. The number of analyses is given in brackets

Впрочем, в гидроксилapatите зоны эпифиза кости, подверженной остеопорозу, значения данного показателя меньше, чем в минеральной фазе здоровой кости, а в зоне диафиза – незначительно больше (табл. 2).

Менее очевидные зависимости содержаний элементов-примесей в гидроксилapatите костной ткани проанализированы с помощью кластерного и факторного анализов. Кластерный анализ выполнен иерархическим методом по алгоритму Варда (Ward, 1966). Поскольку при пробоподготовке использовали порошок SiC, частицы которого могли остаться в кости с признаками остеопороза, Si из

выборки был исключен. Отдельно рассмотрены характер объединения элементов в группах по степени здоровья костной ткани и типу костной ткани. В результате обработки химических анализов гидроксилapatита костной ткани наблюдаются сходная группировка элементов в кластеры (рис. 4).

Для всех рассмотренных выборок отмечают четыре группы: две моноэлементные (группа I – Ca, группа II – P) и группы, объединяющие S, K и Al (группа III), Mg и Na (группа IV). Кальций и P математически не регулируют друг друга и никак не влияют на вариабельность соседних групп. В третьей группе присутствуют вариации в харак-

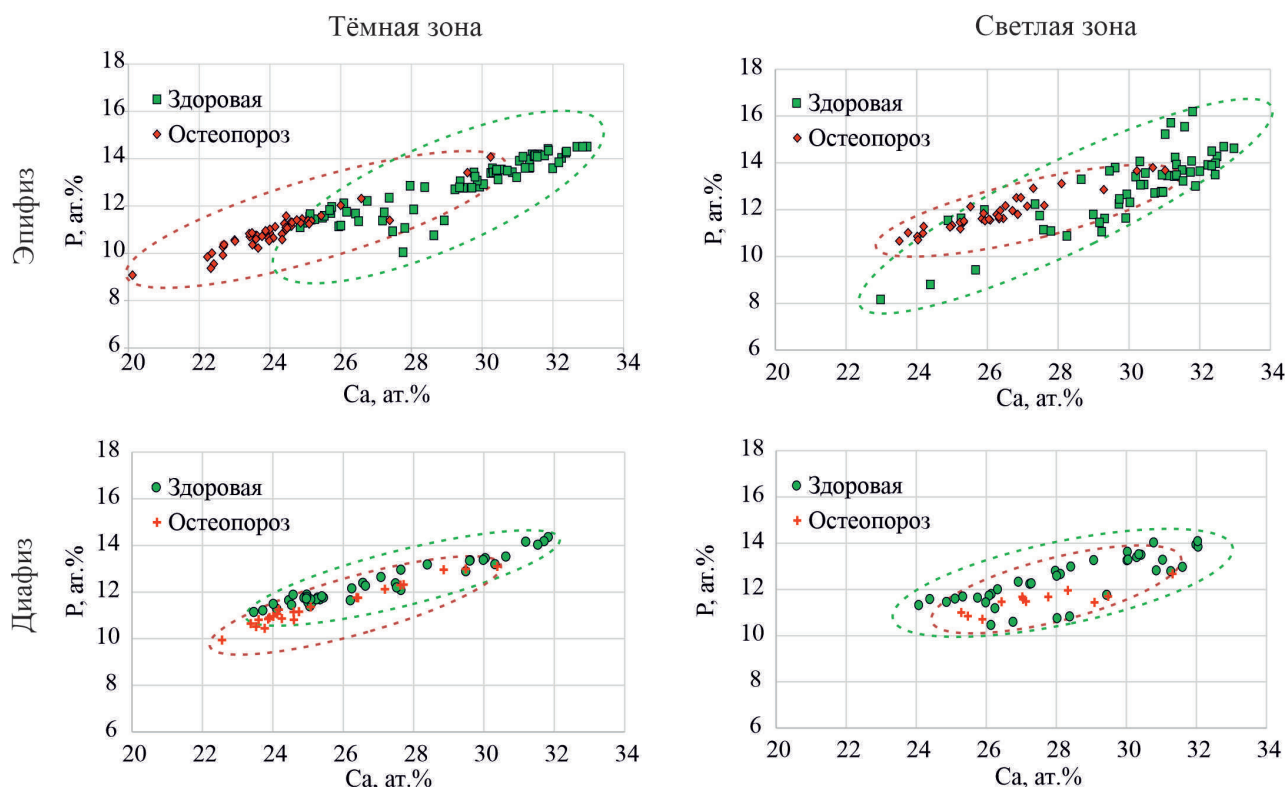


Рис. 3. Корреляция между содержаниями Ca и P в гидроксилапатите здоровой и пораженной остеопорозом костной ткани.

Fig. 3. Ca–P correlation in hydroxylapatite of healthy and osteoporotic bone tissue.

тере связи между элементами, возможно, так отражается характер изоморфного замещения этих элементов в структуре минерала разных зон кости и ее состояния.

В результате факторного анализа методом главных компонент выделено три фактора, описывающих 83 % изменчивости системы (табл. 3). Первый фактор, вносящий максимальный вклад в дисперсию системы (38 %), является генеральным. Он определяется содержанием в минерале видообразующих элементов: P, Ca, а также Mg, который изоморфно замещает Ca. Второй фактор (20.8 % изменчивости системы) определяется наличием важных биогенных (эссенциальных) элементов: K, Na и Mg. При этом элемент с более крупным ионным радиусом (K) выступает в этой системе антагонистом для Mg и Na. Третий фактор (25.25 % изменчивости системы) определяет присутствие условно-эссенциального Al в минерале и противопоставляется эссенциальному Ca (Zoroddu et al., 2019).

Графическое представление результатов факторного анализа позволило показать динамику изменчивости химического состава гидроксилапатита в зависимости от частей трубчатой кости и ее

Таблица 3

Факторные нагрузки распределения элементов биогенного гидроксилапатита здоровой и пораженной остеопорозом костной ткани

Table 3

Factor loadings of distribution of elements of biogenic hydroxylapatite in healthy and osteoporotic bone tissue

Элементы	F1	F2	F3
Na	0.638	−0.004	0.677
Mg	0.793	−0.283	0.400
Al	0.041	0.122	0.931
P	0.958	0.197	0.095
S	0.183	0.579	0.510
K	0.119	0.844	0.096
Ca	0.811	0.523	−0.067
Нагрузка на F, %	38.00	20.80	25.25

Примечание. F1, F2, F3 – факторы 1, 2, 3.

Note. F1, F2, F3 – factors 1, 2, 3.

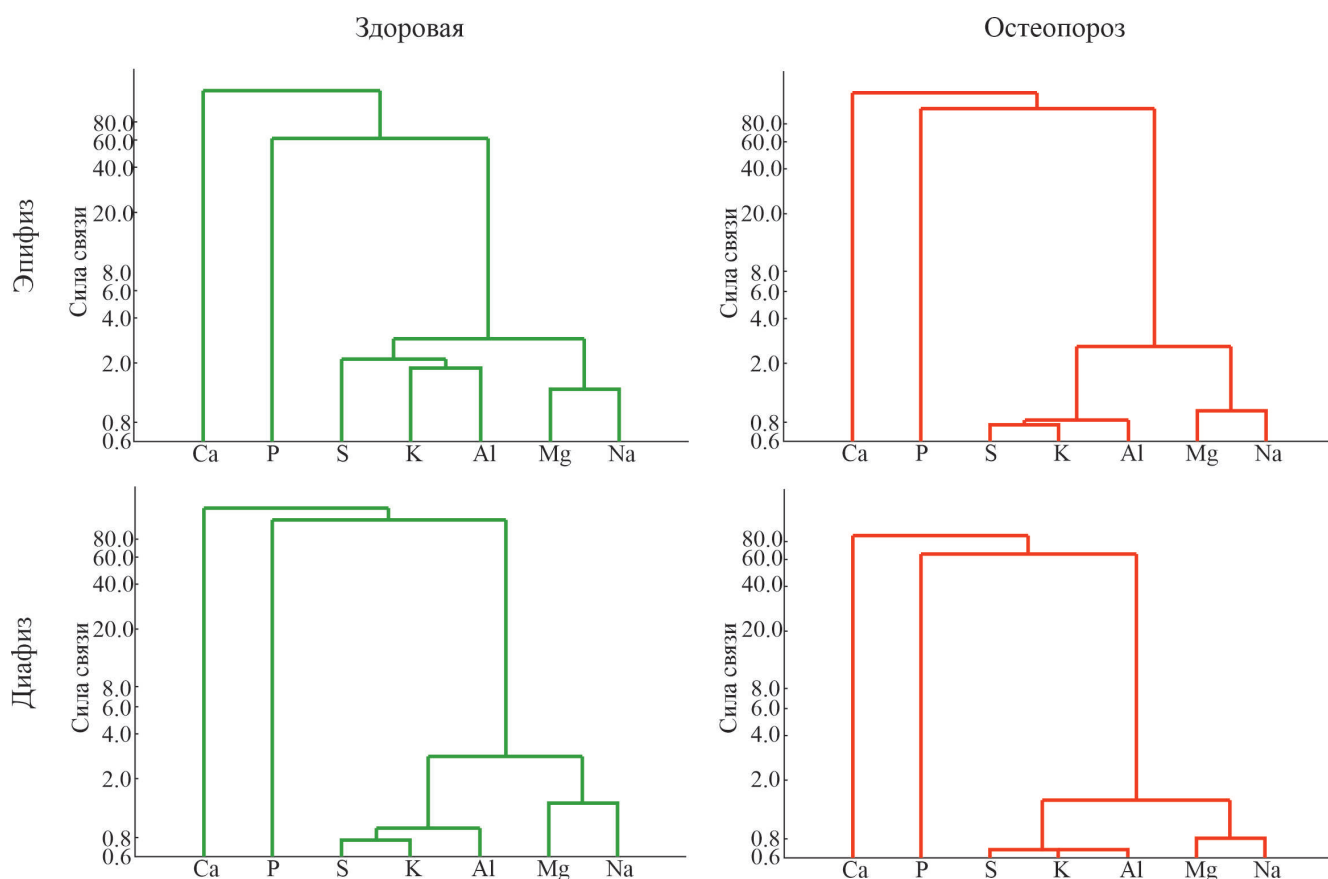


Рис. 4. Кластеризация элементов по результатам химического анализа гидроксипатита здоровой и пораженной остеопорозом костной ткани.

Fig. 4. Clustering of elements based on results of chemical analysis of hydroxylapatite in healthy and osteoporotic bone tissue.

состояния (рис. 5). Область, соответствующая химическому составу гидроксипатита здоровой кости, обширна и занимает три квадранта (рис. 5а). При этом фигуративные точки гидроксипатита эпифиза и диафиза формируют отдельные поля, существенно differing в составе примесных элементов. Для гидроксипатита эпифиза присутствие К предпочтительнее, чем Na и Mg, в отличие от гидроксипатита диафиза. Фигуративные точки состава гидроксипатита пораженной остеопорозом кости группируются в «свободном» четвертом квадранте и образуют компактное поле анализов из диафиза и эпифиза. Очевидно, что в гидроксипатите кости особи, пораженной остеопорозом, происходит замена видообразующих элементов примесными. Поле смещено в противоположную сторону от кальциевого фактора, что может указывать на некоторый дефицит этого элемента, который компенсируется Al, в меньшей степени Mg и Na, либо на изменение биохимии процесса при формировании минеральной фазы (рис. 5б).

Рентгеноструктурный анализ (рис. 6) гидроксипатита кости, пораженной остеопорозом, фиксирует смещение всех рефлексов на дифрактограмме в сторону меньших углов 2Θ , что указывает на увеличение размеров его элементарной ячейки (табл. 4). Расчет элементарной ячейки и ее объема минеральной фазы кости показал незначительное увеличение данных параметров у гидроксипатита особи с остеопорозными изменениями (табл. 4).

Таблица 4

Параметры и объем элементарной ячейки гидроксипатита здоровой и пораженной остеопорозом костной ткани

Table 4

Parameters and unit cell volume of hydroxylapatite from healthy and osteoporotic bone tissue

Параметры	Здоровая	Остеопороз
a, Å	9.41 ± 0.01	9.43 ± 0.03
c, Å	6.85 ± 0.01	6.89 ± 0.01
V, Å ³	526.22	530.60

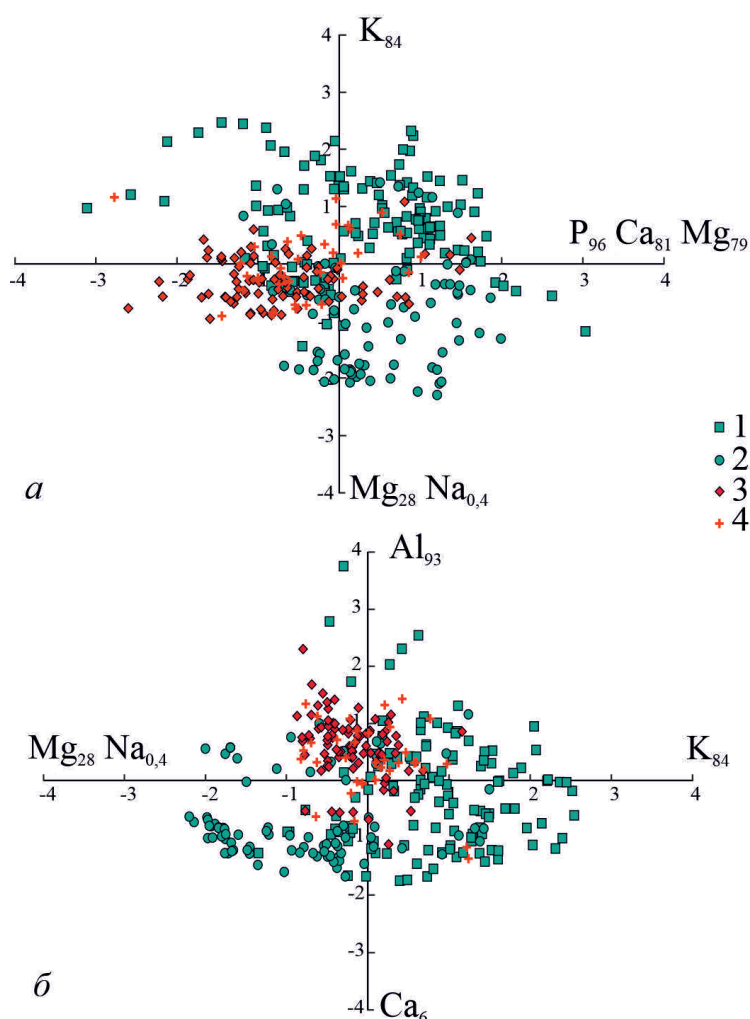


Рис. 5. Факторные нагрузки элементов (табл. 3) в гидроксилапатите костной ткани: а – F1/F2 (ось x – фактор F1, ось y – фактор F2); б – F2/F3 (ось x – фактор F2, ось y – фактор F3).

1, 2 – здоровая кость: 1 – эпифиз, 2 – диафиз; 3, 4 – кость, пораженная остеопорозом: 3 – эпифиз, 4 – диафиз.

Fig. 5. Factor loadings (Table 3) of elements of bone tissue hydroxylapatite: a – F1/F2 (axis x – factor F1, axis y – factor F2); b – F2/F3 (axis x – factor F2, axis y – factor F3).

1, 2 – healthy bone: 1 – epiphysis, 2 – diaphysis; 3, 4 – bone affected by osteoporosis: 3 – epiphysis, 4 – diaphysis.

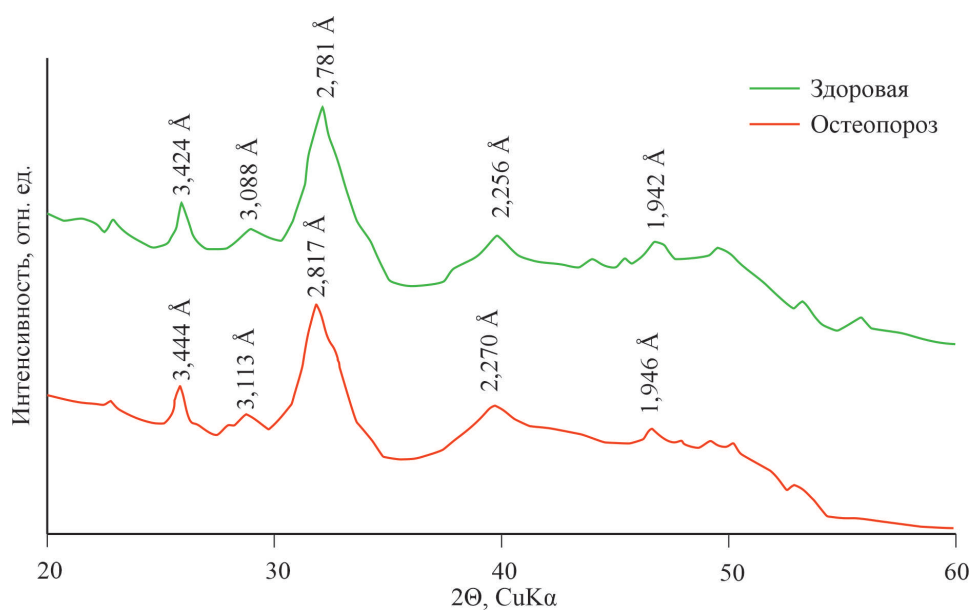


Рис. 6. Дифрактограммы гидроксилапатита здоровой и пораженной остеопорозом костной ткани.

Fig. 6. X-ray diffraction patterns of hydroxylapatite of healthy and osteoporotic bone tissue.

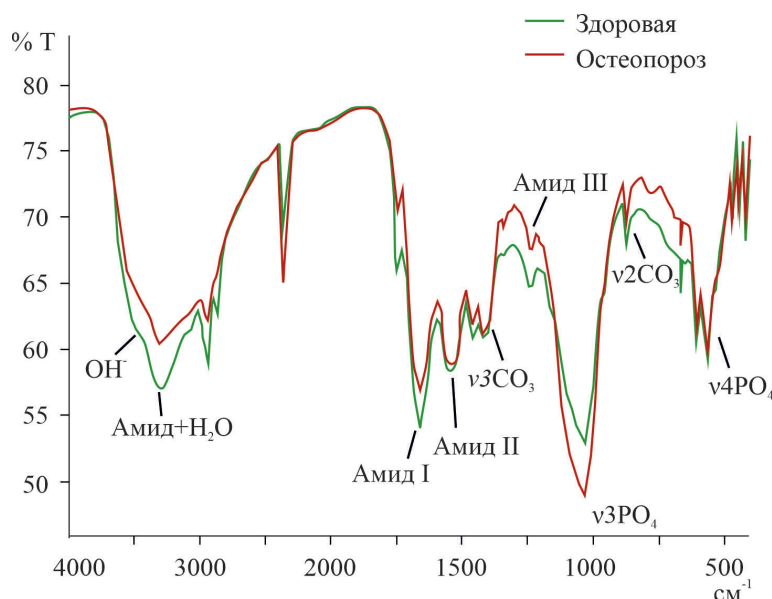


Рис. 7. ИК спектры гидроксилапатита здоровой и пораженной остеопорозом костной ткани.

Fig. 7. IR spectra of hydroxylapatite of healthy and osteoporotic bone tissue.

ИК спектроскопия кости зафиксировала следующие характерные пики (рис. 7): асимметричные деформационные колебания $[\text{PO}_4]^{3-}$ (545 см^{-1}), симметричные деформационные колебания $[\text{CO}_3]^{2-}$ (872 см^{-1}), симметричные валентные колебания $[\text{PO}_4]^{3-}$ (1030 см^{-1}), асимметричные валентные колебания $[\text{CO}_3]^{2-}$ (1420 см^{-1}), пик органических соединений (1223 см^{-1}) (амид III). Обычно пики 1640 и 3450 см^{-1} характеризуют поглощение адсорбированной воды, интенсивность которых уменьшается при вакуумной сушке. В этом же диапазоне присутствуют пики амид II (1560 см^{-1}) и амид I (1650 см^{-1}). Наличие пиков в области $3000\text{--}3500 \text{ см}^{-1}$ характеризует растяжения C–H и N–H в амидах.

Приблизительно рассчитанное содержание CO_3 , входящего в структуру биогенного апатита, составляет $4.3 \text{ мас. \%}$ для гидроксилапатита костной ткани здоровой особи и $3.7 \text{ мас. \%}$ для гидроксилапатита костной ткани с признаками остеопороза.

Обсуждение результатов

Комплексное исследование биогенного апатита в рамках поставленного эксперимента с имитацией биологических процессов позволило получить информацию о динамике изменения различных параметров минеральной фазы костной ткани.

Анализ морфологических элементов структуры кости показал, что на первых этапах развития заболевания размеры лакун и гаверсова канала в

костях остаются неизменными. Соотношение размеров этих полостей по максимальному раскрытию составляет $1 : 3$, т. е. являются стандартными, характерными для генома.

По сумме оксидов в химическом анализе, полученном на СЭМ, гидроксилапатита здоровой и патогенной кости видно, что при появлении первичных остеопорозных признаков суммарное содержание компонентов в минерале уменьшается. Это может быть связано с увеличением в костной ткани (в органо-минеральном агрегате) как органических соединений (Suvorova et al., 2007), так и гидроксогруппы в составе минеральной фазы. Типоморфными являются галогены. Известно, что фтор, а точнее его повышенные концентрации, могут приводить к остеопорозу (Михайлова и др., 2019).

Характер концентрации Ca и P в гидроксилапатите закономерно связан с морфологией кости и ее зонами. В эпифизе, где процесс биохимического обмена протекает более интенсивно, особенно в частях, расположенных ближе к гаверсовым каналам (темные зоны), содержания и P, и Ca в гидроксилапатите патогенно измененных образцов ниже, чем в эталоне. Изменения в зоне диафиза протекают менее интенсивно, о чем свидетельствует содержание Ca и P в эталонной и остеопорозной костной ткани (рис. 3), при этом следует отметить, что при широком разбросе значений содержание Ca и P в больной кости оказывается ниже, чем в эталонной.

Отношение Ca/P в гидроксилапатите описывает степень изменения костной ткани при остеопорозе (Basle et al., 1990; Kourkoumelis et al., 2012). При этом одни авторы указывают, что в пределах компактной ткани значения данного соотношения не меняются и составляют ~2.23 г/кг (Basle et al., 1990), другие фиксируют уменьшение значения Ca/P как в губчатой, так в плотной ткани кости (от 1.88 до 1.80 г/кг) (Kourkoumelis et al., 2012). Наше исследование не добавило определенности, поскольку значения Ca/P в апатите эпифиза при остеопорозе меньше относительно здоровой кости (на 4 %), а в диафизе – больше (на 4 %), что не позволяет трактовать этот показатель однозначно. По всей видимости, использование значения Ca/P в качестве биомаркера пока не оправдано.

Судя по результатам математической обработки данных, патогенный процесс в организме не нарушает общие химические законы, в том числе характер изоморфного замещения химических элементов в структуре гидроксилапатита. Это видно по группировке элементов в кластеры (рис. 4). Если рассматривать общую выборку, т. е. брать за основу признак остеопорозного поражения костной ткани, наблюдается разделение на две группы: химия здоровой кости и химия патогенной (рис. 8). Анализируя дендрограмму, полагаем, что интерес представляет Al и, в меньшей степени, Mg и Na. Факторный

анализ также продемонстрировал ведущие изменения в координатах этих же элементов (Al, Mg, K), которые участвуют в биохимическом синтезе гидроксилапатита.

Акцентным элементом считается Al, поскольку он отвечает за образование фосфатных и белковых комплексов и, как следствие, за формирование кости. В организме концентрация Al в костной ткани самая высокая после легких (Cournot-Witner et al., 1981). В физиогенном процессе Al имеет близкие связи с Ca, P, Mg и Na и при патогенном развитии процессе остеогенеза он образует самостоятельный кластер (рис. 8). Как отмечалось ранее (Trapp, 1983; Clarkson, Sandeson, 1971), он может выступать антагонистом практически любому элементу, входящему в состав гидроксилапатита костной ткани, за исключением Sr и Ba, и может входить как в позицию A, так и в позицию X (Chappard et al., 2016).

Различные вариации замещений должны отражаться в параметрических характеристиках структуры минерала, что напрямую зависит от размера радиусов ионов заместителей видообразующих элементов в позициях A, X, Z. Кальций в структуре апатита находится в позиции A с координационными числами 9 и 7 в соотношении 2 : 3 соответственно. Таким образом, в структуре гидроксилапатита ионы Ca представлены двумя типами (по размерам)

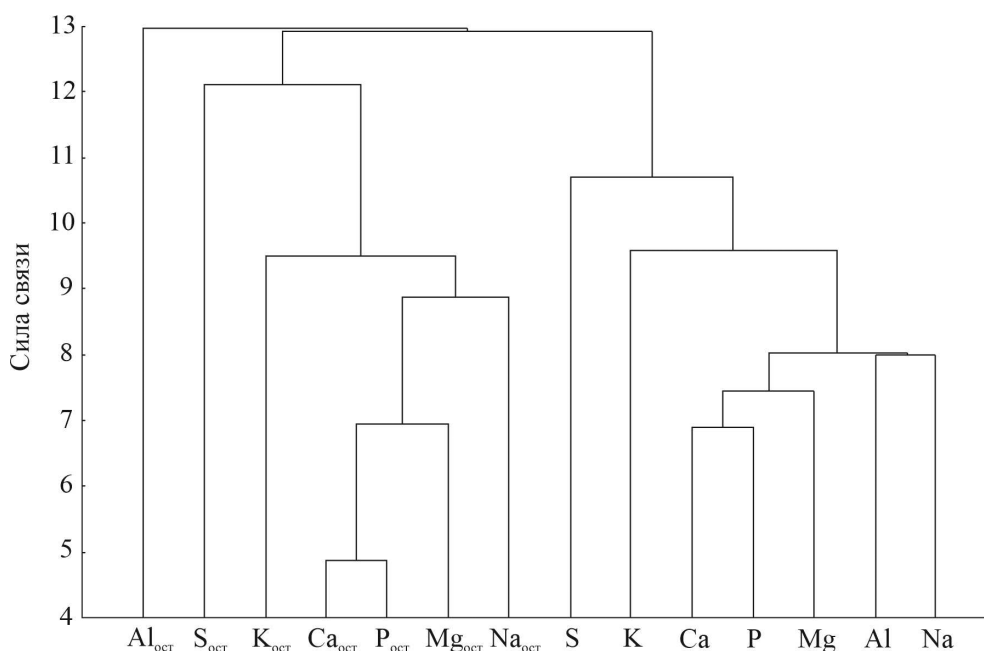


Рис. 8. Общая дендрограмма по результатам химического анализа гидроксилапатита костной ткани.
Fig. 8. General dendrogram based on results of chemical analysis of bone tissue hydroxylapatite.

и становится возможным его замещение ионами с более крупными радиусами (Na^+ и K^+), которые могут занимать позицию с координационным числом 9, с менее крупными (Al^{3+} и Mg^{2+}) в позиции с координационным числом 7 (Posner et al., 1984). Как следствие, увеличение содержания примесных элементов с крупными радиусами может приводить к увеличению параметров элементарной ячейки.

Фосфор входит в состав кислотного остатка ($[\text{PO}_4]^{3-}$), который может замещаться карбонатной группой: $[\text{PO}_4]^{3-} \leftrightarrow [\text{CO}_3]^{2-}\text{F}^-$ (замещения В-типа). Помимо этого, $[\text{CO}_3]^{2-}$ может замещать гидроксильную группу в позиции добавочного аниона (замещение А-типа). Подобные схемы изоморфизма предлагаются многими авторами (Годовиков, 1975; Legros et al., 1987; Chang, Tanaka, 2002; Kono et al., 2022). По результатам эмпирических исследований вхождение группы $[\text{CO}_3]^{2-}$ приводит к увеличению параметров элементарной ячейки гидроксилапатита (Posner, 1969; Elliot, 2002). В нашем случае расчетные значения содержания карбонат-иона в структуре патогенной кости ниже примерно на 15 %, чем в эталонной, на фоне незначительного увеличения (~1 %) размера элементарной ячейки. Однако несмотря на зафиксированные изменения, этот вопрос остается дискуссионным. Так, например, отмечается, что при низкотемпературном воздействии на нестехиометричный гидроксилапатит с карбонатными группами содержание $[\text{CO}_3]^{2-}$ в различных позициях изменяется (Shi et al., 2005). Эти процессы могут идти неодинаково в здоровой и патогенной костной ткани при сушке. Чтобы корректнее оценить этот показатель, необходимо проанализировать содержание $[\text{CO}_3]^{2-}$ в разных позициях точечной ИК спектроскопией (например, ИК спектроскопия нарушенного полного внутреннего отражения) и с большей статистической выборкой.

В связи с этим, снова обращает на себя внимание Al, который в структуре гидроксилапатита может входить как в позицию А, так и в позицию Х (Chappard et al., 2016, Чайкина и др. 2016) и, по данным обзорной работы (Legros et al., 1987), увеличение его содержания будет приводить к увеличению параметров элементарной ячейки. Вероятно, Al предпочтительнее будет занимать позицию Х, поскольку его ионный радиус в 1.2 раза больше, чем у Р, что и будет сказываться на параметрах элементарной ячейки гидроксилапатита. Возможно, именно эта схема изоморфного замещения фиксирует в зоне диафиза начальную стадию остеопороза (меньше Р при равных вариациях Са), в то время

как в зоне эпифиза процесс прошел значительно дальше и мы наблюдаем не только уменьшение содержания Р, но и содержания Са в патогенных костях.

Выводы

В результате детального исследования костной ткани в режиме контролируемого эксперимента по динамике развития остеопороза у лабораторных крыс в период менопаузы выявлены ключевые минералогические и химические критерии проявления заболевания. Морфология органо-минерального агрегата в начальной стадии развития болезни однотипна и не позволяет фиксировать патогенез. Минералогические критерии (химический состав, структура минерала) показали частично ожидаемые результаты. Кристаллическая структура минерала меняется незначительно (увеличивается объем элементарной ячейки). Это может быть причиной изменения устойчивости кристаллов к внешним воздействиям, которые могут проявляться как в физическом (механическом), так и в химическом (диффузия) плане. Показано, что зона эпифиза (губчатая ткань) динамичнее реагирует на биологические изменения. Стехиометрия минеральной фазы остается неизменной. На наш взгляд, особого внимания в качестве примесного элемента заслуживает Al, содержание которого и распределение в патогенной кости представляется значимым по результатам математической обработки данных. Одним из химических маркеров является присутствие хлора в структуре здоровой кости, а в пораженной остеопорозом – фтора. Неожиданно, результаты нашей работы показали уменьшение содержания карбонатной группы в структуре гидроксилапатита кости с остеопорозными изменениями. Эти данные требуют дальнейшего уточнения, наряду с анализом отношения Са/Р гидроксилапатита костной ткани при развитии остеопороза.

Исследования (электронная микроскопия и рентгеноструктурный анализ) выполнены на оборудовании Томского регионального центра коллективного пользования Национального исследовательского Томского государственного университета и на базе аналитической лаборатории кафедры геологии и разведки полезных ископаемых Института природных ресурсов ТПУ (ИК спектроскопия). Центр поддержан грантом Министерства науки и высшего образования Российской Федерации №. 075-15-2021-693 (№ 13.ЦКП.21.0012).

Литература

- Годовиков А.А. (1975) Минералогия. М., Недра, 520 с.
- Кораго А.А. (1992) Введение в биоминералогия. СПб, Недра, 280 с.
- Михайлова Н.Н., Ядыкина Т.К., Бугаева М.С., Данилов И.П., Семенова Е.А., Дорошилов А.В., Килина Л.П., Жукова А.Г. (2019) Клинико-экспериментальные исследования состояния костной ткани при флюорозе. *Медицина труда и промышленная экология*, **59**(6), 364–370.
- Скоблин А.П., Белоус А.М. (1968) Микроэлементы в костной ткани. М., Медицина, 232 с.
- Чайкина М.В., Булина Н.В. Ищенко А.В., Проханов И.Ю. (2016) Исследование процесса замещения фосфата на алюминат в структуре гидроксиапатита при механохимическом синтезе и отжиге. *Химия в интересах устойчивого развития*, **24**(5), 669–678.
- Basle M.F., Rebel A., Mauras Y., Allain P., Audran M., Clochon P. (1990) Concentration of bone elements in osteoporosis. *Journal of Bone and Mineral Research*, **5**(1), 41–47.
- Casarrubios L., Gómez-Cerezo N., Sánchez-Salcedo S., Feito M., Serrano M., Saiz-Pardo M., Ortega L., de Pablo D., Díaz-Güemes I., Fernández-Tomé B., Enciso S., Sánchez-Margallo F., Portolés M., Arcos D., Vallet-Regí M. (2020) Silicon substituted hydroxyapatite/VEGF scaffolds stimulate bone regeneration in osteoporotic sheep. *Acta biomaterialia*, **101**, 544–553.
- Chang M.C., Tanaka J. (2002) FT-IR study for hydroxyapatite/collagen nanocomposite cross-linked by glutaraldehyde. *Biomaterials*, **23**(24), 4811–4818.
- Chappard D., Bizot P., Mabilieu G., Hubert L. (2016) Aluminum and bone: Review of new clinical circumstances associated with Al³⁺ deposition in the calcified matrix of bone // *Morphologie*, **100**(329), 95–105.
- Clarkson D.T., Sanderson J. (1971) Inhibition of the uptake and long-distance transport of calcium by aluminium and other polyvalent cations. *Journal of Experimental Botany*, **22**(4), 837–851.
- Cournot-Witmer G., Zingraff J., Plachot J. (1981) Aluminum localization in bone from hemodialyzed patients: relationship to matrix mineralization. *Kidney International*, **20**(3), 375–385.
- Ebeling P., Daly R., Kerr D., Kimlin M. (2013) Building healthy bones throughout life: an evidence-informed strategy to prevent osteoporosis in Australia. *Medical Journal of Australia*, **2**(S1), 1–9.
- Elliott J.C. (2002) Calcium phosphate biominerals. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **48**(1), 427–453.
- Glimcher M.J. (1960) Specificity of the molecular structure of organic matrices in mineralization. *Calcification in Biological Systems*, 421487.
- Glimcher M.J. (2006) Bone: nature of the calcium phosphate crystals and cellular, structural, and physical chemical mechanisms in their formation. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **64**(1), 223–282.
- Grunenwald A., Keyser C., Sautereau A., Crubézy E., Ludes B., Drouet C. (2014) Revisiting carbonate quantification in apatite (bio) minerals: a validated FTIR methodology. *Journal of Archaeological Science*, **49**, 134–141.
- Hunter G.K., Goldberg H.A. (1993) Nucleation of hydroxyapatite by bone sialoprotein. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **90**(18), 8562–8565.
- Hunter G.K., Hauschka P., Poole A., Rosenberg L., Goldberg H.A. (1996) Nucleation and inhibition of hydroxyapatite formation by mineralized tissue proteins. *Biochemical Journal*, **317**(1), 59–64.
- Komori T. (2015) Animal models for osteoporosis. *European Journal of Pharmacology*, **759**, 287–294.
- Kono T., Sakae T., Nakada H., Kaneda T., Okada H. (2022) Confusion between carbonate apatite and biological apatite (carbonated hydroxyapatite) in bone and teeth. *Minerals*, **12**(2), 170.
- Kourkoumelis N., Balatsoukas I., Tzaphlidou M. (2012) Ca/P concentration ratio at different sites of normal and osteoporotic rabbit bones evaluated by Auger and energy dispersive X-ray spectroscopy. *Journal of biological physics*, **38**, 279–291.
- Legros R., Balmain N., Bonel G. (1987) Age-related changes in mineral of rat and bovine cortical bone. *Calcified Tissue International*, **41**, 137–144.
- Meunier P., Roux C., Seeman E., Ortolani S., Badurski J., Spector T., Cannata J., Balogh A., Lemmel E., Pors-Nielsen S., Rizzoli R., Genant H., Reginster J. (2004) The effects of strontium ranelate on the risk of vertebral fracture in women with postmenopausal osteoporosis. *New England Journal of Medicine*, **350**(5), 459–468.
- Posner A.S. (1969) Crystal chemistry of bone mineral. *Physiological reviews*, **49**(4), 760–792.
- Posner A.S., Blumenthal N.C., Betts F. (1984) Chemistry and structure of precipitated hydroxyapatites. *Phosphate minerals*, 330–350.
- Rachner T.D., Khosla S., Hofbauer L.C. (2011) Osteoporosis: now and the future. *The Lancet*, **377**(9773), 1276–1287.
- Reginster J., Seeman E., De Vernejoul M., Adami S., Compston J., Phenekos C., Devogelaer J., Curiel M., Sawicki A., Goemaere S., Sorensen O., Felsenberg D., Meunier P. (2005) Strontium ranelate reduces the risk of nonvertebral fractures in postmenopausal women with osteoporosis: Treatment of Peripheral Osteoporosis (TROPOS) study. *The Journal of Clinical Endocrinology & Metabolism*, **90**(5), 2816–2822.
- Shi J., Klocke A., Zhang M., Bismayer U. (2005) Thermally-induced structural modification of dental enamel apatite: Decomposition and transformation of carbonate groups. *European Journal of Mineralogy*, **17**(5), 769–776.
- Simon P., Rosseeva E., Buder J., Carrillo-Cabrera W., Knip R. (2009) Embryonic states of fluorapatite–gelatine

nanocomposites and their intrinsic electric field-driven morphogenesis: the missing link on the way from atomistic simulations to pattern formation on the mesoscale. *Advanced Functional Materials*, 19(22), 3596–3603.

Suvorova E.I., Petrenko P.P., Buffat P.A. (2007) Scanning and transmission electron microscopy for evaluation of order/disorder in bone structure. *Scanning: The Journal of Scanning Microscopies*, 29(4), 162–170.

Trapp G.A. (1983) Plasma aluminum is bound to transferrin. *Life Sciences*, 33(4), 311–316.

Ward J. (1963) Hierarchical Grouping to Optimize an Objective Function // *Journal of the American Statistical Association*, 58(301), 236–244.

Zoroddu M., Aaseth J., Crisponi G., Medici S., Peana M., Nurchi V. (2019) The essential metals for humans: a brief overview. *Journal of inorganic biochemistry*, 195, 120–129.

References

Basle M.F., Rebel A., Mauras Y., Allain P., Audran M., Clochon P. (1990) Concentration of bone elements in osteoporosis. *Journal of Bone and Mineral Research*, 5(1), 41–47.

Chaikina M.V., Bulina N.V. Ishchenko A.V., Prosanov I.Yu. (2016) [Study of the process of replacing phosphate with aluminate in the structure of hydroxylapatite during mechanochemical synthesis and annealing]. *Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya [Chemistry for Sustainable Development]*, 24(5), 669–678. (in Russian).

Casarrubios L., Gómez-Cerezo N., Sánchez-Salcedo S., Feito M., Serrano M., Saiz-Pardo M., Ortega L., de Pablo D., Díaz-Güemes I., Fernández-Tomé B., Enciso S., Sánchez-Margallo F., Portolés M., Arcos D., Vallet-Regí M. (2020) Silicon substituted hydroxyapatite/VEGF scaffolds stimulate bone regeneration in osteoporotic sheep. *Acta biomaterialia*, 101, 544–553.

Chang M.C., Tanaka J. (2002) FT-IR study for hydroxyapatite/collagen nanocomposite cross-linked by glutaraldehyde. *Biomaterials*, 23(24), 4811–4818.

Chappard D., Bizot P., Mabilieu G., Hubert L. (2016) Aluminum and bone: Review of new clinical circumstances associated with Al³⁺ deposition in the calcified matrix of bone // *Morphologie*, 100(329), 95–105.

Clarkson D.T., Sanderson J. (1971) Inhibition of the uptake and long-distance transport of calcium by aluminium and other polyvalent cations. *Journal of Experimental Botany*, 22(4), 837–851.

Cournot-Witmer G., Zingraff J., Plachot J. (1981) Aluminum localization in bone from hemodialyzed patients: relationship to matrix mineralization. *Kidney International*, 20(3), 375–385.

Ebeling P., Daly R., Kerr D., Kimlin M. (2013) Building healthy bones throughout life: an evidence-

informed strategy to prevent osteoporosis in Australia. *Medical Journal of Australia*, 2(S1), 1–9.

Elliott J.C. (2002) Calcium phosphate biominerals. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 48(1), 427–453.

Glimcher M.J. (1960) Specificity of the molecular structure of organic matrices in mineralization. *Calcification in Biological Systems*, 421487.

Glimcher M.J. (2006) Bone: nature of the calcium phosphate crystals and cellular, structural, and physical chemical mechanisms in their formation. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 64(1), 223–282.

Godovikov A.A. (1975) [Mineralogy]. Moscow, Nedra, 520 p. (in Russian).

Grunenwald A., Keyser C., Sautereau A., Crubézy E., Ludes B., Drouet C. (2014) Revisiting carbonate quantification in apatite (bio) minerals: a validated FTIR methodology. *Journal of Archaeological Science*, 49, 134–141.

Hunter G.K., Goldberg H.A. (1993) Nucleation of hydroxyapatite by bone sialoprotein. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 90(18), 8562–8565.

Hunter G.K., Hauschka P., Poole A., Rosenberg L., Goldberg H.A. (1996) Nucleation and inhibition of hydroxyapatite formation by mineralized tissue proteins. *Biochemical Journal*, 317(1), 59–64.

Korago A.A. (1992) [Introduction to biomineralogy]. St. Petersburg, Nedra, 280 p. (in Russian)

Komori T. (2015) Animal models for osteoporosis. *European Journal of Pharmacology*, 759, 287–294.

Kono T., Sakae T., Nakada H., Kaneda T., Okada H. (2022) Confusion between carbonate apatite and biological apatite (carbonated hydroxyapatite) in bone and teeth. *Minerals*, 12(2), 170.

Kourkoumelis N., Balatsoukas I., Tzaphlidou M. (2012) Ca/P concentration ratio at different sites of normal and osteoporotic rabbit bones evaluated by Auger and energy dispersive X-ray spectroscopy. *Journal of biological physics*, 38, 279–291.

Legros R., Balmain N., Bonel G. (1987) Age-related changes in mineral of rat and bovine cortical bone. *Calcified Tissue International*, 41, 137–144.

Meunier P., Roux C., Seeman E., Ortolani S., Badurski J., Spector T., Cannata J., Balogh A., Lemmel E., Pors-Nielsen S., Rizzoli R., Genant H., Reginster J. (2004) The effects of strontium ranelate on the risk of vertebral fracture in women with postmenopausal osteoporosis. *New England Journal of Medicine*, 350(5), 459–468.

Mikhailova N.N., Yadykina T.K., Bugaeva M.S., Danilov I.P., Semenova E.A., Doroshilov A.V., Kili-na L.P., Zhukova A.G. (2019) [Clinical and experimental studies of the state of bone tissue in fluorosis]. *Meditsina truda i promyshlennaya ekologiya [Occupational Medicine and Industrial Ecology]*, 59(6), 364–370. (in Russian).

Posner A.S. (1969) Crystal chemistry of bone mineral. *Physiological reviews*, 49(4), 760–792.

- Posner A.S., Blumenthal N.C., Betts F.** (1984) Chemistry and structure of precipitated hydroxyapatites. *Phosphate minerals*, 330–350.
- Rachner T.D., Khosla S., Hofbauer L.C.** (2011) Osteoporosis: now and the future. *The Lancet*, **377**(9773), 1276–1287.
- Reginster J., Seeman E., De Vernejoul M., Adami S., Compston J., Phenekos C., Devogelaer J., Curiel M., Sawicki A., Goemaere S., Sorensen O., Felsenberg D., Meunier P.** (2005) Strontium ranelate reduces the risk of nonvertebral fractures in postmenopausal women with osteoporosis: Treatment of Peripheral Osteoporosis (TROPOS) study. *The Journal of Clinical Endocrinology & Metabolism*, **90**(5), 2816–2822.
- Shi J., Klocke A., Zhang M., Bismayer U.** (2005) Thermally-induced structural modification of dental enamel apatite: Decomposition and transformation of carbonate groups. *European Journal of Mineralogy*, **17**(5), 769–776.
- Simon P., Rosseeva E., Buder J., Carrillo-Cabrera W., Kniep R.** (2009) Embryonic states of fluorapatite–gelatine nanocomposites and their intrinsic electric field-driven morphogenesis: the missing link on the way from atomistic simulations to pattern formation on the mesoscale. *Advanced Functional Materials*, **19**(22), 3596–3603.
- Skoblin A.P., Belous A.M.** (1968) [Microelements in bone tissue]. Moscow, Meditsina, 232 p. (in Russian).
- Suvorova E.I., Petrenko P.P., Buffat P.A.** (2007) Scanning and transmission electron microscopy for evaluation of order/disorder in bone structure. *Scanning: The Journal of Scanning Microscopies*, **29**(4), 162–170.
- Trapp G.A.** (1983) Plasma aluminum is bound to transferrin. *Life Sciences*, **33**(4), 311–316.
- Ward J.** (1963) Hierarchical Grouping to Optimize an Objective Function // *Journal of the American Statistical Association*, **58**(301), 236–244.
- Ward J.** (1963) Hierarchical Grouping to Optimize an Objective Function // *Journal of the American Statistical Association*, **58**(301), 236–244.
- Zoroddu M., Aaseth J., Crisponi G., Medici S., Peana M., Nurchi V.** (2019) The essential metals for humans: a brief overview. *Journal of inorganic biochemistry*, **195**, 120–129.

МИНЕРАЛОГИЯ

Том 9 № 4 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: 29.12.2023

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. 4

ISSN 2313-545X (print)

ISSN 2782-2044 (online)



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 29.12.2023.

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
