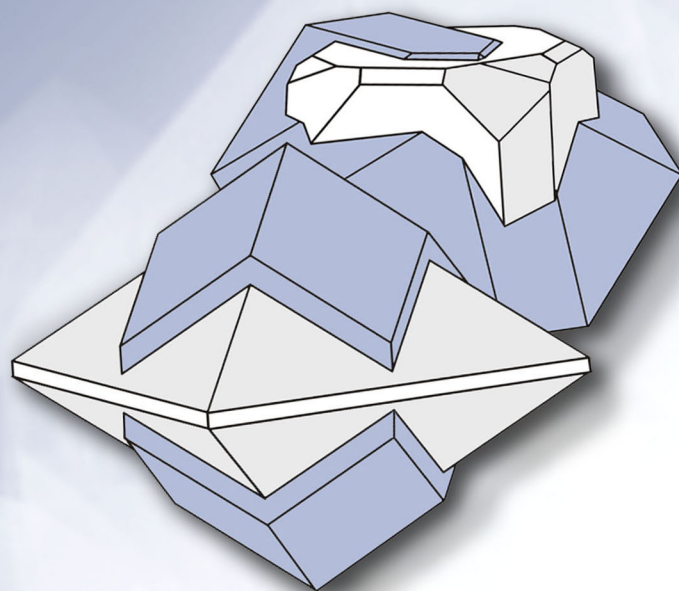


ISSN 2313-545X (print)
ISSN 2782-2044 (online)

МИНЕРАЛОГИЯ MINERALOGY

Том 10 № 3



2024

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

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

МИНЕРАЛОГИЯ

Том 10 № 3 2024 г. Сентябрь

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 10 No 3 2024 September

Founded 2014
Issued 4 times a year

МИНЕРАЛОГИЯ, 2024. Том 10. № 3

Международный научный рецензируемый журнал открытого доступа. 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 «Минералогия» охватывает широкий спектр направлений минералогии, включая глобальную и региональную минералогия и минерогению, минералогия полезных ископаемых, технологическую минералогия, онтогению минералов и топоминералогия, эко- и биоминералогия и археологическую минералогия. Главной особенностью журнала является тесная связь результатов минералогических исследований с приоритетным направлением развития науки в РФ: «Рациональное природопользование».

Главный редактор:

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

Зам. главного редактора:

Е.В. Белогуб, ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН, г. Миасс, Россия

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, ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН (г. Миасс, Россия); И.Ю. Мелекесцева, 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, 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, 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 456137, 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:* www.journal.mineralogy.ru

© ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН

© Авторы статей

MINERALOGY 2024. VOL. 10. NO. 3

International scientific peer-reviewed open-access journal. Issued 4 times per year. Founded in 2014.

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

Mineralogy covers a wide spectrum of the mineralogical sciences including global and regional mineralogy and minerageny, mineralogy of mineral deposits, technological mineralogy, ontogenesis of minerals and topomineralogy, eco- and biomineralogy, and archaeological 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".

Editor-in-Chief:

Valery Maslennikov, SU FRC MG UB RAS, Miass, Russia

Co-Editor:

Elena Belogub, SU FRC MG UB RAS, Miass, Russia

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 Herrington (Natural History Museum, London, UK); Vladimir Krivovichev (St. Petersburg State University, St. Petersburg, Russia); Evgeny Makagonov (Ilmeny State Reserve SU FRC MG UB RAS, Miass, Russia); Irina Melekestseva (SU FRC MG 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 (SU FRC MG UB RAS, Miass, Russia); Svetlana Tessalina (Curtin University, Perth, Australia); Valery Udachin (SU FRC MG UB RAS, Miass, Russia); Yuri Voytekhovsky (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: Ilmeny State Reserve, Miass, Chelyabinsk district, 456137 Russia, SU FRC MG UB RAS

Тел.: +7(3513)29-80-98

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

СОДЕРЖАНИЕ

10(3), 2024

МИНЕРАЛЫ И МИНЕРАЛЬНЫЕ АССОЦИАЦИИ

О СОСТАВЕ И НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННОЙ РАДИОГРАФИИ КРИСТАЛЛОВ ТОПАЗА ИЗ АВТОРСКОЙ КОЛЛЕКЦИИ

В.И. Попова, В.А. Попов, М.А. Рассомахин 5

БИОМИНЕРАЛОГИЯ

НАНОКОМПОЗИЦИЯ ГИДРОКСИЛАПАТИТА КОРТИКАЛЬНОЙ КОСТНОЙ ТКАНИ

А.А. Бибко, Д.В. Лычагин, О.В. Бухарова, Е.А. Коструб, М.О. Хрущеваа 20

МИНЕРАЛОГИЯ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

НОВЫЕ ДАННЫЕ ПО МИНЕРАЛОГИИ РУД Au-Mo-Cu-ПОРФИРОВОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ АК-СУГ (СЕВЕРО-ВОСТОЧНАЯ ТУВА)

М.В. Шадчин, Г.И. Шведов, В.А. Макаров, Б.М. Лобастов, С.А. Сильянов, С.С. Сердюк 32

ШЛИХОГЕОХИМИЧЕСКИЕ АССОЦИАЦИИ ЗОЛОТА БАСЕЙНА РУЧЬЯ КУКУЛЬКИНДЖА (ОХОТСКИЙ РАЙОН ХАБАРОВСКОГО КРАЯ)

А.Я. Нефедова, И.К. Котова, М.А. Павлова, Д.И. Смирнов, Д.А. Гуськов, С.В. Петров 52

CONTENTS

10(3), 2024

MINERALS AND MINERAL ASSEMBLAGES

ABOUT THE COMPOSITION AND NEUTRON ACTIVATION RADIOGRAPHY OF TOPAZ CRYSTALS FROM AN AUTHOR'S COLLECTION

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

BIOMINERALOGY

NANOCOMPOSITION OF HYDROXYLAPATITE FROM CORTICAL BONE TISSUES

A.A. Bibko, D.V. Lychagin, O.V. Bukharova, E.A. Kostrub, M.O. Khrushcheva 20

MINERALOGY OF ORE DEPOSITS

NEW DATA ON ORE MINERALOGY OF THE AK-SUG PORPHYRY Au-Mo-Cu DEPOSIT (NORTHEASTERN TUVA)

M.V. Shadchin, G.I. Shvedov, V.A. Makarov, B.M. Lobastov, S.A. Silyanov, S.S. Serdyuk..... 32

HEAVY CONCENTRATE GOLD ASSOCIATIONS IN THE BASIN OF THE KUKULKINDZHA CREEK (OKHOTSK REGION OF THE Khabarovsk Krai)

A.Ya. Nefedova, I.K. Kotova, M.A. Pavlova, D.I. Smirnov, D.A. Guskov, S.V. Petrov 52



УДК 549.778.347:549.614

DOI: 10.35597/2313-545X-2024-10-3-1

О СОСТАВЕ И НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННОЙ РАДИОГРАФИИ КРИСТАЛЛОВ ТОПАЗА ИЗ АВТОРСКОЙ КОЛЛЕКЦИИ

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 14.04.2024 г., после доработки 20.05.2024 г., принята к печати 06.06.2024 г.

Аннотация. Состав зональных, зонально-секториальных или относительно однородных небольших кристаллов топаза из гранитных пегматитов Украины (Волянь) и России – из Ильменского заповедника (Южный Урал), Орловского и Шерловогорского месторождений (Забайкалье) и месторождения Забытого (Приморье) охарактеризован с помощью сканирующего электронного микроскопа с энергодисперсионным спектрометром и частично – методом лазерной масс-спектропии. Для некоторых топазов приведены фотоэкспозиции нейтронно-активационных радиографий с данными о химическом составе и возможных изотопах, формирующих изображение. По составу исследованные топазы подразделились на три типа: 1) преимущественно фтористые (58 %), 2) фтористо-гидроксильные (21 %), 3) преимущественно гидроксильные (21 %). Показано преимущество метода нейтронно-активационной радиографии для выявления картин зональной и зонально-секториальной неоднородности состава кристаллов топаза.

Ключевые слова: топаз, состав, радиография, Волянь (Украина), Урал, Забайкалье, Приморье (Россия).

Благодарности. Авторы благодарны В.И. Силаеву и А.Ф. Хазову за рациональные замечания.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, связанных с рукописью.

Вклад авторов. В.И. Попова, В.А. Попов – разработка концепции, исследование; М.А. Рассомахин – аналитические/экспериментальные работы; В.И. Попова, В.А. Попов – написание черновика рукописи, визуализация, редактирование финального варианта рукописи. Все авторы одобрили финальную версию статьи перед публикацией.

Для цитирования: Попова В.И., Попов В.А., Рассомахин М.А. О составе и нейтронно-активационной радиографии кристаллов топаза из авторской коллекции. Минералогия, 10(3), 5–19. DOI: 10.35597/2313-545X-2024-10-3-1.

ABOUT THE COMPOSITION AND NEUTRON ACTIVATION RADIOGRAPHY OF TOPAZ CRYSTALS FROM AN AUTHOR'S COLLECTION

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

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

Received 14.04.2024, revised 20.05.2024, accepted 06.06.2024

Abstract. The composition of zoned, zoned-sectorial or relatively homogeneous small topaz crystals from granite pegmatites of Ukraine (Volyn) and Russia (Ilmeny State Reserve in South Urals, Orlovskoe and Sherlovaya Gora deposits in Transbaikalia, and Zabytoe deposit in Primorye) is characterized using scanning electron microscope with energy-dispersive spectrometer and partly by laser mass spectroscopy.

Photoexpositions of neutron activation radiography with data on chemical composition and possible isotopes, which form the pattern, are presented for some topaz crystals. According to the composition, the studied topaz was subdivided on three types according: 1) mostly fluoride (58%); 2) fluoride-hydroxyl (21%); 3) mostly hydroxyl (21%). The advantage of the neutron activation radiography for detecting patterns of zoned and zoned-sectorial heterogeneity of the composition of topaz crystals is shown.

Keywords: topaz, composition, radiography, Volyn (Ukraine), Ural, Transbaikalia, Primorye (Russia).

Acknowledgements. We are grateful to V.I. Silaev and A.F. Khazov for rational comments.

Conflict of interest. The authors declare that they have no conflicts of interest.

Author contribution. V.I. Popova, V.A. Popov – conceptualization, investigation; M.A. Rassomakhin – analytical/experimental works; V.I. Popova, V.A. Popov – writing – original draft, visualization, writing – review & editing. All the authors approved the final version of the manuscript prior to publication.

For citation: Popova V.I., Popov V.A., Rassomakhin M.A. About the composition and neutron activation radiography of the topaz crystals from the author's collection. *Mineralogy*, **10**(3), 5–19. DOI: 10.35597/2313-545X-2024-10-3-1

ВВЕДЕНИЕ

Топазы в гранитоидных породах и пегматитах регионов мира охарактеризованы ранее в справочнике «Минералы» (1972, т. III, вып. 1), где химический состав топазов установлен силикатным и спектральным анализами. В последующие годы с усовершенствованием аналитической аппаратуры данные о топазах пополнялись многими исследователями (Платонов и др., 1984 и мн. др.). Условия нахождения топазов, вариации величины кристаллов, относительное постоянство содержаний главных химических компонентов и элементов-примесей и минеральных микровключений обобщены в справочнике «Типоморфизм минералов» (1989). Естественно, что лучшие по величине, форме, цвету и прозрачности кристаллы топаза пополняли музеи разных стран, исследовательских организаций, а также авторских коллекций.

Исследованная коллекция топазов была собрана нами с помощью коллег в процессе геолого-минералогических исследований 1974–1987 гг. из некоторых месторождений России и Украины. Ранее рентгенофлюоресцентным и спектральным методами и методом лазерной масс-спектрометрии (ЛМС) определены содержания элементов-примесей в топазах (Попов и др., 1992). В одном образце проанализирован изотопный состав Si (Быковский и др., 1987). В ростовых зонах некоторых образцов определен параметр ячейки b_0 топаза (Попова, Долгопят, 1989). Препараты топаза были облучены потоком тепловых нейтронов $1.58 \cdot 10^{11}$ н/см² · с в течение трех минут в канале 119 реактора ВВР-К в Институте ядерной физики АН КазССР в Алма-Ате (ныне – Алматы) с интервалом «охлаждения» (τ) от 5 мин. до 1.5 месяцев и более после облучения с последующими фотоэкспозициями (t_s) длительно-

стью от 15 с до 1.5–3 ч и более на стеклянных фотопластинках «Изоорто» (Попова, 1995). Интенсивно излучавшие участки топазов на радиографиях формировали темные зоны разной интенсивности, которые при печати на фотоснимках отражаются как светлые до белых, а менее излучавшие участки – темные до черных. Результаты изучения ростовой анатомии, выявленной методом нейтронно-активационной радиографии, были дополнены данными неоднородности химического состава кристаллов топаза и приведены в настоящей статье.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе изучены избранные кристаллы топаза из: пегматитов Волыни (Украина) ($n = 4$), копей № 87 и № 411 в Ильменских горах на Южном Урале ($n = 3$), жил Орловского Та-Nb-месторождения в Забайкалье ($n = 3$), пегматитов Шерловой горы в Забайкалье ($n = 4$) и топаз-кварцевых жил месторождения Забытое в Приморье ($n = 7$) (рис. 1). Топазы из друзовых полостей жил разных месторождений обычно разнообразны по габитусу и комбинации форм. Среди исследованных топазов встречались кристаллы от длиннопризматических до «субизометричных» с гранями ромбических призм $m\{110\}$, $l\{120\}$, $f\{011\}$, $d\{101\}$, $p\{102\}$, $M\{230\}$, дипирамид $o\{111\}$, $u\{112\}$ и пинакоидов $c\{001\}$, $b\{010\}$ (рис. 2), а также с участками сложных индукционных поверхностей сокристаллизации с соседними кварцем, полевыми шпатами, слюдами, турмалином и другими минералами. Для исследования анатомии кристаллов использованы 19 плоских пластинок топаза толщиной до 5–10 мм в сечениях, параллельных или перпендикулярных оси $[001]$.

Химический состав топаза и минеральных включений в нем исследован в 2023 г. в Южно-

Уральском федеральном научном центре минералогии и геоэкологии УрО РАН (г. Миасс) с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Vega-3 Tescan с энергодисперсионным спектрометром (ЭДС) Oxford Instruments X-act (аналитик М.А. Рассомахин) и расчетом H_2O .

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Топазы Волыни

Топазы Волыни известны с первой половины XVIII в. в топаз-берилловых пегматитах среди гранитов Коростеньского плутона на северо-западе Украины (рис. 1). В дальнейшем при эпизодической отработке жил добывались коллекционные, ювелирные и технические топазы, разнообразные по величине, форме, цвету и прозрачности. Отмечались находки топазов весом до 100–150 кг; в 1965 г. в камере пегматита с топазами встречен крупный столбчатый кристалл топаза длиной 82 см, толщиной до 43 см и весом 117 кг (Сорокин и др., 1967).

Наиболее привлекательны зональные и зонально-секториальные полихромные кристаллы.

Один из примеров окраски разных пирамид роста по трем сечениям топаза Волыни (рис. 3) – голубой призмы $l\{120\}$, розовой призмы $m\{110\}$ и бесцветных пинакоида $b\{010\}$ и призмы $f\{011\}$ – приведен ранее (Леммлейн, Меланхолин, 1951; цвет дан нами). В другом кристалле топаза пирамида роста пинакоида $b\{010\}$ – розовая, призмы $l\{120\}$ – голубая (Леммлейн, 1948). Ранее указывалось (Бершов, 1970, Платонов, 1976 и др.), что предцентры окраски волынских топазов имеют радиационную природу с образованием комплексов $[Ti_{IV}-O_4F_2]$ в голубых топазах и зонах, а комплексов $[Ti_{IV}-O_4(OH,F)_2]$ и $[Ti_{III}-O_4(OH)_2]$ – в розовых топазах. Отмечалось также, что химический состав голубых и розовых топазов мало отличается, в основном, по содержанию фтора (Платонов и др., 1984).

Нами исследованы топазы в пластинках размером 4–6 см и толщиной ~1 см в срезе $\parallel(001)$, переданные К. Клопотовым в 1982 г. (отобранные, вероятно, из разных жил или полостей). Пластинки топазов прозрачные, с участками граней ромбических призм $m\{110\}$, $l\{120\}$ и розоватыми, голубоватыми, коричневатыми и бесцветными зонами и секторами. В одних кристаллах периферические зоны призмы m – розоватые, в других – голубоватые или



Рис. 1. Местонахождение объектов изученных топазов на Яндекс-карте.

1 – Волынь; 2 – Урал, Ильменские горы; 3, 4 – Забайкалье; 5 – Приморье.

Fig. 1. Location of the studied topaz objects on Yandex map.

1 – Volyn; 2 – Urals, Ilmeny Mountains; 3, 4 – Transbaikalia; 5 – Primorye.

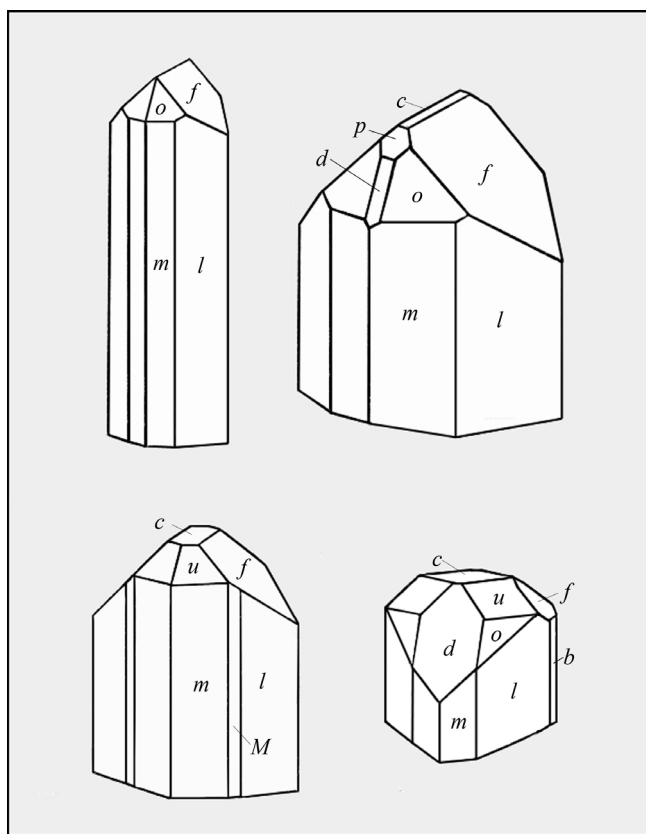


Рис. 2. Обычные формы исследованных кристаллов топаза (индексы форм описаны в тексте).

Fig. 2. Typical forms of the studied topaz crystals (indices of forms are described in text).

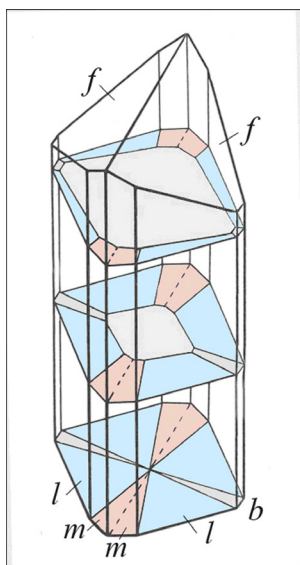


Рис. 3. Схема зонально-секториальной окраски во-лынского топаза в сечениях кристалла по (001).

Fig. 3. Scheme of zoned-sectorial color of the Volyn topaz in crystal sections along (001).

бесцветные, а зоны призмы l – розоватые или бесцветные (рис. 4).

После трех минут облучения реакторными нейтронами окраска топазов стала более интенсивной: розовые участки приобрели красный или фиолетово-красный цвет, голубоватые – ярко-голубой, а первично бесцветные – голубоватый. Зональность и секториальность топазов контрастно проявлена на фото последовательных радиографий (рис. 5), где наиболее активны светлые участки и зоны (исходный препарат № 52 позднее был обколот для анализов относительно формы образца на рис. 4в). Условия выполнения радиографий препаратов топаза: № 50 – τ 5 сут., t 6 ч.; № 51 – τ 15 мин., t 30 с.; № 52а – τ 17 мин., t 15 с.; № 52б – τ 14 мес., t 1.5 мес.; № 49а – τ 1 ч., t 1.5 мин.; № 49б – τ 5 суток, t 6 ч.

Результаты электронно-микроскопических исследований состава топаза были сопоставлены с картинками радиографий.

Топаз № 50. Полихромная пластина размером 6.5 см (рис. 4) после облучения была распиlena на две части (50а, 50б). В препарате 50а установлены следующие вариации состава, мас. %: Al_2O_3 55.87–56.62; SiO_2 32.31–33.05; F 8.18–9.15 с расчетом H_2O^* 1.53–3.09; Σ 99.98–100.01. Топаз розоватых зон сектора призмы m после облучения был менее активен (темный на рис. 5) с содержанием 8.18 мас. % F в периферической зоне роста d (рис. 6а), а в центральной части голубоватых активных зон f (светлых на рис. 5) призмы $f\{011\}$ – 8.22 мас. % F. Эмпирические формулы участков топаза (здесь и далее – расчет на Si = 1): а – $\text{Al}_{2.01}[\text{SiO}_4]\text{F}_{0.88}(\text{OH})_{1.15}$; б – $\text{Al}_{2.03}[\text{SiO}_4]\text{F}_{0.83}(\text{OH})_{1.26}$; с – $\text{Al}_{2.04}(\text{SiO}_4)[\text{F}_{0.85}(\text{OH})_{1.27}]$; д – $\text{Al}_2(\text{SiO}_4)[\text{F}_{0.79}(\text{OH})_{1.21}]$; е – $\text{Al}_{2.06}(\text{SiO}_4)[\text{F}_{0.82}(\text{OH})_{1.36}]$; ф – $\text{Al}_{2.03}(\text{SiO}_4)[\text{F}_{0.80}(\text{OH})_{1.29}]$.

В препарате 50б розоватые участки а, с, д (рис. 6б) содержат 8.29, 7.44 и 7.72 мас. % F, в голубоватом участке «б» – 8.48 мас. % F с эмпирическими формулами состава: а – $\text{Al}_{1.98}[\text{SiO}_4]\text{F}_{0.79}(\text{OH})_{1.15}$; б – $\text{Al}_{2.02}[\text{SiO}_4]\text{F}_{0.82}(\text{OH})_{1.24}$; с – $\text{Al}_2[\text{SiO}_4]\text{F}_{0.71}(\text{OH})_{1.29}$; д – $\text{Al}_2[\text{SiO}_4]\text{F}_{0.74}(\text{OH})_{1.21}$; е – $\text{Al}_{2.16}[\text{SiO}_4]\text{F}_{1.18}(\text{OH})_{1.30}$; ф – $\text{Al}_{2.05}[\text{SiO}_4]\text{F}_{0.86}(\text{OH})_{1.29}$. Участок е выделяется немного повышенными количествами F и Al (рис. 6б, в), что предположительно, связано с микроблоком топаза другой ориентировки.

Топаз № 51. Крупная пластинка с голубоватой периферической зоной и внутренними розовыми зонами призмы $m\{110\}$ и небольшим розовым участком пирамиды роста призмы $l\{120\}$ (рис. 4) после облучения и фотопечати также распиlena на

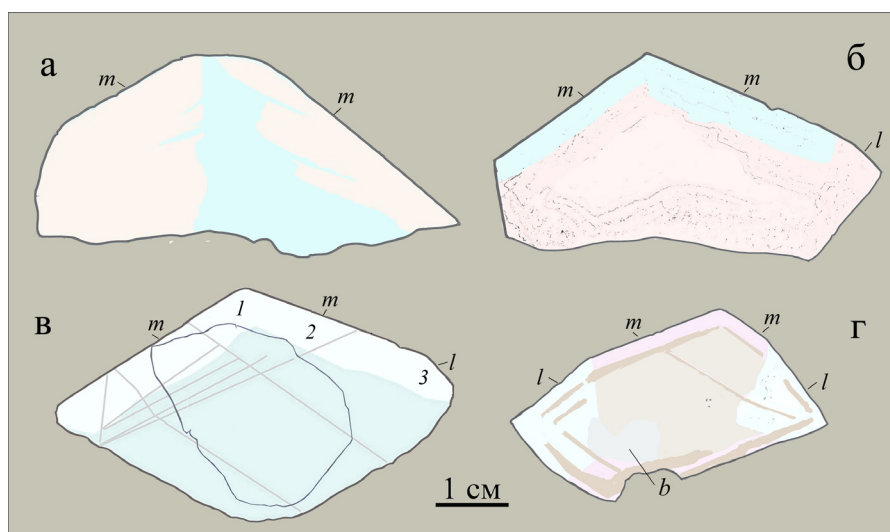


Рис. 4. Вид пластинок топазов Волыни до облучения: а – № 50; б – № 51; в – № 52 (показан контур препарата для электронного микроскопа); г – № 49.

Fig. 4. Plates of the Volyn topaz crystals before radiation: а – no. 50; б – no. 51; в – no. 52 (with contour of the specimen for SEM studies); г – no. 49.

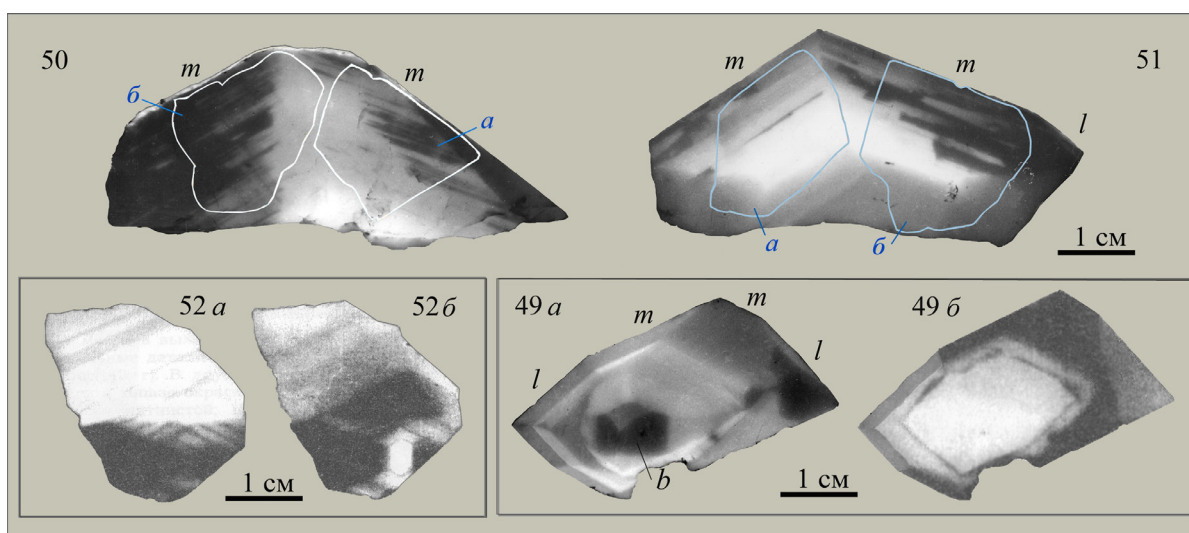


Рис. 5. Результат радиографии фрагментов зонально-секториальных топазов Волыни в сечении (001).

В кристаллах №№ 50 и 51 показаны контуры препаратов (а, б) для электронного микроскопа.

Fig. 5. Result of radiography of fragments of the Volyn zoned-sectorial topaz in section (001).

Contours of specimens for SEM studies are shown in crystals nos. 50 and 51 (а, б).

два препарата (рис. 5 и 7). Препараты 51а и 51б характеризуются следующими вариациями содержания (мас. %): Al_2O_3 56.28–57.01; SiO_2 30.84–31.82; F 12.31–15.98.

В препарате 51а периферическая голубоватая зона роста призмы m (рис. 4а) малоактивна (темная на фото радиографии рис. 5) с повышенным содержанием Al (рис. 4, участок б); внутренние светлые зоны (а, с) содержат меньше F. Эмпирические формулы состава разных участков топаза: а – $\text{Al}_{2.10}(\text{SiO}_4)[\text{F}_{1.29}(\text{OH})_{1.01}]$; б – $\text{Al}_{2.11}(\text{SiO}_4)[\text{F}_{1.35}(\text{OH})_{0.98}]$;

с – $\text{Al}_{2.13}(\text{SiO}_4)[\text{F}_{1.28}(\text{OH})_{1.11}]$; д – $\text{Al}_{2.11}(\text{SiO}_4)[\text{F}_{1.32}(\text{OH})_{1.01}]$.

В препарате 51б участок «а» характеризует состав розовой пирамиды роста призмы $l\{120\}$ с содержанием F 12.31 мас. %, а участки б–ф – зон призмы $m\{110\}$ с голубоватой периферической зоной участка «е» и розовыми внутренними зонами – с 13.35–15.21 мас. % F (рис. 4, 7). Повышенными содержаниями F 15.98 и Al_2O_3 57.01 мас. % выделяется «саблевидный» микроблок г топаза. Составы разных участков топаза характеризуются формулами:

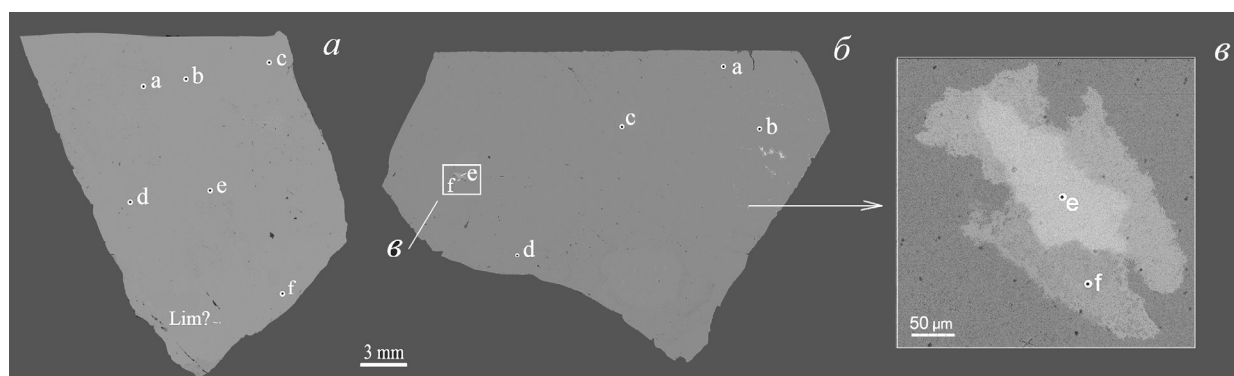


Рис. 6. СЭМ фото фрагмента кристалла топаза № 50 с участками анализов.

Fig. 6. BSE image of fragments of topaz crystal no. 50 with points of analyses.

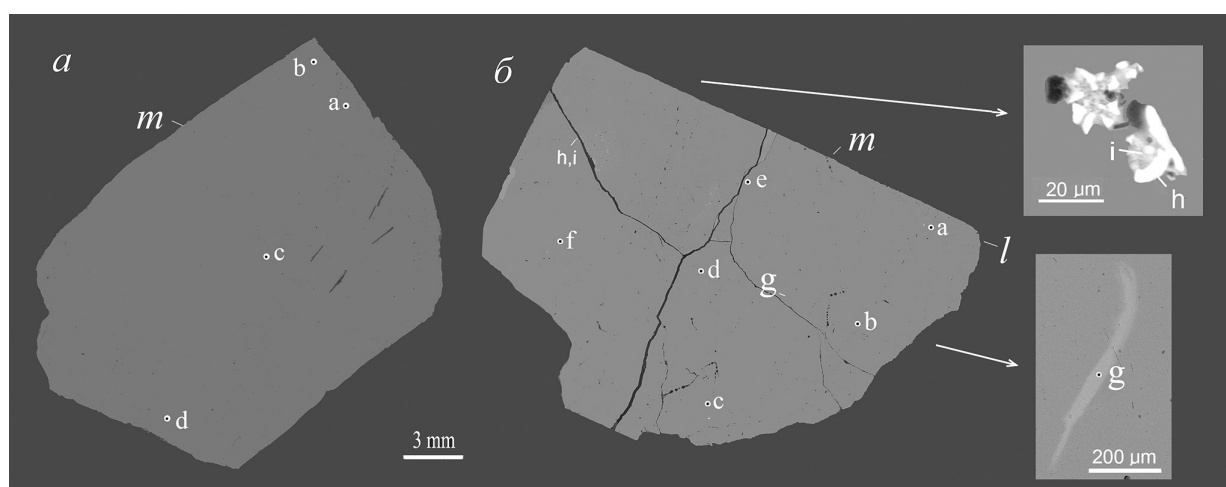


Рис. 7. СЭМ фото фрагмента кристалла топаза № 51 с участками анализов.

Fig. 7. BSE images of fragments of topaz crystal no. 51 with points of analyses.

$a - Al_{2.11}[SiO_4]F_{1.23}(OH)_{1.10}$; $b - Al_{2.11}[SiO_4]F_{1.35}(OH)_{0.98}$; $c - Al_{2.13}[SiO_4]F_{1.38}(OH)_{1.01}$; $d - Al_{2.15}[SiO_4]F_{1.54}(OH)_{0.91}$; $e - Al_{2.14}[SiO_4]F_{1.51}(OH)_{0.91}$; $f - Al_{2.11}[SiO_4]F_{1.55}(OH)_{0.78}$; $g - Al_{2.18}[SiO_4]F_{1.64}(OH)_{0.90}$. В этом топазе встречено микроагрегатное включение (h, i) неизвестных гидроксидов Cs, Na и Rb с примесями Al, K, Ca (мас. %) (табл. 1).

Топаз № 52 – прозрачная голубоватая спайная пластинка с бесцветной периферической зоной призмы $m\{110\}$ (рис. 4в). После облучения потоком нейтронов окраска топаза изменилась: периферическая бесцветная зона призмы $m\{110\}$ приобрела голубой цвет с чередованием пяти зон разной интенсивности, а центральная (первично голубоватая) – стала пятнистой коричневатой-розовой. Участки зон 1–3 исходного топаза № 52 (рис. 4в) были ранее исследованы в МИФИ методом ЛМС (Быковский и др., 1987). Для порошковых проб топаза из периферических зон $1m$ – призмы $m\{110\}$, $2l$

– призмы $l\{120\}$, $3f$ – призмы $f\{011\}$ получены эмпирические формулы: $1m - Al_{1.98}[SiO_4]F_{1.21}(OH)_{0.73}$; $2l - Al_{1.99}[SiO_4]F_{1.12}(OH)_{0.85}$; $3f - Al_{1.99}[SiO_4]F_{1.17}(OH)_{0.80}$. Примеси K, Na, Ca и Fe, вероятно, обусловлены микровключениями полевого шпата.

В упомянутых зонах топаза № 52 определен изотопный состав Si (мас. %): в зоне $1m$ – ^{28}Si 88, ^{29}Si 8.0, ^{30}Si 4.0; в зоне $2l$ – ^{28}Si 88, ^{29}Si 8.4, ^{30}Si 3.6; в зоне $3f$ – ^{28}Si 89, ^{29}Si 7.2, ^{30}Si 3.8 (Быковский и др., 1987). По сравнению со средними данными для природного кремния (мас. %) – ^{28}Si 99.21; ^{29}Si 4.70; ^{30}Si 3.09 (Чупахин и др., 1972), в волынских топазах повышены содержания тяжелых изотопов Si.

На фотоснимке радиографии топаза (рис. 5а) после «охлаждения» в течение 17 минут с экспозицией 15 секунд средняя часть препарата более излучала (светлая), а его неоднородная нижняя часть была менее активна с темными зонами призмы $m\{110\}$ и секущим однородным участком пирами-

Таблица 1

Химический состав включений гидроксидов Cs, Na и Rb (мас. %) в топазе № 516

Table 1

Chemical composition of inclusions of Cs, Na, and Rb hydrochlorides (wt. %) in topaz no. 51b

№ ан.	Na	K	Ca	Al	Cs	Rb	Cl	O	Сумма
h	6.63	0.56	1.24	1.71	40.13	5.76	30.02	13.05	99.10
i	8.21	7.99	—	0.81	14.57	19.99	37.13	4.52	93.22
Эмпирические формулы									
h	$(\text{Cs}_{0.36}\text{Na}_{0.35}\text{Rb}_{0.08}\text{Al}_{0.08}\text{Ca}_{0.04}\text{K}_{0.02})_{0.93}\text{Cl}_{1.02}(\text{OH})_{0.47}$								
i	$(\text{Na}_{0.81}\text{Rb}_{0.52}\text{K}_{0.26}\text{Cs}_{0.26}\text{Al}_{0.08})_{1.95}\text{Cl}_{2.37}$								

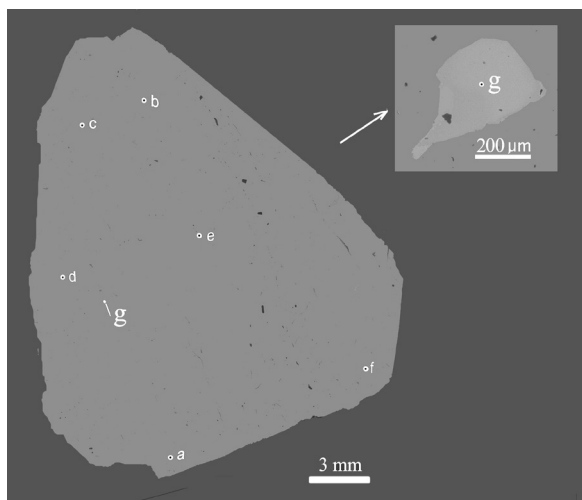


Рис. 8. СЭМ фото фрагмента кристалла топаза № 52 с участками анализов.

Fig. 8. BSE image of fragment of topaz crystal no. 52 with points of analyses.

ды роста пинакоида $b\{010\}$. Через 14 месяцев после облучения и наиболее длительной фотоэкспозиции 1.8 месяцев картина неоднородности топаза изменилась, особенно в его нижней части (рис. 5б), где более излучали внутренние («начальные») светлые зоны пирамид роста призм $f\{011\}$ и $m\{110\}$.

В химическом составе топаза выявлены вариации содержания компонентов (мас. %): SiO_2 30.85–31.52, Al_2O_3 56.14–57.15, F 13.64–14.55. Эмпирические формулы участков а–г (рис. 8): а – $\text{Al}_{2.11}[\text{SiO}_4]\text{F}_{1.37}(\text{OH})_{0.96}$; б – $\text{Al}_{2.17}[\text{SiO}_4]\text{F}_{1.48}(\text{OH})_{1.03}$; с – $\text{Al}_{2.12}[\text{SiO}_4]\text{F}_{1.39}(\text{OH})_{0.97}$; д – $\text{Al}_{2.12}[\text{SiO}_4][\text{F}_{1.38}(\text{OH})_{0.98}$; е – $\text{Al}_{2.13}[\text{SiO}_4]\text{F}_{1.41}(\text{OH})_{0.98}$; ф – $\text{Al}_{2.12}[\text{SiO}_4]\text{F}_{1.52}(\text{OH})_{0.84}$; г – $\text{Al}_{2.18}[\text{SiO}_4]\text{F}_{1.47}(\text{OH})_{1.07}$.

Топаз № 49 в сечении $\sim[001]$ прозрачного кристалла – полихромный с коричневым центральным участком и периферическими бледно-розовыми зонами пирамид роста призм $m\{110\}$, включающих тонкие светло-коричневые зоны

(рис. 4г). В голубоватых и коричневатых зонах роста призмы $l\{120\}$ особо выделяется «ядро» кристалла – почти бесцветный сероватый участок пирамиды роста пинакоида $b\{010\}$. После облучения реакторными нейтронами фотографии последовательных радиографий топаза через 19 минут и 5 суток существенно отличаются картинами и интенсивностью излучения разных зон (рис. 5, кристалл 49а, б). В порошковых пробах разных участков топаза методом ЛМС определены вариации содержания элементов, мас. %: Al 24–25, Si 14–15, F 14.8–15.5, O 41–42 и микропримеси Fe, Ti, Na, Mg (препарат не сохранился и на СЭМ не исследован). По данным ЛМС анализов, эмпирические формулы топаза разных зон относительно близки при дефиците фтора: зона пинакоида $b\{010\}$ – $\text{Al}_{1.98}[\text{SiO}_4]\text{F}_{0.80}(\text{OH})_{1.14}$, внутренняя зона роста призмы $m\{110\}$ – $\text{Al}_{2.01}[\text{SiO}_4]\text{F}_{0.84}(\text{OH})_{1.19}$, периферическая ее зона – $\text{Al}_2[\text{SiO}_4]\text{F}_{0.75}(\text{OH})_{1.25}$; внутренняя зона роста призмы $l\{120\}$ – $\text{Al}_{2.02}[\text{SiO}_4][\text{F}_{1.04}(\text{OH})_{1.02}$, а периферическая зона – $\text{Al}_{2.06}[\text{SiO}_4]\text{F}_{0.78}(\text{OH})_{1.40}$.

Топазы Ильменских гор

Топазы в Ильменских горах на Южном Урале выявлены во второй половине XVIII в. при добыче мусковита из пегматитов; в 1777–1780 гг. встречались топазы весом до 2–3 кг. Позднее топазы найдены в ряде жил амазонитовых и некоторых безамазонитовых гранитных пегматитов, иногда до 10–30 см величиной (Минералы..., 1949; Попов, Попова, 2006). Более обычны бесцветные прозрачные или замутненные кристаллы топаза величиной до 2–3 см, реже встречаются голубоватые или желтоватые. При расчистке копеек находили и крупные полихромные зональные топазы. Так, в копи № 247 добыты кристаллы величиной до 5–10 см с розовой внутренней частью и периферической голубо-

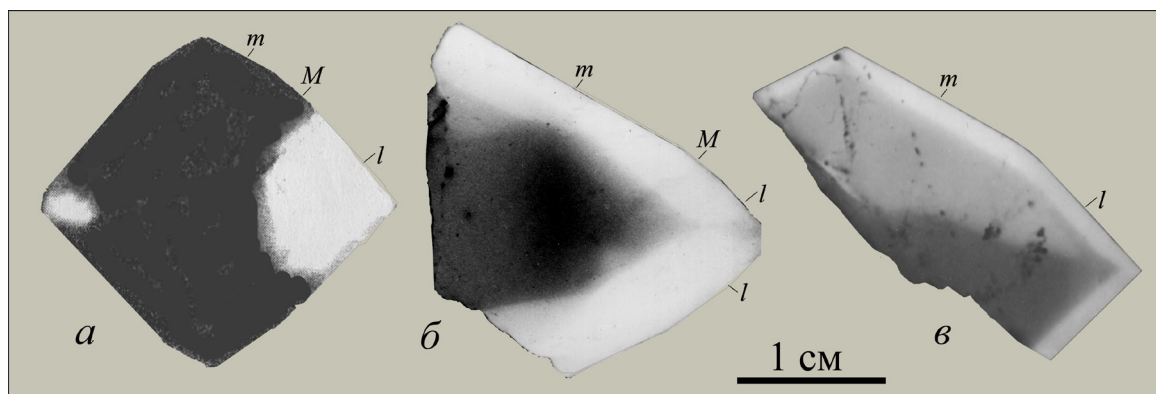


Рис. 9. Результат радиографии фрагментов секториальных и зонально-секториальных кристаллов топаза из копей №№ 50 (а), 87 (б) и 411 (в).

Fig. 9. Result of radiography of fragments of sectorial and zoned-sectorial of topaz crystals from mines nos. 50 (a), 87 (б) и 411 (в).

ватой зоной (Макагонов, 1980). Бесцветные топазы величиной 2.0–2.5 см из друзовых полостей амазонитовых пегматитов копей № 50 (Блюмовской) и № 87 (Лобачевской) на юге Ильменского заповедника, а также из копи № 411 в 2-х км СЗ оз. Таткуль (в северной части заповедника), полученные ранее от В.О. Полякова, после облучения не изменили цвета, а на фотоснимках радиографий в сечении $\sim(001)$ после трех минут облучения в реакторе проявились их контрастная зональность и секториальность (рис. 9).

Топаз из Блюмовской копи № 50 (рис. 9а) в сечении $\perp[001]$ в порошковых пробах из центральной части препарата по данным ЛМС содержит 16.6 мас. % F, из пирамиды роста призмы $l\{120\}$ – 18 мас. % F (препарат не сохранился и полнее не исследован).

Топазы из копей №№ 87 и 411 (рис. 9б, в) после облучения нейтронами приобрели зонально-секториальную неоднородность. Химический состав участков (рис. 10) немного отличается (мас. %): SiO_2 31.59–32.05, Al_2O_3 56.39–56.93, F 11.44–13.29. Эмпирические формулы топаза № 141 из копи № 87 (рис. 9а): а – $\text{Al}_{2.09}[\text{SiO}_4]\text{F}_{1.16}(\text{OH})_{1.11}$, б – $\text{Al}_{2.07}[\text{SiO}_4]\text{F}_{1.31}(\text{OH})_{0.90}$, с – $\text{Al}_{2.12}[\text{SiO}_4]\text{F}_{1.32}(\text{OH})_{1.04}$. В топазе выявлены микровключения торита d – $(\text{Th}_{0.66}\text{Ce}_{0.18}\text{La}_{0.05}\text{Nd}_{0.05}\text{Ca}_{0.03}\text{Pr}_{0.01})_{0.98}[\text{SiO}_4]_{0.65}[\text{PO}_4]_{0.35}$ и шерла е – $\text{Na}_{1.06}(\text{Fe}_{2.83}\text{Mn}_{0.13}\text{Zn}_{0.07}\text{Ti}_{0.06})_{3.09}\text{Al}_6(\text{BO}_3)_3(\text{Si}_{5.97}\text{Al}_{0.03}\text{O}_{18})(\text{OH})_4$.

Топаз № 58 из копи № 411 в периферических зонах роста призм $l\{120\}$ и $m\{110\}$ характеризуется разным составом участков (рис. 10б) с эмпирическими формулами:

а – $\text{Al}_{2.13}[\text{SiO}_4]\text{F}_{1.38}(\text{OH})_{1.01}$; б – $\text{Al}_{2.09}[\text{SiO}_4]\text{F}_{1.18}(\text{OH})_{1.09}$; с – $\text{Al}_{2.07}[\text{SiO}_4]\text{F}_{1.11}(\text{OH})_{1.10}$; д – $\text{Al}_{2.10}[\text{SiO}_4]\text{F}_{1.14}(\text{OH})_{1.16}$.

Топазы Забайкалья

Топазы Забайкалья известны с XVIII в. (Кулибин, 1829; Ферсман, 1962; Загорский и др. (1999) и активно добывались по 2000 г. и позднее. Известно, что в 1839 г. был найден голубоватый прозрачный топаз весом 11 кг, а в 1840 г. – кристалл просвечивающего винно-желтого топаза весом 31 кг (Ферсман, 1962), переданный позднее в Музей Санкт-Петербургского государственного университета. Нами в 1980–1982 гг. были отобраны и исследованы кристаллы топаза из жил Орловского Li-Ta-Nb-месторождения, локализованного в Западном массиве Борщовочного кряжа, и из жил в топазо-кварцевых грейзенах Шерловой горы восточной части гранитного массива Адун-Челон в Восточном Забайкалье (рис. 1).

Орловское месторождение в грейзенизированных литий-фтористых гранитах Западного массива Хангайского плутона в 1960–1980 гг. отрабатывалось карьером, в уступах которого были вскрыты амазонит-кварцевые жилы с топазом, Li-F-слюдами и танталониобатами (Беус, Залашкова, 1965; Попова, Попов, 1982). Исследованные нами бесцветные прозрачные кристаллы топазов размером до 2.5 см после облучения реакторными нейтронами в течение трех минут остались бесцветными и прозрачными с кратковременной голубоватой люминесценцией. На фотоснимках радиографий кристаллы №№ 136 и 138 в сечении $\sim(100)$ зональны и секториальны с активной периферической светлой зоной роста призмы m (рис. 11а, б), а в сечении $\sim(010)$ обломка кристалла № 139 более активны были средние зоны роста призм $l\{120\}$ и $f\{011\}$ (рис. 11в).

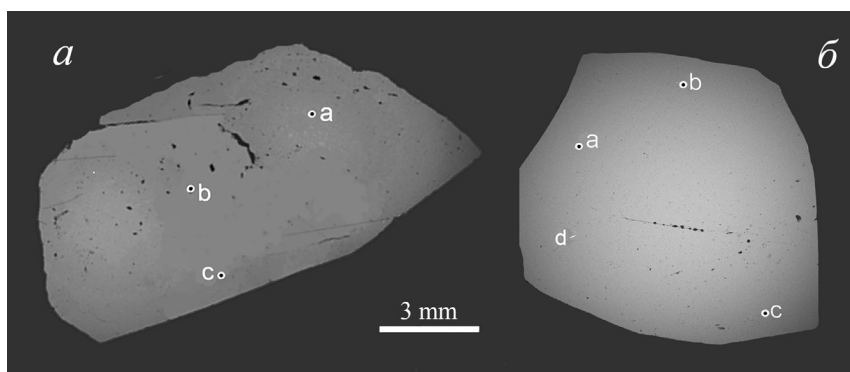


Рис. 10. СЭМ фото фрагментов кристаллов топаза № 141 (а) и № 58 (б) из гранитных пегматитов Ильменского государственного заповедника с участками анализов.

Fig. 10. BSE image of fragments of topaz crystals no. 141 (a) and no. 58 (b) from granite pegmatites of the Ilmeny State Reserve.

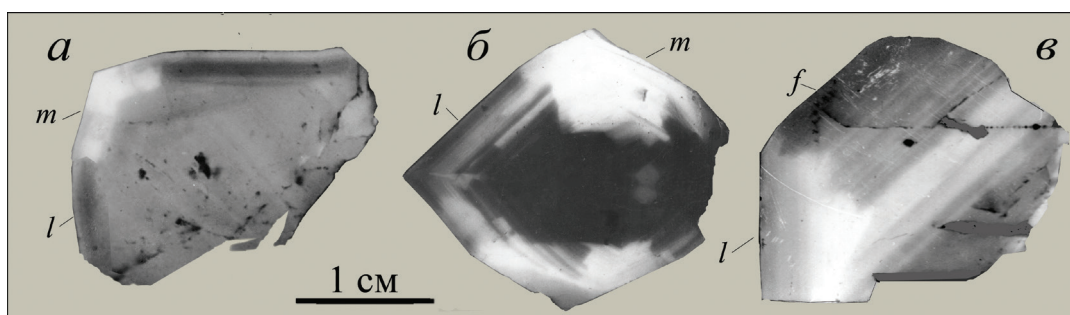


Рис. 11. Результат радиографии фрагментов кристаллов топаза №№ 136 (а), 138 (б) и 139 (в) Орловского месторождения.

Fig. 11. Result of radiography of fragments of topaz crystals nos. 136 (a), 138 (b), and 139 (v) from the Orlovskoe deposit.

Кристаллы топаза (рис. 12) характеризуются следующими вариациями содержания компонентов, мас. %: Al_2O_3 56.19–56.97; SiO_2 31.79–32.44; F 10.21–11.14.

Топаз № 136 в разных участках (рис. 12а) характеризуется близким составом с формулами: а – $\text{Al}_{2.06}[\text{SiO}_4]\text{F}_{1.09}(\text{OH})_{1.09}$ – в периферической зоне призмы $l\{120\}$; б – $\text{Al}_{2.06}[\text{SiO}_4]\text{F}_{1.08}(\text{OH})_{1.10}$ – в периферической зоне призмы $m\{110\}$; с – $\text{Al}_{2.09}[\text{SiO}_4]\text{F}_{1.10}(\text{OH})_{1.17}$ – центр препарата. Стенки полости трещины (е) шириной ~1 мм регенерированы микрокристаллами топаза согласно ориентировке матрикса.

Топаз № 137 (рис. 12б) в участках а–д характеризуется близким составом с формулами: а – $\text{Al}_{2.07}[\text{SiO}_4]\text{F}_{1.08}(\text{OH})_{1.13}$ – в периферической зоне призмы $f\{011\}$; б – $\text{Al}_{2.08}[\text{SiO}_4]\text{F}_{1.0}(\text{OH})_{1.24}$ – в зоне призмы $u\{112\}$ в центре препарата; с – $\text{Al}_{2.07}[\text{SiO}_4]\text{F}_{1.02}(\text{OH})_{1.19}$ и д – $\text{Al}_{2.08}[\text{SiO}_4]\text{F}_{1.00}(\text{OH})_{1.24}$ – в периферических участках призмы $u\{112\}$.

Топаз № 138 (рис. 11б) исследован методом ЛМС в порошковых пробах из зон призм $m\{110\}$ и $l\{120\}$ с расчетными формулами состава: $m\{110\}$

– $(\text{Al}_{1.84}\text{Fe}_{0.06}\text{Ti}_{0.04})_{1.94}[\text{SiO}_4]\text{F}_{0.98}(\text{OH})_{0.84}$; $l\{120\}$ – $(\text{Al}_{1.88}\text{Fe}_{0.04}\text{Ti}_{0.03})_{1.95}[\text{SiO}_4]\text{F}_{1.14}(\text{OH})_{0.71}$. Выявленные в топазе примеси Mg, Li и Rb, вероятно, обусловлены микровключениями турмалина.

Топазы Шерловой горы переданы нам К. Клопотовым и исследованы в сечении (001) трех прозрачных голубоватых до бесцветных кристаллов размером 1.5–2.3 см из бериллсодержащих топаз-кварцевых жил «Разведки Поднебесных» в грейзенизированных литий-фтористых порфировидных гранитах. После облучения в реакторе голубоватый кристалл № 53 изменил цвет на розовато-голубоватый, а бесцветный кристалл № 55 приобрел голубоватую окраску.

Топаз № 53 после облучения реакторными нейтронами на последовательных радиографиях характеризуется разной интенсивностью излучения зон. После «охлаждения» в течение 19 минут и экспозиции в течение 20 секунд внутренние светлые зоны топаза были более активны (рис. 13а), а на позднем фотоснимке (после «охлаждения» в течение 8 час. 15 мин. и экспозиции в течение 1.5 часа) проявилась их контрастная зонально-сек-

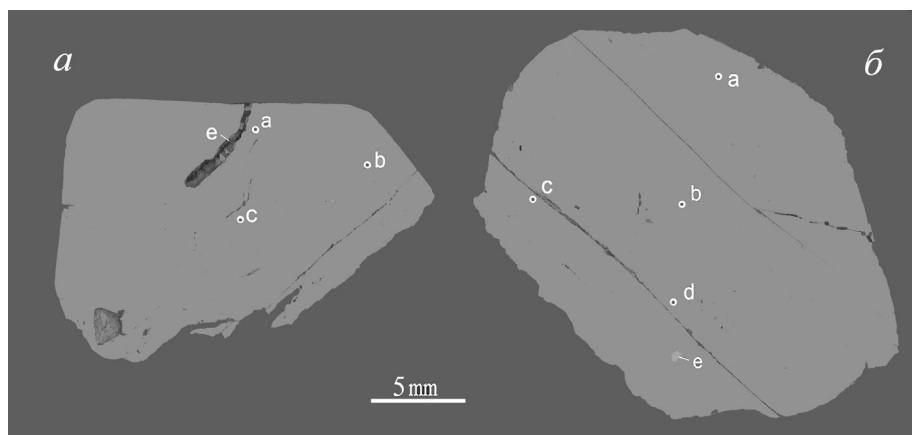


Рис. 12. СЭМ фото фрагментов кристаллов топаза № 136 (а) и № 137 (б) Орловского месторождения с участками анализа.

Fig. 12. BSE image of fragments of topaz crystals nos. 136 (a) and 137 (b) of the Orlovskoe deposit with points of analyses.

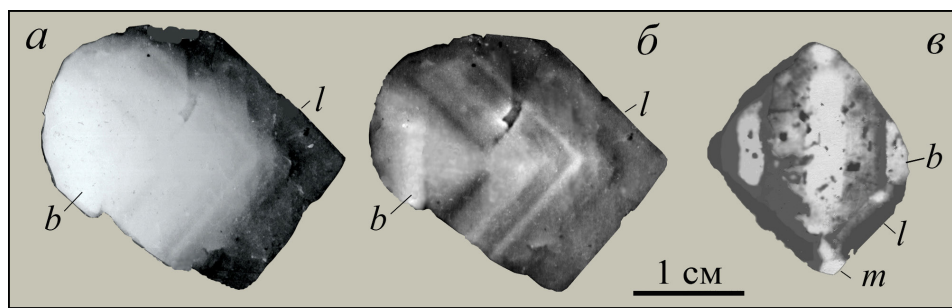


Рис. 13. Результат радиографии фрагментов кристаллов топаза № 53 (а, б) и № 55 (в) в сечении (001) из жил Шерловой Горы.

Fig. 13. Result of radiography of fragments of topaz crystals nos. 53 (a, б) and 55 (в) in section (001) from the Sherlovaya Gora veins.

ториальная неоднородность (рис. 13б), включая и внутреннюю активную светлую зону пинакоида $b\{010\}$. Препарат не сохранился (не исследован на СЭМ).

Топаз № 55 – неоднородно-зональный с обилием микровключений и пор с активно-излучающими светлыми участками зон призмы $m\{110\}$ и пинакоида $b\{010\}$ на снимке радиографии (рис. 13в). Вариации содержания компонентов в топазе № 55 (рис. 14а) составили (мас. %): Al_2O_3 56.01–56.79; SiO_2 31.05–31.43; F 13.67–14.78; Σ 101.89–101.97. Эмпирические формулы состава участков топаза: а – $\text{Al}_{2.13}[\text{SiO}_4]\text{F}_{1.38}(\text{OH})_{1.01}$ – в периферической зоне призмы $m\{110\}$; б – $\text{Al}_{2.14}[\text{SiO}_4]\text{F}_{1.47}(\text{OH})_{0.95}$ – в центральном участке кристалла; с – $\text{Al}_{2.13}[\text{SiO}_4]\text{F}_{1.51}(\text{OH})_{0.88}$ – в периферической зоне пинакоида $b\{010\}$.

В этом топазе выявлено микровключение циркона с вариациями содержания HfO_2 0.64–2.35 мас. % и эмпирическими формулами состава: на участках d – $(\text{Zr}_{0.99}\text{Hf}_{0.01})[\text{SiO}_4]$ – в центре зерна; е –

$(\text{Zr}_{1.0}\text{Hf}_{0.01})[\text{SiO}_4]$ – на периферии его; f – $(\text{Zr}_{0.97}\text{Hf}_{0.02})[\text{SiO}_4]$ – в участке «зоны обрамления».

Топаз № 56 размером 1.5 см прозрачный, бледно-голубоватый в сечении $\sim(001)$, с тончайшими трещинками (рис. 14б), частично заполненными желтой глиной. Вариации состава топаза разных участков относительно близки со следующими расчетными формулами: а – $\text{Al}_{2.06}[\text{SiO}_4]\text{F}_{1.07}(\text{OH})_{1.11}$; б – $\text{Al}_{2.07}[\text{SiO}_4]\text{F}_{1.06}(\text{OH})_{1.15}$; с – $\text{Al}_{2.06}[\text{SiO}_4]\text{F}_{1.11}(\text{OH})_{1.07}$; d – $\text{Al}_{2.08}[\text{SiO}_4]\text{F}_{1.06}(\text{OH})_{1.18}$.

Топазы Сихотэ-Алиня

Исследованы топазы из месторождения Забытое (Сихотэ-Алинь), открытого в 1952 г. геологами Э.М. Размахниной и Ю.Н. Размахниным по свалам вольфрамит-полевошпат-кварцевых жил в крутом правобережье р. Иман (ныне – р. Большая Уссурка). Топазы в нем указаны среди аксессуарных минералов В.Т. Шацкой (Заболотная и др., 1962). Субмеридиональные крутопадающие свиты топазсодержа-

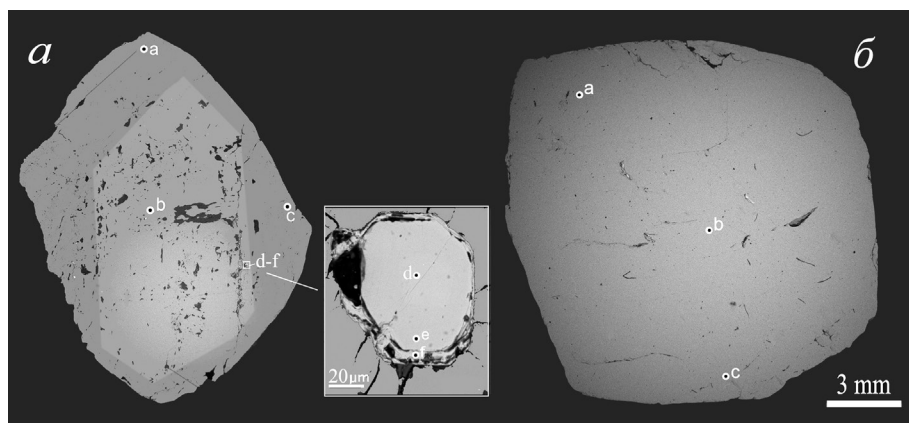


Рис. 14. СЭМ фото фрагментов кристаллов топаза № 55 (а, с включением циркона) и № 56 (б).
Fig. 14. BSE image of fragments of topaz crystals no. 55 (a, with zircon inclusion) and no. 56 (b).

щих кварцевых жил (с запада на восток) – Искра, Майская, Кварцевая, Ануш, Василинка, Озорная, Зеленая, Голубая, Лучистая – залегают в грейзенизированных осадочных породах (C_1) и гранитоидах Приискового массива (Гвоздев и др., 1990). Нами они были обследованы в 1986–1987 гг. с обобщением и дополнением характеристики минералов (Попов и др., 1992). В наиболее доступной штольне № 2 зоны Майской в жилах грейзеновой стадии характерны небольшие субизометричные до столбчатых кристаллы топаза в агрегатах с кварцем, касситеритом, вольфрамитом, Li-содержащими слюдами, бериллом, альбитом, сульфидами и другими минералами. В друзовых полостях крупных жил отмечались кристаллы топаза размером до 7–8 см. Среднее содержание топаза в зоне Майской составляет ~7 % объема (по технологической пробе № 2).

Нами отобрано 16 кристаллов топаза с помощью техников-геологов Г. Барыгиной, С. Садкина и С. Цуцара из ряда последовательных жил: 1) циннвальдит-кварцевых с вольфрамитом, бериллом, касситеритом и сульфидами Mo, Zn, Cu и Fe; 2) берилл-кварцевых с вольфрамитом и сульфидами Mo и Bi; 3) топаз-кварцевых с вольфрамитом, касситеритом, арсенопиритом и станнином; 4) топаз-кварцевых с вольфрамитом и сульфидами Fe и Zn; 5) топаз-кварцевых с мусковитом, флюоритом и сульфидами Fe и Zn. Эти нередко пересекающиеся жилы оказались близкими по минеральному составу вследствие частого трещинообразования и раскрытия разнонаправленных полостей.

Кристаллы топаза из жил зоны Майской короткопризматические до длиннопризматических с габитусными гранями призм $m\{110\}$, $l\{120\}$, $f\{011\}$, меньшими – $d\{101\}$, $o\{111\}$ и редкими –

пинакоидов $c\{001\}$, $b\{010\}$. На кристаллах топазов обычны участки индукционных поверхностей сокристаллизации с кварцем и другими минералами. В друзовых полостях жил преобладают прозрачные бесцветные или зональные голубоватые топазы с бесцветными и розоватыми зонами, реже – желтоватые, а также полихромные зонально-секториальные кристаллы с голубоватыми пирамидами роста граней $l\{120\}$, $f\{011\}$ и желтовато-розоватыми – $m\{110\}$ (рис. 15).

Плоскопараллельные препараты топаза толщиной до 1 см после облучения реакторными нейтронами с 2/3 тепловых изменили окраску или ее интенсивность, а фотоснимки радиографий оказались контрастно зональными и зонально-секториальными (рис. 16): В бесцветных прозрачных кристаллах (№ 34, 37-1, 37-2, 79) проявилась секториальность окраски: пирамиды роста призм $l\{120\}$ и $f\{011\}$ розовато-голубоватые; $m\{110\}$ и $b\{010\}$ – розоватые или розовато-коричневые, $d\{101\}$ – розоватые;

Полихромные полупрозрачные кристаллы (№ 80 и № 45) с первично однородными голубоватыми секторами призм $f\{011\}$, $d\{101\}$, дипирамиды $o\{111\}$ и розоватыми $m\{110\}$ после облучения секторы призм f , d , o приобрели более интенсивный розовато-голубоватый цвет, а призмы $m\{110\}$ – розовато-коричневатый. Неоднородный серовато-голубоватый топаз № 44 изменил окраску на розовато-коричневатую.

В исходных образцах топазов и некоторых плоскопараллельных препаратах встречены включения сингенетичных минералов: в топазе № 34 – вольфрамита $(Fe,Mn)WO_4$ размером до 5 мм и более мелкие включения касситерита SnO_2 и кварца. В топазе № 37-б обнаружены микровключения мускови-

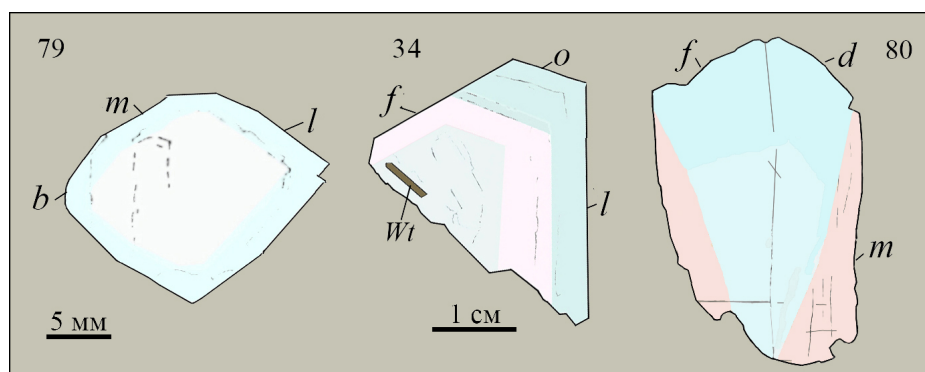


Рис. 15. Зарисовка цветовой зональности топазов месторождения Забытое.
 Fig. 15. Sketch of color zonation of topaz of the Zabytoe deposit.

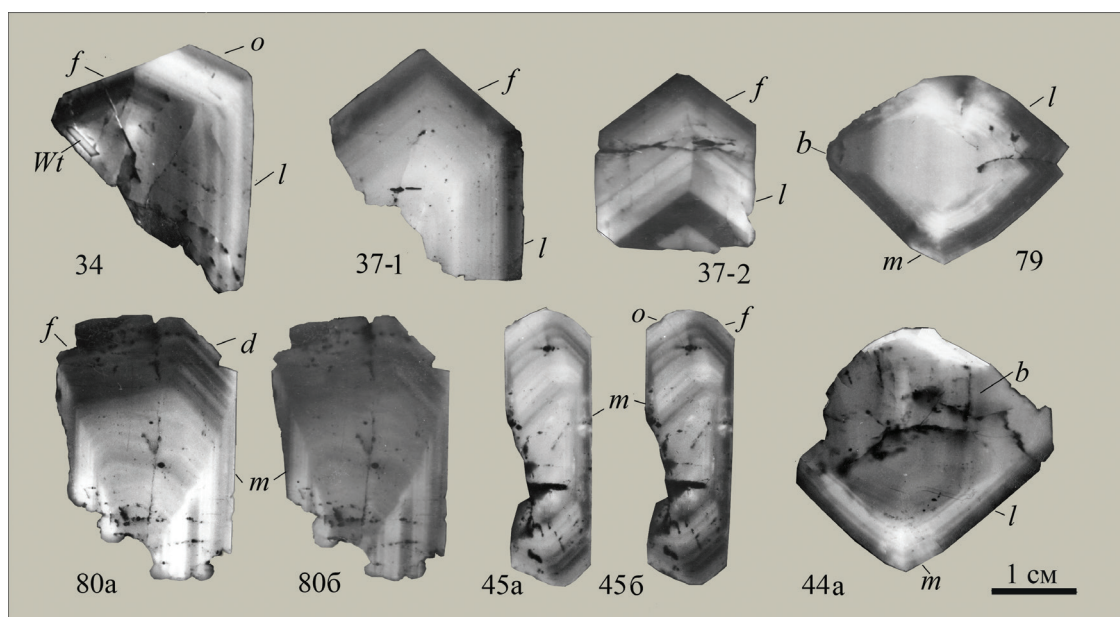


Рис. 16. Результат радиографии сечений фрагментов зонально-секториальных топазов из жил зоны Майская.
 Wt – включение вольфрамит.
 Fig. 16. Result of radiography of sections of fragments of zoned-sectorial topaz from veins of the Mayskaya zone.
 Wt – wolframite inclusion.

та состава $(K_{0.91}Na_{0.03}Fe_{0.03}Mn_{0.02}Ca_{0.01})Al_2[Si_{3.24}Al_{0.76}](OH)_{1.64}F_{0.35}$ и флюорита CaF_2 . В топазах № 44а и № 45 выявлены микровключения мусковита, железистого сфалерита ZnS и висмутина Bi_2S_3 . В препаратах № 79 и 80 отмечены поздние гидрослюды, локализованные в микрокавернах и трещинах.

Состав порошковых проб активированных реакторными нейтронами контрастно-зональных и секториальных топазов по данным ЛМС характеризуется следующими вариациями содержаний элементов, мас. %: Al 27.5–28.3, Si 15.4–16.1, F 15.1–19.6, O 41–42, K 0.05–0.12, Na 0.04–0.06, Ca 0.02–0.06, Fe 0.06–0.19, Ti 0.04–0.09, Ge 0.006–0.026.

На фотоснимках радиографии разных сечений кристаллов топаза различаются интенсивностью излучения и количеством зон (рис. 16).

В топазе № 34 состав более излучавшей предпоследней светлой зоны роста призмы $o\{111\}$ характеризуется формулой $(Al_{1.98}Ti_{0.01}Fe_{0.01})_2[SiO_4]F_{1.11}(OH)_{0.89}$, а топаз малоактивной периферической зоны призмы $f\{011\}$ – формулой $(Al_{1.98}Fe_{0.01}Ti_{0.01})_2[SiO_4]F_{1.06}(OH)_{0.94}$. В топазе № 37-1 интенсивность излучения постепенно уменьшалась от внутренних светлых зон к периферическим малоактивным темным зонам призм $l\{120\}$ и $f\{011\}$, где наименее активна была зона роста призмы $l\{120\}$.

Таблица 2

Вариации состава валентных анионов в исследованных топазах

Table 2

Variations in the composition of valence anions in the studied topazes

Регионы	№ обр.	F/OH отношение	Тип топазов по составу валентных анионов
Волынь	49	0.73 ± 0.25	Преимущественно гидроксильный
	50	0.66 ± 0.05	
	50в	0.63 ± 0.12	
	51а	1.28 ± 0.10	Преимущественно фтористый
	51в	1.57 ± 0.30	
	52	1.49 ± 0.15	
Ильменские горы	58	1.11 ± 0.18	Преимущественно фтористый
	141	1.26 ± 0.20	
Забайкалье (Орловка)	136	0.97 ± 0.03	Промежуточный фтористо-гидроксильный
	137	0.86 ± 0.07	
	138	1.17–1.61	Преимущественно фтористый
Забайкалье (г. Шерловая)	55	1.54 ± 0.18	
	56	0.96 ± 0.06	Промежуточный фтористо-гидроксильный
Приморье (Забытое)	34	1.13–1.25	Преимущественно фтористый
	80	1.42 ± 0.49	

В препарате полихромного топаза № 80 с первично голубоватыми секторами призм $f\{011\}$, $d\{101\}$ и розоватыми – $m\{110\}$ после облучения реакторными нейтронами проявилась зонально-секториальная неоднородность. Последовательные радиографии через 20 минут после облучения (№ 80а) и через 1.5 месяца (№ 80б) отличаются на фото контрастностью зон (рис. 16, фото 80а, 80б). На ранней фотографии более излучали внутренние светлые зоны призмы $m\{110\}$ топаза с чередованием менее активных тонких зон; по результатам ЛМС анализа, состав группы зон роста призмы $m\{110\}$ отвечает формуле $(Al_{1.95}Ti_{0.03}Fe_{0.02})_2[SiO_4]F_{1.31}(OH)_{0.69}$. Секторы призм $f\{011\}$ и $d\{101\}$ топаза образованы 19-ю чередующимися тонкими зонами, из которых 12 зон средней активности, а 7 периферических зон менее активны. Из-за небольшой величины препарата и тонких зон, состав топаза № 80а определен с помощью ЛМС. Состав зон призм $f\{011\}$ и $d\{101\}$ топаза средней активности (светло-серых на рис. 16, препарат 80а) характеризуется эмпирической формулой $(Al_{1.94}Fe_{0.03}Ti_{0.02})_{1.99}[SiO_4]F_{1.18}(OH)_{0.82}$, а топаз мало-активных зон – формулой $(Al_{1.93}Fe_{0.02}Ti_{0.01})_{1.96}[SiO_4]F_{0.90}(OH)_{0.98}$. Результаты ЛМС анализов остальных препаратов не сохранились.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Ранее отмечалось, что химический состав бесцветных, голубых и розовых топазов мало раз-

личаются (в основном, по содержанию фтора) с предцентрами окраски радиационной природы с комплексами Ti^{3+} : $[Ti_1-O_4F_2]$ – в голубых топазах и зонах, а $[Ti_{II}-O_4(OH, F)_2]$ и $[Ti_{III}-O_4(OH)_2]$ – в розовых топазах (Бершов, 1970; Платонов, 1976). В части валентных анионов исследованные топазы подразделились на три типа по частоте встречаемости (табл. 2): 1) преимущественно фтористые (58 %); 2) фтористо-гидроксильные (21 %); 3) преимущественно гидроксильные (21 %).

Распределение исследованных топазов по регионам оказалось неоднородным. Так, месторождения Волыни характеризуются контрастным сочетанием преимущественно фтористых и преимущественно гидроксильных топазов, а в Ильменских горах доминируют фтористые топазы. В Забайкалье преобладают фтористые и фтористо-гидроксильные топазы, в Приморье – преимущественно фтористые топазы.

В исследованных нами топазах закономерной связи их окраски с составом валентных анионов и содержанием в них F не выявлена. В ряде кристаллов топаза от ранних зон роста к поздним зонам призм $m\{110\}$, $l\{120\}$, дипирамиды $o\{111\}$ немного увеличивается параметр b_0 и снижается содержание фтора. После облучения топазов в течение трех минут потоком тепловых нейтронов плотностью $1.58 \cdot 10^{11} \text{ н/см}^2 \cdot \text{сек.}$ картины последовательных радиографий могут быть обусловлены распадом изотопов элементов с интервалами «охлаждения» (τ):

^{28}Al , ^{51}Ti , ^{27}Mg , ^{20}F ($\tau = 10$ мин.); ^{70}Ga ($\tau = 30$ мин.); ^{75}Ge , ^{31}Si , ^{56}Mn ($\tau = 3$ час.); ^{72}Ga , ^{71}Ge ($\tau = 5$ сут.); ^{59}Fe , ^{55}Fe , ^{45}Ca ($\tau = 1$ год) (Попова, 1995).

Методом нейтронно-активационной радиографии наиболее полно выявляются картины зональной и зонально-секториальной неоднородности состава кристаллов топаза (и других минералов), но анализ этих неоднородностей сложен и требует новых сил и методик.

ЛИТЕРАТУРА

Бершов Л.В. (1970) Изоморфизм титана в природных минералах. *Известия АН СССР, сер. геол.*, 12, 47–54.

Беус А.А., Залашкова Н.Е. (1965) О танталовой минерализации в метасоматически-измененных гранитах (апогранитах). *Геология рудных месторождений*, 6, 23–33.

Быковский Ю.А., Тимошин В.Т., Лаптев И.Д., Попова В.И. (1987) Исследование зональности и секториальности природных кристаллов методом лазерной масс-спектрометрии. *Высокочистые вещества*, 1, 218–223.

Заболотная Н.П., Новикова М.И., Шацкая В.Т. (1962) Вольфрам-молибден-олово-бериллиевые месторождения и условия их образования. *Геология месторождений редких элементов*, 18, 95.

Гвоздев В.И., Коростелев П.Г., Игнатьев А.В., Виноградова Л.Г., Недашковский А.П., Сапин В.И. (1990) Минеральные ассоциации и генезис руд месторождения Забытого (Приморье) / *Минеральные ассоциации месторождений олова и вольфрама на Дальнем Востоке*. Владивосток, ДВО АН СССР, 3–16.

Загорский В.Е., Перетяжко И.С., Шмакин Б.М. (1999) Гранитные пегматиты. Том 3. Миароловые пегматиты. Новосибирск, Наука, 488 с.

Кулибин А. (1829) Описание кряжа Адун-чилон. *Горный журнал*, 4, 5–42.

Леммлейн Г.Г. (1948) Секториальное строение кристалла. М.–Л., АН СССР, 1–39.

Леммлейн Г.Г. (1973) Морфология и генезис кристаллов. М., Наука, 325 с.

Леммлейн Г.Г., Меланхолин Н.М. (1951) Об окраске двухцветных кристаллов топаза. *Труды Института кристаллографии*, 6, 245–254.

Макагонов Е.П. (1980) Минералогия гранитного пегматита копи 247 Ильменского заповедника / *Онтогенез пегматитов Урала*. Свердловск, УНЦ АН СССР, 3–10.

Минералы Ильменского заповедника (1949). Под ред. А.Н. Заварицкого. М.–Л., АН СССР, 659 с.

Платонов А.Н. (1976) Природа окраски минералов. Киев, Наукова думка, 264 с.

Платонов А.Н., Таран М.Н., Балицкий В.С. (1984) Природа окраски самоцветов. М., Недра, 195 с.

Попов В.А., Попова В.И. (2006) Минералогия пегматитов Ильменских гор. *Минералогический альманах*, 9, 151 с.

Попов В.А., Попова В.И., Виноградова Л.Г. (1992) Минералогия редкометального месторождения Забытое (Приморье). Миасс, Институт минералогии УрО РАН, 66 с.

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

Попова В.И., Долгопят Л.Г. (1989) О возможности оценки содержания фтора по величине параметра ячейки b_0 . / *Минералы и минеральное сырье горно-промышленных районов Урала*. Свердловск, УрО АН СССР, 47–52.

Попова В.И., Попов В.А. (1982) Новые данные по геологии и минералогии редкометальных гранитов Западного массива. Миасс, ИГЗ УНЦ АН СССР, 64 с.

Сорокин Ю.Г., Перегуда А.И., Береговенко А.И. (1967). Об уникальной находке топазов на Воляни. *Минералогический сборник*, 21(3), 312–313.

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

Ферсман А.Е. (1962) Месторождения топаза в России. Избранные труды, VII, 78–89.

Чупахин М.С., Крючкова О.И., Рамендик Г.И. (1972) Аналитические возможности искровой масс-спектрометрии. М., Атомиздат, 222 с.

REFERENCES

Bershov L.V. (1970) Ti^{3+} isomorphism in natural minerals. *Izvestia AN SSSR, ser. geol. (Izvestiya of the Academy of Sciences USSR, Geological Series)*, 12, 47–54. (in Russian)

Beus A.A., Zalashkova N.E. (1965) Ta mineralization in metasomatically altered granites. *Geologiya rudnykh mestorozhdeniy (Geology of Ore Deposits)*, 6, 23–33. (in Russian)

Bykovsky Yu.A., Timoshin V.T., Laptev I.D., Popova V.I. (1987) Study of zonation and sectoriality of natural crystals by laser mass spectrometry. *Vysokochistye veshchestva (High-Purity Materials)* 1, 218–223. (in Russian)

Chupakhin M.S., Kryuchkova O.I., Ramendik G.I. (1972) Analytical capabilities of spark mass spectrometry. Moscow, Atomizdat, 222 p. (in Russian)

Fersman A.E. (1962) Topaz deposits of Russia. Selected Works, VII, 78–89. (in Russian)

Gvozdev V.I., Korostelev P.G., Ignatiev A.V., Vinogradova L.G., Nedashkovsky A.P., Sapin V.I. (1990) Mineral assemblages and genesis of ores of the Zabytoe deposit (Primorye region). In: *Mineral'nye assotsiatsii mestorozhdenii olova i vol'frama na Dal'nem vostoke (Mineral Assemblages of Tin and Tungsten Deposits in the Far East)*. Vladivostok, DVO AN SSSR, 3–16. (in Russian)

Kulibin A. (1829) Description of the Adun-chilon Ridge. *Gorny zhurnal (Mining Journal)*, 4, 5–42. (in Russian)

- Lemmlein G.G. (1948) Sectorial crystal structure. Moscow–Leningrad, AN SSSR, 1–39. (in Russian)
- Lemmlein G.G. (1973) *Morphology and genesis of crystals*. Moscow, Nauka, 325 p. (in Russian)
- Lemmlein G.G., Melankholin N.M. (1951) About color of two-colored topaz crystals. *Trudy Instituta kristallografii (Proceedings of the Institute of Crystallography)*, 6, 245–254. (in Russian)
- Makagonov E.P. (1980) Mineralogy of granite pegmatite of mine 247 of the Ilmeny Reserve. In: *Ontogeniya pegmatitov Urala (Ontogeny of the Urals Pegmatites)*. Sverdlovsk, UNTs AN SSSR, 3–10. (in Russian)
- Minerals of the Ilmeny Reserve* (1949). Ed. by A.N. Zavaritsky. Moscow–Leningrad, AN SSSR, 659 p. (in Russian)
- Platonov A.N. (1976) *Nature of mineral color*. Kiev, Naukova dumka, 264 p. (in Russian)
- Platonov A.N., Taran M.N., Balitsky V.S. (1984) *Nature of gem color*. M., Nedra, 195 p. (in Russian)
- Popov V.A., Popova V.I. (2006) Mineralogy of pegmatites of the Ilmeny Mountains. *Mineralogicheskyy almanakh (Mineralogical Almanac)*, 9, 151. (in Russian)
- Popov V.A., Popova V.I., Vinogradova L.G. (1992) *Mineralogy of the Zabytoe rare metal deposit (Primorye region)*. Miass, Institut of Mineralogii UrO RAN, 66 p. (in Russian)
- Popova V.I. (1995) Neutron-activation radiography of the minerals. Miass, Institute of Mineralogy, Ural Branch of Russian Academy of Sciences, 188 p.
- Popova V.I., Dolgopyat L.G. (1989) About the possibility of estimation of F content from cell parameter b_0 . In: *Mineraly i mineral'noe syr'e gorno-promyshlennyykh rayonov Urala (Minerals and Mineral Raw Materials of the Urals Mining and Industrial Regions)*. Sverdlovsk, UrO RAN, 47–52. (in Russian)
- Popova V.I., Popov V.A. (1982) *New data on geology and mineralogy of rare-metal granites of the Zapadny pluton*. Miass, IGZ UNTs AN SSSR, 64 p. (in Russian)
- Sorokin Yu.G., Pereguda A.I., Beregovenko A.I. (1967). About a unique discovery of topaz in Volyn. *Mineralogicheskii sbornik (Mineralogical Collection)*, 21(3), 312–313. (in Russian)
- Typomorphism of minerals* (1989). Moscow, Nedra, 559 p. (in Russian)
- Zabolotnaya N.P., Novikova M.I., Shatskaya V.T. (1962) Tungsten-molybdenum-tin-beryllium deposits and their formation conditions. *Geologiya mestorozhdenii redkikh elementov (Geology of Rare Element Deposits)*, 18, 95 p. (in Russian)
- Zagorsky V.E., Peretyazhko I.S., Shmakina B.M. (1999) Granite pegmatites. Volume 3. Miarolitic pegmatites. Novosibirsk, Science, 488 p.

Информация об авторах

В.И. Попова – кандидат геолого-минералогических наук, научный сотрудник Ильменского государственного заповедника, Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН, г. Миасс, Челябинская обл., Россия, popov@mineralogy.ru

В.А. Попов – доктор геолого-минералогических наук, научный сотрудник Ильменского государственного заповедника, Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН, г. Миасс, Челябинская обл., Россия, popov@mineralogy.ru

М.А. Рассомахин – младший научный сотрудник Ильменского государственного заповедника, Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН, г. Миасс, Челябинская обл., Россия, miha_rassomahin@mail.ru

Information about the authors

V.I. Popov – Candidate of Geological-Mineralogical Sciences, Scientific Researcher of the Ilmeny State Reserve, South Urals Federal Research Center of Mineralogy and Geoecology UB RAS, Miass, Chelyabinsk district, Russia, popov@mineralogy.ru

V.A. Popov – Doctor of Geological-Mineralogical Sciences, Scientific Researcher of the Ilmeny State Reserve, South Urals Federal Research Center of Mineralogy and Geoecology UB RAS, Miass, Chelyabinsk district, Russia, popov@mineralogy.ru

M.I. Rassomakhin – Junior Researcher of the Ilmeny State Reserve, South Urals Federal Research Center of Mineralogy and Geoecology UB RAS, Miass, Chelyabinsk district, Russia, miha_rassomahin@mail.ru



УДК 549.01:549.02:549.752:553.086

DOI: 10.35597/2313-545X-2024-10-3-2

НАНОКОМПОЗИЦИЯ ГИДРОКСИЛАПАТИТА КОРТИКАЛЬНОЙ КОСТНОЙ ТКАНИ

А.А. Бибко¹, Д.В. Лычагин¹, О.В. Бухарова¹, Е.А. Коструб², М.О. Хрущева¹

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

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

Статья поступила в редакцию 19.04.2024 г., после доработки 10.06.2024 г., принята к печати 10.07.2024 г.

Аннотация. Гидроксилапатит является одним из главных компонентов костной ткани. В сочетании с коллагеном он обеспечивает уникальные прочностные свойства кости. Наноструктура костной ткани (ее композиция) до сих пор является предметом дискуссий. В работе приведены результаты исследования кортикальной костной ткани крыс методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и рентгеновской дифракции. Методом Шеррера установлены размеры кристаллитов гидроксилапатита костной ткани 8.8×4.0 нм. Методом ПЭМ зафиксированы таблитчатые кристаллические участки гидроксилапатита в межфибрилярном пространстве коллагена размером от 10×5 до 50×10 нм. Наблюдаемые в ПЭМ участки представлены кристаллическими агрегатами субблочного строения, что выражается в различной ориентации оси с. При исследовании методом нанодифракции электронов аморфное вещество в костной ткани не обнаружено.

Ключевые слова: гидроксилапатит, костная ткань, биоминерал, наноструктура, ПЭМ, метод Шеррера.

Финансирование. Исследования выполнены в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (проект № 0721-2020-0041).

Благодарности. Подготовка проб для ПЭМ и съемка проведены на оборудовании Центра коллективного пользования «Нанотех» Института физики прочности и материаловедения СО РАН (г. Томск). Исследования методом рентгеновской дифракции выполнены на оборудовании Томского регионального центра коллективного пользования Национального исследовательского Томского государственного университета (г. Томск). Авторы благодарны рецензенту за конструктивные замечания, позволившие улучшить статью.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, связанных с рукописью.

Вклад авторов. А.А. Бибко, О.В. Бухарова – разработка концепции, исследование; Е.А. Коструб, А.А. Бибко – подготовка биологических образцов; А.А. Бибко, Д.В. Лычагин, М.О. Хрущева – аналитические и экспериментальные работы; А.А. Бибко, О.В. Бухарова, Д.В. Лычагин – написание черновика рукописи; А.А. Бибко, О.В. Бухарова – редактирование финального варианта рукописи. Все авторы одобрили финальную версию статьи перед публикацией.

Для цитирования: Бибко А.А., Лычагин Д.В., Бухарова О.В., Коструб Е.А., Хрущева М.О. Наноконпозиция гидроксилапатита кортикальной костной ткани. Минералогия, **10**(3), 20–31. DOI: 10.35597/2313-545X-2024-10-3-2.

NANOCOMPOSITION OF HYDROXYLAPATITE FROM CORTICAL BONE TISSUE

A.A. Bibko¹, D.V. Lychagin¹, O.V. Bukharova¹, E.A. Kostrub², M.O. Khrushcheva¹

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

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

Received 19.04.2024, revised 10.06.2024, accepted 10.07.2024

Abstract. Hydroxylapatite is one of the main components of bone tissue. In combination with collagen, it provides unique strength properties of the bone. The nanostructure of bone tissue (its composition) remains a matter of debate. In this work, we studied the cortical bone tissue of rats using transmission electron microscopy (TEM) and X-ray diffraction. According to the results of the Scherrer method, the size of hydroxylapatite crystallites is 8.8×4.0 nm. The TEM showed the presence of crystalline hydroxyapatite areas in the interfibrillary space of collagen with the sizes ranging from 10×5 to 50×10 nm. These areas are the crystalline aggregates with a subblock structure, which is expressed in different orientations of axis *c*. No amorphous substance in bone tissue was identified using electron nanodiffraction.

Keywords: hydroxylapatite, bone tissue, biomineral, nanostructure, TEM, Scherrer method.

Funding. This work was supported by state contract no. 0721-2020-0041 of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation.

Acknowledgements. Samples for TEM and imaging were prepared using equipment of the Shared Research Center “Nanotech” of the Institute of Strength Physics and Materials Science, Siberian Division, Russian Academy of Sciences (Tomsk, Russia). X-ray diffraction studies were carried out using the equipment of the Tomsk Regional Shared Research Center of the National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia). We thank the reviewer for the constructive comments for the improvement of the manuscript.

Conflict of interest. The authors declare that they have no conflicts of interest.

Author contribution. A.A. Bibko, O.V. Bukharova – conceptualization, investigation; E.A. Kostrub, A.A. Bibko – preparation of biological samples; A.A. Bibko, D.V. Lychagin, M.O. Khrushcheva – analytical and experimental work; A.A. Bibko, O.V. Bukharova, D.V. Lychagin – writing – original draft; A.A. Bibko, O.V. Bukharova – writing – review & editing. All authors approved the final version of the article before publication. All the authors approved the final version of the manuscript prior to publication.

For citation: Bibko A.A., Lychagin D.V., Bukharova O.V., Kostrub E.A., Khrushcheva M.O. Nanocomposition of hydroxylapatite from cortical bone tissue. *Mineralogy*, **10**(3), 20–31. DOI: 10.35597/2313-545X-2024-10-3-2

ВВЕДЕНИЕ

Гидроксилапатит и коллаген – основные компоненты, из которых состоит костная ткань (Кораго, 1992). Коллаген – это фибриллярный белок, представляющий собой левозакрученную спираль из трех α -цепей. В костной ткани молекулы коллагена располагаются в шахматном порядке на расстоянии повторения приблизительно 70 нм (Hodge, Petrushka, 1963; Orgel et al., 2006). В модели Ходжа молекулы коллагена расположены так, что между концом одной спирали и началом следующей имеется зазор длиной примерно 40 нм. Шахматный порядок расположения молекул приводит к тому, что эти зазоры выровнены по ширине, создавая зоны разрыва. Часть исследователей склонны считать, что апатит костной ткани располагается именно в

зонах разрыва молекул коллагена, иными словами, внутри фибрилл (Weiner et al., 1991; Hamed et al., 2012), другие полагают, что кристаллы гидроксилапатита присутствуют и вне фибриллярного пространства (Landis et al., 1996). При этом исследователи единодушны в том, что кристаллы гидроксилапатита ориентированы осью *c* вдоль удлинения коллагеновых фибрилл. Однако причины ориентированного роста кристаллов гидроксилапатита относительно коллагена до сих пор остаются предметом дискуссий (Olszta et al., 2007; Burger et al., 2008; Cantaert et al., 2013).

Исследователи костной ткани сходятся в том, что ориентация кристаллов гидроксилапатита диктуется, в первую очередь, самим коллагеном и, согласно популярной модели, «индивиды гидроксилапатита появляются благодаря их эпитаксиальному

росту на коллагеновых фибриллах, что позволяет формировать кристаллы уплощенной, таблитчатой формы», которые трассируют фибриллы по всей их длине (Weiner, Traub, 1986; Burger et al., 2008). Появились работы, в которых показано, что субпараллельная ориентация кристаллов гидроксилapatита, где ось *c* направлена вдоль удлинения фибрилл возникает благодаря анизотропии минералообразующей среды (точки роста связаны с особыми клетками, которые концентрируют вещество, из которого образуется гидроксилapatит) (Nudelman et al., 2010; Xu et al., 2020;). Другим не менее важным вопросом является структурное состояние неорганических компонентов костной ткани, а, именно, присутствие в ней аморфного фосфата кальция. Долгое время считалось, что доля аморфной фазы в костной ткани составляет порядка 40 % (Miller, Schraer, 1975; Glimcher et al., 1981; Glimcher, 2006). Эти исследования опирались преимущественно на данные рентгеновской дифракции. Однако с совершенствованием приборной базы рентгеновских дифрактометров и появлением просвечивающей микроскопии высокого разрешения эти оценки не получили однозначного подтверждения. Так, в костной ткани была обнаружена фаза состава $(\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$ (Brown et al., 1987; Johnsson, Nancollas, 1992), структурное состояние которой квалифицируется как промежуточное между аморфным и кристаллическим гидроксилapatитом (Pompe et al., 2015).

Стоит отметить, что апатит костной ткани имеет чрезвычайно сложный химический состав. В нем фиксируются многочисленные замещения как в позиции катиона, так и анионов (Бибко и др., 2023). В общем виде апатит костной ткани можно назвать карбонатсодержащим гидроксилapatитом (Frank-Kamenetskaya, 2008). Однако для простоты, в дальнейшем, мы будем называть его гидроксилapatитом.

Таким образом, множество работ по исследованию костной ткани не дают исчерпывающего представления о композиции органоминерального агрегата, в том числе и ее минеральной составляющей. Разработав регламент анализа кости с использованием просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и метода рентгеновской дифракции с определением областей когерентного рассеяния по методу Шеррера, авторы данной работы установили особенности строения зон кости, сложенных неорганической фазой, и ориентацию в них гидроксилapatита, а также проанализировали наличие

аморфной фазы. Полученные данные являются основанием для последующих сопоставлений характера преобразований кости, подверженной различным заболеваниям.

МЕТОДИКА ПОДГОТОВКИ БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ

Объектом исследования была костная ткань половозрелых крыс-самок линии Wistar. Для исследования отобраны ткани шести особей массой тела 180–230 г. Особи получены из сертифицированного питомника, где после периода карантина в течение 14 суток содержались в стандартных условиях вивария при естественном световом режиме и на стандартном рационе со свободным доступом к воде и пище. Круглосуточно в виварии поддерживали относительную влажность 50–65 % и температуру воздуха 20–25 °С. Все процедуры с животными выполняли в утренние часы (с 9:00 до 11:00 местного времени) согласно правилам и рекомендациям гуманного обращения с животными, используемыми для экспериментальных и иных научных целей (Приказ Министерства здравоохранения РФ от 01.04.2016 № 199н «Об утверждении Правил надлежащей лабораторной практики»). Животных выводили из эксперимента одномоментным декапитированием под CO_2 -наркозом. После вывода из эксперимента был произведен забор бедренных костей. Бедренные кости хранились в спиртовом растворе и перед дальнейшим анализом просушивались на воздухе в течение трех часов и механически зачищались от мышечной ткани.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для съемки образцов на порошковом дифрактометре фрагменты кортикальной кости диафиза измельчали в агатовой ступке до пудры. Порошковые дифрактограммы получены на рентгеновском дифрактометре HAOYUAN DX-2700BH (Dandong Haoyuan Instrument Co, Ltd, China). В качестве эталона для сравнения был выбран чистый кристаллический гидроксилapatит PDF-2 № 01-070-0795. Съемка проведена при нормальных условиях в геометрии Брэгга-Брентано с использованием $\text{CuK}\alpha$ излучения с $\text{NiK}\beta$ фильтром при напряжении на трубке 40 кВ и токе 30 мА. Рентгенограммы снимались прецизионно с шагом 0.01° в интервале $24\text{--}46^\circ 2\theta$ с выдержкой 0.5 сек в каждой точке.

Дифрактограммы расшифрованы с использованием программного обеспечения PDF-4 и HighScore. Области когерентного рассеяния (размеров кристаллитов) рассчитаны по рефлексам (002) для определения их длины и (310) – для определения их ширины (Ryanskaya et al., 2019; Рянская и др., 2020) по методу Шеррера (Scherrer, 1918). Формула Шеррера имеет следующий вид: $t = K\lambda / (FWHM \cdot \cos\theta)$, где t – размер кристаллита в нанометрах; K – постоянная Шеррера, $K = 2$ для рефлекса (002) и $K = 1$ для рефлекса (310) (Dumont et al., 2011); λ – длина волны используемого $\text{CuK}\alpha$ излучения (1.5419 \AA); $FWHM$ – полная ширина рефлекса, измеренная на уровне половины его амплитуды в радианах; θ – половина угла дифракции рефлекса в градусах.

Метод Шеррера для расчета размера кристаллитов в костной ткани широко применяется для ископаемых останков и «свежей» кости. По этим параметрам в комбинации с данными химического состава гидроксилапатита судят о степени диагенетических изменений костной ткани (Bartsiokas, Middleton, 1992). При захоронении кости обязательно происходит деградация коллагена, что приводит к взаимодействию апатита с окружающей средой, его перекристаллизации и укрупнению (Trueman, 2013). Это фиксируется на рентгенограмме в виде уменьшения полуширины пиков (002) и (310). Для расчета кристаллитов «свежей» костной ткани методом Шеррера часто предварительно кость отжигают при высоких температурах (Atemni et al., 2023; Rabiei et al., 2020). Такой отжиг приводит не только к реорганизации структуры, что отчетливо фиксируется на дифрактограммах (Rogers, Daniels, 2002), но и к изменению ориентации кристаллов (Verezhak, 2016). Таким образом, исследуется не исходный гидроксилапатит костной ткани, а минерал, измененный в ходе термического воздействия. В нашем исследовании кость не подвергалась отжигу.

Чтобы напрямую оценить значения полученных размеров кристаллитов костного гидроксилапатита, они были также исследованы методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Для исследования изготовлен срез вдоль бедренной кости. Срез шлифовался на твердой подложке с использованием абразива SiC до достижения фиксированной толщины: до 1 мм – № 1000, до 0.4 мм – № 2500 и до 0.3 мм – № 5000. Пластины полировались на приборе Model 200 Dimpling Grinder (Fischioneinstruments, США), в результате чего с каждой стороны пластины обра-

зовывались расположенные друг напротив друга углубления, толщина материала между которыми составляла около 20 мкм. Далее образцы подвергались ионному утонению на установке Model 1051 TEM Mill (Fischioneinstruments, США) при ускоряющем напряжении 3 кВ. После этого в ранее полученных углублениях образцы перфорировались. Области, предназначенные для изучения в ПЭМ, располагались по краям отверстий. Полученные образцы исследовали с помощью ПЭМ JEM-2100 (Jeol, Япония), оснащенный приставкой для энергодисперсионного анализа (Oxford Instruments), при ускоряющем напряжении 200 кВ. Исследовано три продольных среза кортикальной костной ткани, всего проанализировано 13 участков, методом нанодифракции электронов проанализировано три участка, электронограммы получены с пяти точек в пределах каждого участка.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Методом прецизионной съемки получена дифрактограмма гидроксилапатита костной ткани (рис. 1). Дифрактограмма гидроксилапатита костной ткани отличается от эталонной фрагментами, где происходит наложение дифракционных пиков, дающих ложное их уширение. Самым ярким примером является область с дифракционными пиками, соответствующим плоскостям (300), (202), (211) и (112). Такое положение может влиять на расчет размеров кристаллитов, которые могут оказаться ложными. Это связано с получением неточных значений полуширины аналитического пика ($FWHM$), которая применяется для расчета по формуле Шеррера. Рассчитанные нами по этой формуле размеры кристаллитов составили $8.8 \pm 1.6 \text{ нм}$ в длину и $4.0 \pm 0.6 \text{ нм}$ в ширину.

На изображениях ПЭМ в светлом поле наблюдались таблитчатые кристаллические участки гидроксилапатита (рис 2а), ориентированные субпараллельно коллагеновым фибриллам, которые, в свою очередь, направлены вдоль удлинения кости. На электронограммах фиксируется три дифракционных кольца (рис. 2б). Первое в виде двух дуг характеризует смещение положения рефлекса (002) и указывает на азимутальную разориентацию участков кристаллической фазы относительно друг друга, которая составляет порядка 30° . Поскольку семейство плоскостей (002) располагается перпендикулярно оси с элементарной ячейки кристалла, можно судить о положении отдельных кристаллов

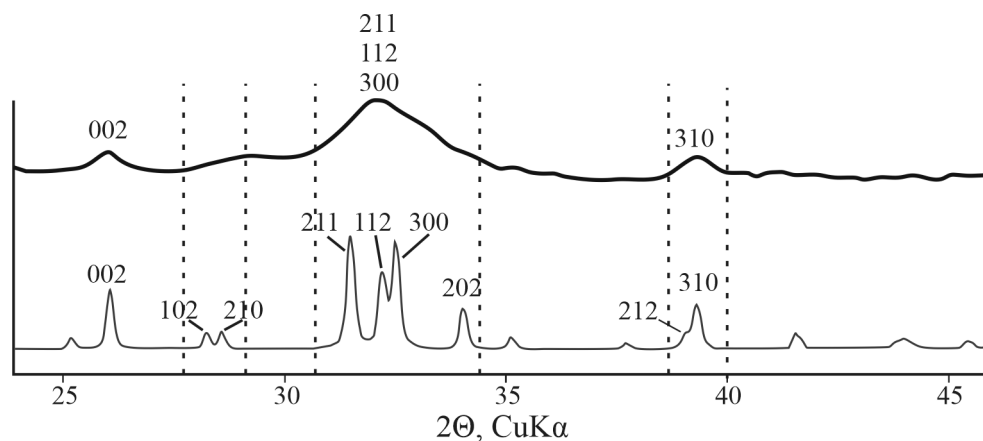


Рис. 1. Дифрактограммы гидроксилапатита костной ткани (сверху) и эталона PDF-2 № 01-070-0795 (снизу). Пунктирными линиями указаны области соответствий.

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of hydroxylapatite of bone tissue (top) and reference sample PDF-2 № 01-070-0795 (bottom).

Dotted lines indicate areas of peak overlap.

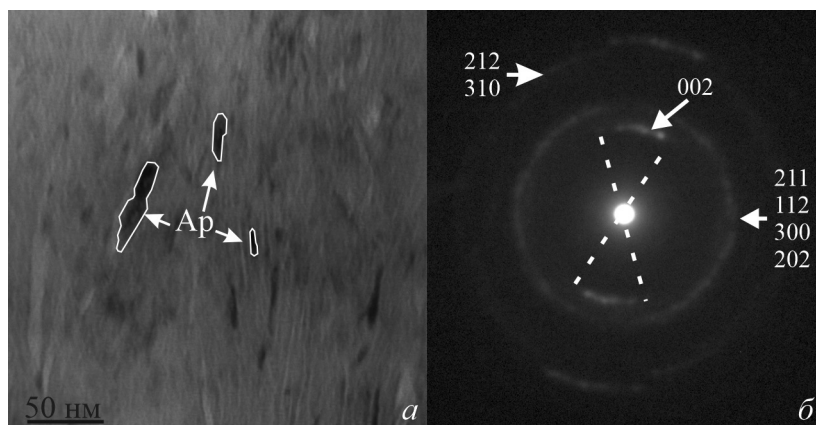


Рис 2. Азимутальная разориентация кристаллических агрегатов гидроксилапатита в костной ткани: а – изображение в светлом поле, б – электроннограмма участка.

Fig. 2. Azimuthal misorientation of crystalline hydroxylapatite aggregates in bone tissue: а – light field image; б – electron diffraction pattern of the area.

в таблитчатом кристаллическом участке гидроксилапатита. Вероятно, таблитчатые кристаллические участки гидроксилапатита являются агрегатом, в котором индивиды могут не быть параллельны и способны отклоняться на угол до 30° относительно друг друга. Второе дифракционное кольцо образуют рефлексы (211), (112), (300) и (202), третье – (310) и (212). Плотность и частота рефлексов на окружности второго и третьего кольца указывают на вариативность положения этих семейств плоскостей. Второе и третье кольца показывают, что индивиды гидроксилапатита в таблитчатом агрегате могут быть развернуты вокруг оси c на разные углы.

Для получения детальной информации об ориентации оси c в кристаллических агрегатах сняты серии изображений в темном поле различных участков дуги рефлекса (002). На полученных изображениях градации серого заменены градациями других цветов для простоты восприятия (рис. 3). На изображениях в темном поле видно, что ориентировка оси c в кристаллических агрегатах неодинакова по всей его площади. Так, внутри одного кристаллического агрегата могут существовать субблоки с различной ориентацией оси c . Разориентация оси c различных субблоков может достигать 19.2° внутри одного таблитчатого агрегата.

Полученные изображения костной ткани в темном поле с использованием картин дифракции

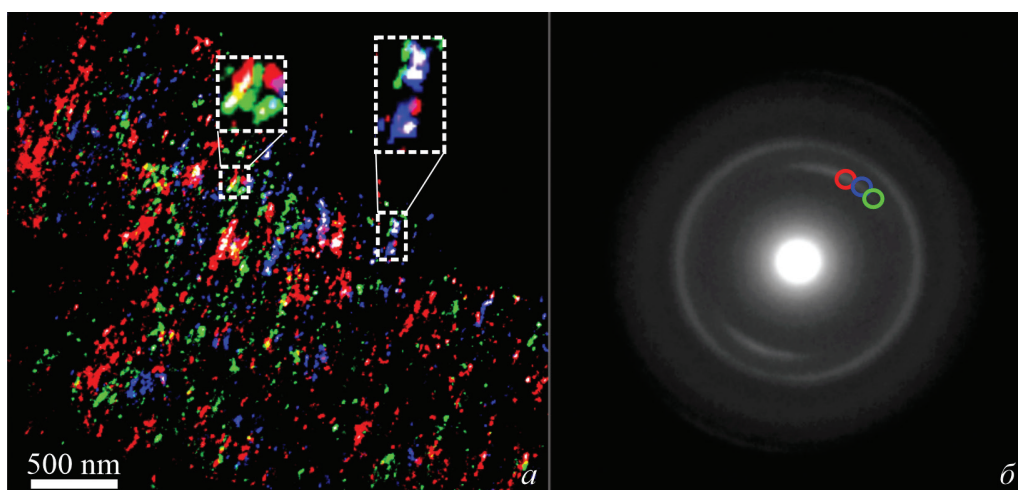


Рис 3. Субблочная структура кристаллических агрегатов гидроксилапатита в костной ткани: а – наложенная карта изображений в темном поле рефлекса (002); б – электроннограмма участка.

Цвет области на рисунке а соответствует цвету участка на дуге (002), с которого получено изображение в темном поле на рисунке б.

Fig. 3. Subblock structure of crystalline hydroxylapatite aggregates in bone tissue: а – superimposed map of images in dark field of reflection (002), б – electron diffraction pattern of the area.

The color of the area in Figure а corresponds to that of the area on arc (002), from which the dark-field image in Figure б was obtained.

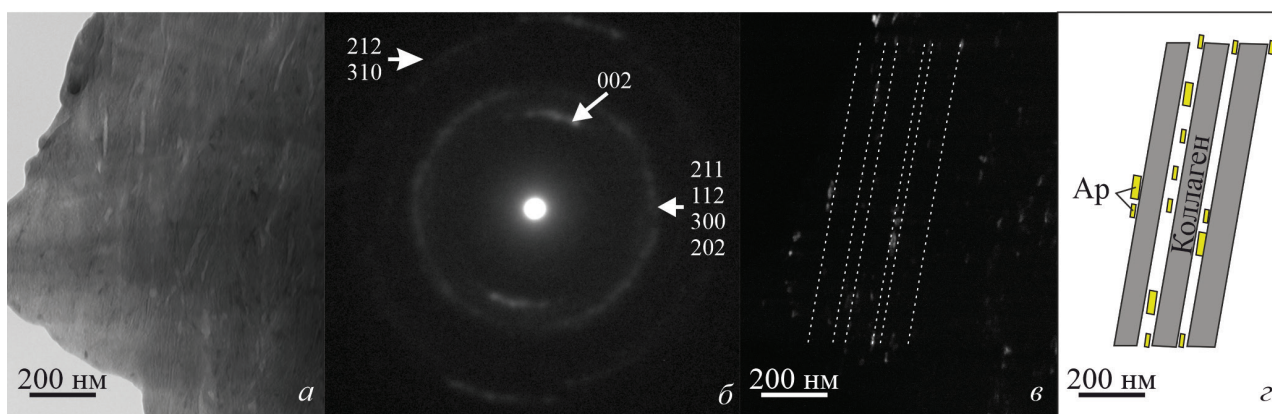


Рис 4. Наноструктура костной ткани в сечении, параллельном росту кости (ПЭМ фото): а – изображение в светлом поле; б – электронограмма участка; в – изображение в темном поле; г – схематическая интерпретация изображения в темном поле.

Fig. 4. Nanostructure of bone tissue in section parallel to the bone growth (TEM image): а – light field image; б – electron diffraction pattern of the area; в – dark field image; г – schematic interpretation of the dark field image.

от плоскостей (002) (рис. 4в) позволили измерить фактический размер таблитчатых кристаллических агрегатов гидроксилапатита (светлые участки), который варьировал от 10×5 до 50×10 нм. При этом типе съемки хорошо прослеживаются темные субпараллельно вытянутые зоны, толщина которых составляет примерно 100 нм. Их ширина и выдержанность позволяют идентифицировать их как фибриллы коллагена, в межфибрилярном пространстве которых располагаются таблитчатые агрегаты гидроксилапатита (рис. 4г).

Установив размеры неорганической составляющей костной ткани и проанализировав ориентировку агрегатов и индивидов в них, мы провели нанодифракционную съемку участков, расположенных между таблитчатыми агрегатами гидроксилапатита, что позволило оценить характер кристалличности данных областей. На электроннограмме видно обилие точечных рефлексов (рис. 5б), которое указывает на то, что пространство между таблитчатыми кристаллическими агрегатами гидроксилапатита сложено наноразмерными индивидами фазы, обладающей дальним порядком.

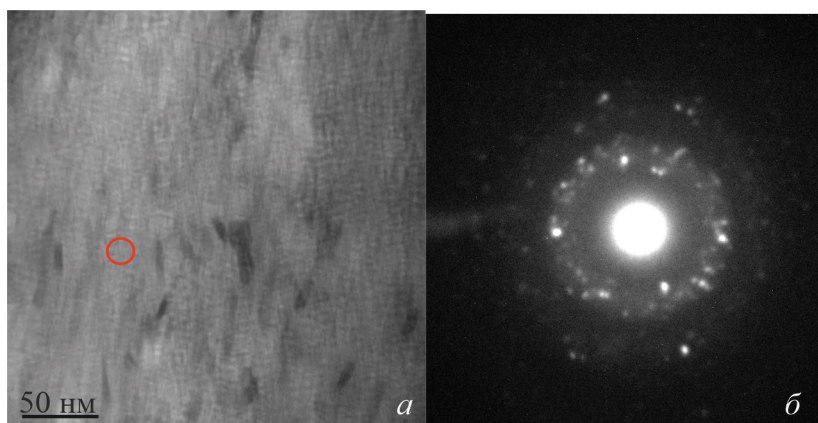


Рис 5. Пример электроннограммы, полученной методом нанодифракции: а – изображение в светлом поле; б – электронограмма области, окружающей гидроксилapatит.

Красным кругом выделен участок съемки электронограммы.

Fig. 5. Example of electron nanobeam diffraction pattern: а – light field image; б – electron diffraction pattern of the area surrounding hydroxylapatite.

Red circle indicates the area of electron diffraction pattern.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

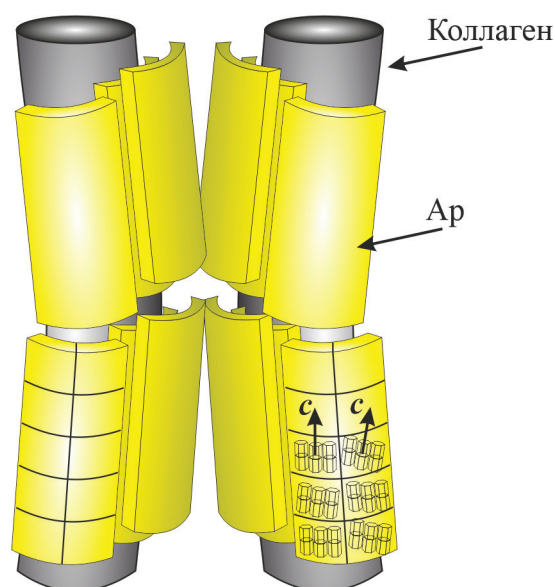
Исследование композиции наноразмерного органоминерального агрегата позволило получить информацию об особенностях структуры здоровой (не затронутой патологическими изменениями) костной ткани. Неорганическая кристаллическая составляющая ожидаемо располагается в межфибрилярном пространстве. Размеры участков, выполненных гидроксилapatитом, варьируют от 10×5 нм, что соответствует данным, полученным методом Шеррера ($8.8 \pm 1.6 \times 4.0 \pm 0.6$ нм), до 50×10 нм. Более крупные участки представлены агрегатами, обладающими субблоковой структурой, с малой разориентацией между субблоками. В этом случае метод Шеррера позволяет оценить именно размер субблока. Однако, на этом основании нельзя однозначно утверждать, эквивалентен ли субблок отдельному индивиду, поскольку нельзя определить ориентацию осей $a(b)$ в субблоке.

Субблочное строение участков неорганической фазы в кости впервые было показано в работе (Song, Cölfen, 2010), и надежно подтверждено позже (Schwarcz et al., 2014; Grandfield et al., 2018). На изображениях в темном поле рефлекса (002) «свежей» костной ткани выявлены картины «муаровых узоров», которые интерпретировались как «внутренние закономерные малоугловые разориентации», указывающие на субблочное строение, отвечающее мезокристаллам гидроксилapatита (Song, Cölfen, 2010). Субблочность участков гидроксилapatита была зафиксирована нами в ПЭМ (светлом поле).

Геометрия этих участков, представленных агрегатами гидроксилapatита, близка к таблитчатой. Как отмечают исследователи органоминеральных агрегатов, подобная форма минерализованных зон в кости определяется стесненными условиями роста, возникающими из-за плотно расположенных фибрилл коллагена, где образование таблитчатых кристаллических агрегатов гидроксилapatита начинается с формирования зародышей – кристаллических кластеров из аморфной фазы, имеющих гексагональную конфигурацию. Затем, в ходе ступенчатого роста в направлении удлинения коллагеновых волокон, отдельные гексагональные кластеры поглощаются другими и формируют итоговый минеральный агрегат таблитчатой формы (Lotsari et al., 2018). Другие исследователи полагают, что причиной формирования таблитчатых агрегатов является анизотропия скоростей роста зародышей в различных направлениях, которая в итоге приводит к скручиванию вокруг оси с таблитчатых кристаллических агрегатов (Xu et al., 2020). Согласно иной точке зрения, таблитчатая форма гидроксилapatита трактуется как результат наследования изначальной геометрии ранней фазы октакальцийфосфата $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и его псевдоморфного замещения агрегатом наномерных индивидов гидроксилapatита (Brown et al., 1987). Таким образом, появление таблитчатого гидроксилapatита может быть обусловлено тремя причинами: стесненными условиями роста, наличием фазы-прекурсора и образованием нанокристаллических кластеров.

Рис 6. Схема наноструктуры костной ткани с таблитчатыми агрегатами гидроксилапатита, характеризующимися субблоковым строением и различной ориентацией оси c минерала в субблоках.

Fig. 6. Scheme of the nanostructure of bone tissue with tabular hydroxylapatite aggregates characterized by subblock structure and different orientations of axis c in subblocks.



Результаты данного исследования графически подытоживает рисунок 5, показывающий взаимное расположение таблитчатых агрегатов гидроксилапатита и коллагеновых фибрилл. Согласно данным (Burger et al., 2008; Glimcher, 2006), именно фибриллы контролируют ориентировку агрегатов фосфата Са. Несмотря на то, что причина возникновения такой ориентации остается дискуссионной, экспериментальные работы позволяют предполагать в качестве одной из них влияние собственного электрического поля коллагена (Wu et al., 2007; Ficaï et al., 2010). Эффект незначительного искажения табличек, которые закручиваются вокруг коллагеновых фибрилл в межфибрилярном пространстве, регистрируется сплошным кольцом рефлексов (211), (112), (300) и (202) на электронограммах и отражает незакономерное вращение вокруг оси c нанокристаллов гидроксилапатита в структуре агрегата (рис. 6).

Принципиально важно установить наличие аморфной фазы в составе костной ткани, поскольку ряд исследователей, моделируя механизм формирования кристаллического гидроксилапатита в костной ткани, подразумевают ее в качестве фазы-прекурсора костного апатита. В экспериментах по выращиванию гидроксилапатита неоднократно отмечено присутствие тончайшего аморфного слоя (толщиной менее 1 нм), окружающего кристаллиты гидроксилапатита (Tao et al., 2007; Bian et al., 2012; Ibsen et al., 2016). Полученные нами картины нанодифракции электронов (рис. 5б) не выявили наличия аморфного вещества между агрегатами

гидроксилапатита. Согласно нашим данным, пространство вокруг кристаллов гидроксилапатита заполняет нанокристаллическое вещество. Подобные картины дифракции интерпретируются как октакальцийфосфат, образующий наноконфлекс с остеокальцином (Simon et al., 2018).

ВЫВОДЫ

Таким образом, характер выполнения неорганической фазой структуры костной ткани, не затронутой патологическими изменениями, с одной стороны, лаконичен и полностью регламентируется органической составляющей, однако сами неорганические участки организованы не просто. Прямое наблюдение с помощью ПЭМ установило, что по форме это таблички, вытянутые вдоль коллагеновых фибрилл, размер которых варьирует от 10×5 до 50×10 нм. Расчетный метод Шеррера позволял зафиксировать размер отдельных кристаллитов (8.8×4.0 нм), что соответствует минимальному размеру участков, сложенных гидроксилапатитом, установленному при помощи ПЭМ. Прецизионный анализ таблитчатых участков дает основание считать, что они имеют субблоковое строение. Полученные картины микродифракции электронов в темном поле рефлекса (002) демонстрируют изменение ориентации оси c субблоков внутри одного таблитчатого агрегата под углом до 19.2° . Сплошное кольцо рефлексов (211), (112), (300) и (202) на электронограммах отражает незакономерное вращение вокруг оси c нанокристаллов гидроксилапатита, из которых

состоит таблитчатый агрегат. Присутствие аморфной фазы как фазы-прекурсора костного апатита в пространстве вокруг кристаллов гидроксилатапатита не обнаружено. Зафиксировано нанокристаллическое вещество, дифрактограмма которого подобна таковой октакальцийфосфата.

ЛИТЕРАТУРА

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

Кораго А.А. (1992) Введение в биоминералогия. СПб, Недра, 280 с.

Рянская А.Д., Киселева Д.В., Панкрушина Е.А., Косинцев П.А., Бачура О.П., Гусев А.В. (2020) Структурные особенности биогенного апатита субфоссильных скелетных остатков (черепов и рогов) северного оленя из Арктической зоны Западной Сибири. *Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН*. Апатиты, ГИ КНЦ РАН, 477–481. <https://doi.org/10.31241/FNS.2020.17.091>.

Atemni I., Ouafi R., Hjouji K., Mehdaoui I., Ainane A., Ainane T., Taleb M., Rais Z. (2023) Extraction and characterization of natural hydroxyapatite derived from animal bones using the thermal treatment process. *Emergent Materials*, 6(2), 551–560. <https://doi.org/10.1007/s42247-022-00444-1>.

Bartsiokas A., Middleton A.P. (1992) Characterization and dating of recent and fossil bone by X-ray diffraction. *Journal of Archaeological Science*, 19(1), 63–72. [https://doi.org/10.1016/0305-4403\(92\)90007-P](https://doi.org/10.1016/0305-4403(92)90007-P).

Bian S., Du L.-W., Gao Y.-X., Huang J., Gou B.-D., Li X., Liu Y., Zhang T.-L., Wang K. (2012) Crystallization in aggregates of calcium phosphate nanocrystals: a logistic model for kinetics of fractal structure development. *Crystal Growth & Design*, 12(7), 3481–3488. <https://doi.org/10.1021/cg2016885>.

Brown W.E., Eidelman N., Tomazic B. (1987) Octacalcium phosphate as a precursor in biomineral formation. *Advances in Dental Research*, 1(2), 306–313. <https://doi.org/10.1177/08959374870010022201>.

Burger C., Zhou H., Wang H., Sics I., Hsiao B.S., Chu B., Graham L., Glimcher M.J. (2008) Lateral packing of mineral crystals in bone collagen fibrils. *Biophysical Journal*, 95(4), 1985–1992. <https://doi.org/10.1529/biophysj.107.128355>.

Cantaert B., Verch A., Kim Y.-Y., Ludwig H., Paunov V.N., Kröger R., Meldrum F.C. (2013) Formation and structure of calcium carbonate thin films and nanofibers precipitated in the presence of poly (allylamine hydrochloride) and magnesium ions. *Chemistry of Materials*, 25(24), 4994–5003. <https://doi.org/10.1021/cm403497g>.

Dumont M., Kostka A., Sander P.M., Borbely A., Kaysser-Pyzalla A. (2011) Size and size distribution of apatite crystals in sauropod fossil bones. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 310(1), 108–116. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2011.06.021>

Ficai A., Andronescu E., Trandafir V., Ghitulica C., Voicu G. (2010) Collagen/hydroxyapatite composite obtained by electric field orientation. *Materials Letters*, 64(4), 541–544. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2009.11.070>

Frank-Kamenetskaya O.V. (2008) Structure, chemistry and synthesis of carbonate apatites – the main components of dental and bone tissues. *Minerals as Advanced Materials I*, 1, 241–252. https://doi.org/10.1007/978-3-540-77123-4_30

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, 223–282. <https://doi.org/10.2138/rmg.2006.64.8>

Glimcher M.J., Bonar L.C., Grynaps M.D., Landis W.J., Roufosse A.H. (1981) Recent studies of bone mineral: is the amorphous calcium phosphate theory valid? *Journal of Crystal Growth*, 53 (1), 100–119. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(81\)90058-0](https://doi.org/10.1016/0022-0248(81)90058-0)

Grandfield K., Vuong V., Schwarcz H.P. (2018) Ultrastructure of bone: hierarchical features from nanometer to micrometer scale revealed in focused ion beam sections in the TEM. *Calcified Tissue International*, 103, 606–616. <https://doi.org/10.1007/s00223-018-0454-9>

Hamed E., Novitskaya E., Li J., Chen P.-Y., Jasiuk I., McKittrick J. (2012) Elastic moduli of untreated, demineralized and deproteinized cortical bone: validation of a theoretical model of bone as an interpenetrating composite material. *Acta Biomaterialia*, 8 (3), 1080–1092. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2011.11.010>

Hodge A.J., Petrushka J.A. (1963) Recent studies with the electron microscope on ordered aggregates of the tropocollagen macromolecule. *Proceedings of Symposium on Aspects of Protein Structure*. London, New-York, Academic Press, 289–300.

Ibsen C.J.S., Chernyshov D., Birkedal H. (2016) Apatite formation from amorphous calcium phosphate and mixed amorphous calcium phosphate/amorphous calcium carbonate. *Chemistry-A European Journal*, 22(35), 12347–12357. <https://doi.org/10.1002/chem.201601280>

Johnsson M.S.-A., Nancollas G.H. (1992) The role of brushite and octacalcium phosphate in apatite formation. *Critical Reviews in Oral Biology & Medicine*, 3(1), 61–82. <https://doi.org/10.1177/10454411920030010601>

Landis W.J., Hodgins K.J., Song M.J., Arena J., Kiyonaga S., Marko M., Owen C., McEwen B.F. (1996) Mineralization of collagen may occur on fibril surfaces: evidence from conventional and high-voltage electron microscopy and three-dimensional imaging. *Journal of Structural Biology*, 117(1), 24–35. <https://doi.org/10.1006/jsbi.1996.0066>

- Lotsari A., Rajasekharan A.K., Halvarsson M., Andersson M. (2018) Transformation of amorphous calcium phosphate to bone-like apatite. *Nature communications*, 9(1), 4170. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-06570-x>
- Miller A.L., Schraer H. (1975) Ultrastructural observations of amorphous bone mineral in avian bone. *Calcified Tissue Research*, 18, 311–324. <https://doi.org/10.1007/BF02546249>
- Nudelman F., Pieterse K., George A., Bomans P.H.H., Friedrich H., Brylka L.J., Hilbers P.A.J., de With G., Sommerdijk N.A.J.M. (2010) The role of collagen in bone apatite formation in the presence of hydroxyapatite nucleation inhibitors. *Nature Materials*, 9(12), 1004–1009. <https://doi.org/10.1038/nmat2875>
- Olszta M.J., Cheng X., Jee S.S., Kumar R., Kim Y.-Y., Kaufman M.J., Douglas E.P., Gower L.B. (2007) Bone structure and formation: A new perspective. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 58(3–5), 77–116. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2007.05.001>
- Orgel J.P.R.O., Irving T.C., Miller A., Wess T.J. (2006) Microfibrillar structure of type I collagen in situ. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 103(24), 9001–9005. <https://doi.org/10.1073/pnas.0502718103>
- Pompe W., Worch H., Habraken W.J.E.M., Simon P., Kniep R., Ehrlich H., Paufler P. (2015) Octacalcium phosphate—a metastable mineral phase controls the evolution of scaffold forming proteins. *Journal of Materials Chemistry B*, 3(26), 5318–5329. <https://doi.org/10.1039/C5TB00673B>
- Rabiei M., Palevicius A., Monshi A., Nasiri S., Vilkauskas A., Janusas G. (2020) Comparing methods for calculating nano crystal size of natural hydroxyapatite using X-ray diffraction. *Nanomaterials*, 10(9), 1627. <https://doi.org/10.3390/nano10091627>
- Rogers K.D., Daniels P. (2002) An X-ray diffraction study of the effects of heat treatment on bone mineral microstructure. *Biomaterials*, 23(12), 2577–2585. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(01\)00395-7](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(01)00395-7)
- Ryanskaya A.D., Kiseleva D.V., Shilovsky O.P., Shagalov E.S. (2019) XRD study of the Permian fossil bone tissue. *Powder Diffraction*, 34(S1), S14–S17. <https://doi.org/10.1017/S0885715619000174>
- Scherrer P. (1918) Bestimmung der Grosse und inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. *Nach Ges Wiss Gottingen*, 2, 8–100.
- Schwarz H.P., McNally E.A., Botton G.A. (2014) Dark-field transmission electron microscopy of cortical bone reveals details of extrafibrillar crystals. *Journal of Structural Biology*, 188(3), 240–248. <https://doi.org/10.1016/j.jsb.2014.10.005>
- Simon P., Grüner D., Worch H., Pompe W., Lichte H., El Khassawna T., Heiss C., Wenisch S., Kniep R. (2018) First evidence of octacalcium phosphate@osteocalcin nanocomplex as skeletal bone component directing collagen triple-helix nanofibril mineralization. *Scientific Reports*, 8(1), 13696. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-31983-5>
- Song R., Cölfen H. (2010) Mesocrystals – ordered nanoparticle superstructures. *Advanced Materials*, 22(12), 1301–1330. <https://doi.org/10.1002/adma.200901365>
- Tao J., Pan H., Zeng Y., Xu X., Tang R. (2007) Roles of amorphous calcium phosphate and biological additives in the assembly of hydroxyapatite nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B*, 111(47), 13410–13418. <https://doi.org/10.1021/jp0732918>
- Trueman C.N. (2013) Chemical taphonomy of biomineralized tissues. *Palaeontology*, 56(3), 475–486. <https://doi.org/10.1111/pala.12041>
- Verezhak M. (2016) *Multiscale characterization of bone mineral: new perspectives in structural imaging using X-ray and electron diffraction contrast*. (PhD dissertation). Grenoble, Community Université Grenoble Alpes, 227 p.
- Weiner S., Traub W. (1986) Organization of hydroxyapatite crystals within collagen fibrils. *FEBS Letters*, 206(2), 262–266. [https://doi.org/10.1016/0014-5793\(86\)80993-0](https://doi.org/10.1016/0014-5793(86)80993-0)
- Weiner S., Arad T., Traub W. (1991) Crystal organization in rat bone lamellae. *FEBS Letters*, 285(1), 49–54. [https://doi.org/10.1016/0014-5793\(91\)80722-F](https://doi.org/10.1016/0014-5793(91)80722-F)
- Wu C., Sassa K., Iwai K., Asai S. (2007) Unidirectionally oriented hydroxyapatite/collagen composite fabricated by using a high magnetic field. *Materials Letters*, 61(7), 1567–1571. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2006.07.080>
- Xu Y., Nudelman F., Eren E.D., Wirix M.J.M., Cantaert B., Nijhuis W.H., Hermida-Merino D., Portale G., Bomans P.H.H., Ottmann C., Friedrich H., Bras W., Akiva A., Orgel J.P.R.O., Meldrum F.C., Sommerdijk N. (2020) Intermolecular channels direct crystal orientation in mineralized collagen. *Nature Communications*, 11(1), 5068. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-18846-2>

REFERENCES

- Atemni I., Ouafi R., Hjouji K., Mehdaoui I., Aina-ne A., Ainane T., Taleb M., Rais Z. (2023) Extraction and characterization of natural hydroxyapatite derived from animal bones using the thermal treatment process. *Emergent Materials*, 6(2), 551–560. <https://doi.org/10.1007/s42247-022-00444-1>
- Bartsiokas A., Middleton A.P. (1992) Characterization and dating of recent and fossil bone by X-ray diffraction. *Journal of Archaeological Science*, 19(1), 63–72. [https://doi.org/10.1016/0305-4403\(92\)90007-P](https://doi.org/10.1016/0305-4403(92)90007-P)
- Bian S., Du L.-W., Gao Y.-X., Huang J., Gou B.-D., Li X., Liu Y., Zhang T.-L., Wang K. (2012) Crystallization in aggregates of calcium phosphate nanocrystals: a logistic model for kinetics of fractal structure development. *Crystal Growth & Design*, 12(7), 3481–3488. <https://doi.org/10.1021/cg2016885>
- 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. *Mineralogiya (Mineralogy)*, 9(4), 75–89. (In Russian) <https://doi.org/10.35597/2313-545X-2023-9-4-6>.

Brown W.E., Eidelman N., Tomazic B. (1987) Octacalcium phosphate as a precursor in biomineral formation. *Advances in Dental Research*, 1(2), 306–313. <https://doi.org/10.1177/08959374870010022201>

Burger C., Zhou H., Wang H., Sics I., Hsiao B.S., Chu B., Graham L., Glimcher M.J. (2008) Lateral packing of mineral crystals in bone collagen fibrils. *Biophysical Journal*, 95 (4), 1985–1992. <https://doi.org/10.1529/biophysj.107.128355>

Cantaert B., Verch A., Kim Y.-Y., Ludwig H., Pautov V.N., Kröger R., Meldrum F.C. (2013) Formation and structure of calcium carbonate thin films and nanofibers precipitated in the presence of poly (allylamine hydrochloride) and magnesium ions. *Chemistry of Materials*, 25 (24), 4994–5003. <https://doi.org/10.1021/cm403497g>

Dumont M., Kostka A., Sander P.M., Borbely A., Kaysser-Pyzalla A. (2011) Size and size distribution of apatite crystals in sauropod fossil bones. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 310(1), 108–116. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2011.06.021>

Ficai A., Andronescu E., Trandafir V., Ghitulica C., Voicu G. (2010) Collagen/hydroxyapatite composite obtained by electric field orientation. *Materials Letters*, 64(4), 541–544. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2009.11.070>

Frank-Kamenetskaya O.V. (2008) Structure, chemistry and synthesis of carbonate apatites – the main components of dental and bone tissues. *Minerals as Advanced Materials I*, 1, 241–252. https://doi.org/10.1007/978-3-540-77123-4_30

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, 223–282. <https://doi.org/10.2138/rmg.2006.64.8>

Glimcher M.J., Bonar L.C., Grynaps M.D., Landis W.J., Roufosse A.H. (1981) Recent studies of bone mineral: is the amorphous calcium phosphate theory valid? *Journal of Crystal Growth*, 53(1), 100–119. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(81\)90058-0](https://doi.org/10.1016/0022-0248(81)90058-0)

Grandfield K., Vuong V., Schwarcz H.P. (2018) Ultrastructure of bone: hierarchical features from nanometer to micrometer scale revealed in focused ion beam sections in the TEM. *Calcified Tissue International*, 103, 606–616. <https://doi.org/10.1007/s00223-018-0454-9>

Hamed E., Novitskaya E., Li J., Chen P.-Y., Jasiuk I., McKittrick J. (2012) Elastic moduli of untreated, demineralized and deproteinized cortical bone: validation of a theoretical model of bone as an interpenetrating composite material. *Acta Biomaterialia*, 8(3), 1080–1092. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2011.11.010>

Hodge A.J., Petrushka J.A. (1963) Recent studies with the electron microscope on ordered aggregates of the tropocollagen macromolecule. *Proceedings of Symposium*

on Aspects of Protein Structure. London, New-York, Academic Press, 289–300.

Ibsen C.J.S., Chernyshov D., Birkedal H. (2016) Apatite formation from amorphous calcium phosphate and mixed amorphous calcium phosphate/amorphous calcium carbonate. *Chemistry-A European Journal*, 22(35), 12347–12357. <https://doi.org/10.1002/chem.201601280>

Johnsson M.S.-A., Nancollas G.H. (1992) The role of brushite and octacalcium phosphate in apatite formation. *Critical Reviews in Oral Biology & Medicine*, 3 (1), 61–82. <https://doi.org/10.1006/jsbi.1996.0066>

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

Landis W.J., Hodgins K.J., Song M.J., Arena J., Kiyonaga S., Marko M., Owen C., McEwen B.F. (1996) Mineralization of collagen may occur on fibril surfaces: evidence from conventional and high-voltage electron microscopy and three-dimensional imaging. *Journal of Structural Biology*, 117(1), 24–35. <https://doi.org/10.1006/jsbi.1996.0066>

Lotsari A., Rajasekharan A.K., Halvarsson M., Andersson M. (2018) Transformation of amorphous calcium phosphate to bone-like apatite. *Nature communications*, 9(1), 4170. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-06570-x>

Miller A.L., Schraer H. (1975) Ultrastructural observations of amorphous bone mineral in avian bone. *Calcified Tissue Research*, 18, 311–324. <https://doi.org/10.1007/BF02546249>

Nudelman F., Pieterse K., George A., Bomans P.H.H., Friedrich H., Brylka L.J., Hilbers P.A.J., de With G., Sommerdijk N.A.J.M. (2010) The role of collagen in bone apatite formation in the presence of hydroxyapatite nucleation inhibitors. *Nature Materials*, 9(12), 1004–1009. <https://doi.org/10.1038/nmat2875>

Olszta M.J., Cheng X., Jee S.S., Kumar R., Kim Y.-Y., Kaufman M.J., Douglas E.P., Gower L.B. (2007) Bone structure and formation: A new perspective. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 58(3–5), 77–116. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2007.05.001>

Orgel J.P.R.O., Irving T.C., Miller A., Wess T.J. (2006) Microfibrillar structure of type I collagen in situ. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 103 (24), 9001–9005. <https://doi.org/10.1073/pnas.0502718103>

Pompe W., Worch H., Habraken W.J.E.M., Simon P., Kniep R., Ehrlich H., Paufler P. (2015) Octacalcium phosphate – a metastable mineral phase controls the evolution of scaffold forming proteins. *Journal of Materials Chemistry B*, 3 (26), 5318–5329. <https://doi.org/10.1039/C5TB00673B>

Rabiei M., Palevicius A., Monshi A., Nasiri S., Vilkauskas A., Janusas G. (2020) Comparing methods for calculating nano crystal size of natural hydroxyapatite using X-ray diffraction. *Nanomaterials*, 10(9), 1627. <https://doi.org/10.3390/nano10091627>

Rogers K.D., Daniels P. (2002) An X-ray diffraction study of the effects of heat treatment on bone mineral microstructure. *Biomaterials*, 23(12), 2577–2585. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(01\)00395-7](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(01)00395-7)

- Ryanskaya A.D., Kiseleva D.V., Pankrushina E.A., Kosintsev P.A., Bachura O.P., Gusev A.V. (2020) Structural features of biogenic apatite of subfossil skeletal remains (skulls and horns) of reindeer from the Arctic zone of Western Siberia. *Trudy Fersmanovskoj nauchnoy sessii GI KNC RAN (Proceedings of the Fersman Scientific Session of the Geological Institute KSC RAS)*, Apatity, SI KSC RAS, 477–481. (in Russian) <https://doi.org/10.31241/FNS.2020.17.091>
- Ryanskaya A.D., Kiseleva D.V., Shilovsky O.P., Shagalov E.S. (2019) XRD study of the Permian fossil bone tissue. *Powder Diffraction*, 34(S1), S14–S17. <https://doi.org/10.1017/S0885715619000174>
- Scherrer P. (1918) Bestimmung der Grosse und inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. *Nach Ges Wiss Gottingen*, 2, 8–100.
- Schwarcz H.P., McNally E.A., Botton G.A. (2014) Dark-field transmission electron microscopy of cortical bone reveals details of extrafibrillar crystals. *Journal of Structural Biology*, 188(3), 240–248. <https://doi.org/10.1016/j.jsb.2014.10.005>
- Simon P., Grüner D., Worch H., Pompe W., Lichte H., El Khassawna T., Heiss C., Wenisch S., Kniep R. (2018) First evidence of octacalcium phosphate@ osteocalcin nanocomplex as skeletal bone component directing collagen triple-helix nanofibril mineralization. *Scientific Reports*, 8(1), 13696. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-31983-5>
- Song R., Cölfen H. (2010) Mesocrystals – ordered nanoparticle superstructures. *Advanced Materials*, 22(12), 1301–1330. <https://doi.org/10.1002/adma.200901365>
- Tao J., Pan H., Zeng Y., Xu X., Tang R. (2007) Roles of amorphous calcium phosphate and biological additives in the assembly of hydroxyapatite nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B*, 111 (47), 13410–13418. <https://doi.org/10.1021/jp0732918>
- Trueman C.N. (2013) Chemical taphonomy of biomineralized tissues. *Palaeontology*, 56(3), 475–486. <https://doi.org/10.1111/pala.12041>
- Verezhak M. (2016) *Multiscale characterization of bone mineral: new perspectives in structural imaging using X-ray and electron diffraction contrast*. (PhD dissertation). Grenoble, Community Université Grenoble Alpes, 227 p.
- Weiner S., Arad T., Traub W. (1991) Crystal organization in rat bone lamellae. *FEBS Letters*, 285(1), 49–54. [https://doi.org/10.1016/0014-5793\(91\)80722-F](https://doi.org/10.1016/0014-5793(91)80722-F)
- Weiner S., Traub W. (1986) Organization of hydroxyapatite crystals within collagen fibrils. *FEBS Letters*, 206 (2), 262–266. [https://doi.org/10.1016/0014-5793\(86\)80993-0](https://doi.org/10.1016/0014-5793(86)80993-0)
- Wu C., Sassa K., Iwai K., Asai S. (2007) Unidirectionally oriented hydroxyapatite/collagen composite fabricated by using a high magnetic field. *Materials Letters*, 61(7), 1567–1571. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2006.07.080>
- Xu Y., Nudelman F., Eren E.D., Wirix M.J.M., Cantaert B., Nijhuis W.H., Hermida-Merino D., Portale G., Bomans P.H.H., Ottmann C., Friedrich H., Bras W., Akiva A., Orgel J.P.R.O., Meldrum F.C., Sommerdijk N. (2020) Intermolecular channels direct crystal orientation in mineralized collagen. *Nature Communications*, 11(1), 5068. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-18846-2>

Информация об авторах

Бибко Артем Андреевич – младший научный сотрудник, Национальный исследовательский Томский государственный университет; bibko.geology@gmail.com

Лычагин Дмитрий Васильевич – доктор физико-математических наук, заведующий кафедрой, Национальный исследовательский Томский государственный университет; dvl-tomsk@mail.ru

Бухарова Оксана Владимировна – кандидат геолого-минералогических наук, доцент, Национальный исследовательский Томский государственный университет; bukharovagetina@gmail.com

Коструб Евгений Александрович – руководитель лаборатории, Сибирский государственный медицинский университет; eugen.kostrub@gmail.com

Хрущева Мария Олеговна – кандидат геолого-минералогических наук, научный сотрудник, Национальный исследовательский Томский государственный университет; masha2904@mail.ru

Information about the authors

Artem A. Bibko – Junior Researcher, National Research Tomsk State University; bibko.geology@gmail.com

Dmitry V. Lychagin – Doctor of Physical-Mathematical Sciences, Head of the Department, National Research Tomsk State University; dvl-tomsk@mail.ru

Oksana V. Bukharova – Candidate of Geological-Mineralogical Sciences, Associate Professor, National Research Tomsk State University; bukharovagetina@gmail.com

Evgeny A. Kostrub – Head of the Laboratory, Siberian State Medical University; eugen.kostrub@gmail.com

Maria O. Khrushcheva – Candidate of Geological-Mineralogical Sciences, Researcher, National Research Tomsk State University; masha2904@mail.ru



УДК 553.430

DOI: 10.35597/2313-545X-2024-10-3-3

НОВЫЕ ДАННЫЕ ПО МИНЕРАЛОГИИ РУД Au-Mo-Cu ПОРФИРОВОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ АК-СУГ (СЕВЕРО-ВОСТОЧНАЯ ТУВА)

М.В. Шадчин, Г.И. Шведов, В.А. Макаров, Б.М. Лобастов, С.А. Сильянов, С.С. Сердюк

Сибирский федеральный университет, Институт цветных металлов, пр. им. газеты «Красноярский рабочий» 95, г. Красноярск, 660025 Россия; shatamr@gmail.com

Статья поступила в редакцию 11.03.2024 г., после доработки 13.05.2024 г., принята к печати 25.08.2024 г.

Аннотация. В результате изучения вещественного состава руд Au-Mo-Cu порфирового месторождения Ак-Суг (Северо-Восточная Тува) методами оптической и сканирующей электронной микроскопии получены новые данные о его минералогии. В рудах обнаружены ранее не диагностированные минералы Se – богдановичит и берцелианит, Co – карролит и Co-содержащий пирит, Bi – самородный висмут, виттихенит, волинскит и михарит, W – шеелит, U – браннерит, Cu и Ag – маккинстриит и штрмейерит. Анализ новых минеральных парагенезисов позволил существенно расширить список минералов, обнаруженных на данном месторождении. Охарактеризованные минералы отлагались в широком диапазоне температур в ходе нескольких последовательных стадий рудообразования: порфировой (Co-содержащий пирит, карролит), эпиптермальной и субэпиптермальной (михарит, волинскит, виттихенит, самородный висмут, Se-содержащий галенит). В позднюю низкотемпературную стадию отлагались браннерит, берцелианит, богдановичит, штрмейерит, маккинстриит, а также шеелит.

Ключевые слова: месторождение Ак-Суг, Северо-Восточная Тува, Au-Mo-Cu порфировые месторождения, минералогия руд.

Финансирование. Работы выполнены при финансовой поддержке РФФИ, Правительства Красноярского края, Краевого фонда науки и Акционерного общества «Корпорация развития Енисейской Сибири» в рамках научного проекта № 20-45-242903 «Геолого-генетическая модель Ак-Сугского месторождения как эталонного медно-порфирового объекта Восточно-Саянской металлогенической провинции» и проекта № 20-45-243001\20.

Благодарности. Авторы благодарны рецензенту и редакторам журнала за многочисленные комментарии, позволившие значительно улучшить текст статьи.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, связанных с рукописью.

Вклад авторов. М.В. Шадчин – интерпретация полученных данных, написание рукописи, визуализация; Г.И. Шведов – разработка концепции, минераграфические исследования, написание черновика, редактирование финального варианта рукописи; В.А. Макаров – написание черновика, редактирование финального варианта рукописи; Б.М. Лобастов – аналитические работы; С.А. Сильянов – аналитические работы, написание черновика рукописи; С.С. Сердюк – редактирование финального варианта рукописи. Все авторы одобрили финальную версию статьи перед публикацией.

Для цитирования: Шадчин М.В., Шведов Г.И., Макаров В.А., Лобастов Б.М., Сильянов С.А., Сердюк С.С. Новые данные по минералогии руд Au-Mo-Cu-порфирового месторождения Ак-Суг (Северо-Восточная Тува). Минералогия, 10(3), 32–51. DOI: 10.35597/2313-545X-2024-10-3-3.

NEW DATA ON ORE MINERALOGY OF THE AK-SUG PORPHYRY Au-Mo-Cu DEPOSIT (NORTHEASTERN TUVA)

M.V. Shadchin, G.I. Shvedov, V.A. Makarov, B.M. Lobastov, S.A. Silyanov, S.S. Serdyuk

Siberian Federal University, Institute of Non-Ferrous Metals, pr. im. gazety Krasnoyarskiy rabochiy 95, Krasnoyarsk, 660025 Russia; shamamr@gmail.com

Received 11.03.2024, revised 13.05.2024, accepted 25.08.2024

Abstract. New data on ore mineralogy of the Ak-Sug porphyry Au-Mo-Cu deposit (Northeastern Tuva) are presented as a result of study of ore composition using optical and scanning electron microscopy. Previously unknown minerals of Se (bohdanowiczite and berzelianite), Co (carrollite and Co-bearing pyrite), Bi (native bismuth, wittichenite, volynskite, and miharaite), Cu and Ag (mckinstryite and stromeyerite), W (scheelite), and U (brannerite) are found in ores of the deposit. The analysis of new mineral assemblages allowed us to significantly expand the list of minerals found at this deposit. The characterized minerals formed in a wide range of temperatures during several successive stages of ore formation: porphyry (carrollite and Co-bearing pyrite), epithermal and subepithermal (miharaite, volynskite, wittichenite, native bismuth, Se-bearing galena). Brannerite, berzelianite, bohdanowiczite, stromeyerite, mckinstryite, and scheelite formed at the late low-temperature stage.

Keywords: Ak-Sug deposit, Northeastern Tuva, porphyry Au-Mo-Cu deposits, ore mineralogy.

Funding. This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research, the Government of the Krasnoyarsk krai, the Regional Science Foundation and Joint Stock Company «Yenisei Siberia Development Corporation» project no. 20-45-242903 «Geological-genetic model of the Ak-Sug deposit as a reference porphyry copper object of the East Sayany metallogenic province» and project no. 20-45-243001\20.

Acknowledgments. We are grateful to the reviewer and editors of the journal for their numerous comments, which allowed us to improve the manuscript.

Conflict of interest. The authors declare that they have no conflicts of interest.

Author contribution. M.V. Shadchin – data interpretation, writing – original draft, visualization; G.I. Shvedov – conceptualization, investigation, writing – original draft, visualization, writing – review & editing; V.A. Makarov – writing – original draft, visualization, writing – review & editing; B.M. Lobastov – analytical work; S.A. Silyanov – analytical work, writing – original draft; S.S. Serdyuk – writing – review & editing. All authors approved the final version of the article before publication.

For citation: Shadchin M.V., Shvedov G.I., Makarov V.A., Lobastov B.M., Silyanov S.A., Serdyuk S.S. New data on ore mineralogy of the Ak-Sug porphyry Au-Mo-Co deposit (Northeastern Tuva). Mineralogy, 10(3), 32–51. DOI: 10.35597/2313-545X-2024-10-3-3

ВВЕДЕНИЕ

Минералогия руд Ак-Сугского месторождения изучалась многими производственными и научно-исследовательскими организациями в течение нескольких десятков лет, начиная с момента его открытия экспедицией ВИМСа в 1952 г. Перечень обнаруженных рудных минералов в настоящее время включает в себя более 60 минеральных видов (табл. 1). Главные рудообразующие минералы включают первичные и вторичные (минералы окисленных руд). К первичным относятся самородные металлы (золото, серебро, медь, теллур, висмут), сульфиды (пирит, халькопирит, борнит, молибденит, галенит, сфалерит), сульфосоли (энаргит), к вторичным – самородная медь, оксиды (делафоссит, куприт, тенорит), карбонаты (малахит, азурит), ферримоллибдит (Шведов и др., 2021). К второстепенным рудообразующим минералам отнесены акантит, кобальтин и марказит (сульфиды), гематит, ильменит, касситерит и магнетит (оксиды). Сульфосоли представлены

айкинитом, тетрадимитом и блеклыми рудами (теннантитом, тетраэдритом), среди теллуридов описаны гессит и калаверит, среди селенидов и вольфрамов – клаусталит и ферберит, соответственно. Из редких минералов охарактеризованы многочисленные сульфиды, оксиды, вольфраматы, фосфаты, сульфосоли, селениды и арсениды (Кривцов и др., 1985; Берзина и др., 2007; Сотников, 2001; Монгуш и др., 2013; Кужугет и др., 2015, 2019; Шведов и др., 2021). Породообразующие и аксессуарные минералы представлены кварцем, полевыми шпатами, карбонатами (кальцитом, доломитом, анкеритом), слюдами (биотитом, мусковитом-серицитом, хлоритом), сульфатами (баритом, целестином, ангидритом), эпидотом, амфиболами, цирконом, монацитом, апатитом и рутилом (табл. 1).

Цель настоящей работы – характеристика редких рудных минералов, впервые найденных на месторождении (самородный висмут, богдановичит, берцелианит, виттихенит, волинскит, карролит, Со-содержащий пирит, маккинстриит, михараит,

Таблица 1

Перечень минералов, выявленных на месторождении Ак-Суг

Table 1

List of minerals identified at the Ak-Sug deposit

Рудообразующие минералы			Редкие минералы	Породообразующие минералы
Главные		Второстепенные		
Первичные	Окисленные			
<u>Самородные металлы:</u> Висмут* Золото Медь Серебро* Теллур	<u>Самородные металлы:</u> Медь	<u>Оксиды:</u> Гематит Ильменит Касситерит Магнетит	<u>Оксиды:</u> Браннерит*	<u>Сульфаты:</u> Ангидрит Барит Целестин
<u>Интерметаллиды:</u> Электрум	<u>Оксиды:</u> Делафоссит Куприт Тенорит	<u>Вольфраматы:</u> Ферберит	<u>Вольфраматы:</u> Шеелит*	<u>Карбонаты:</u> Анкерит Доломит Кальцит Сидерит
<u>Простые сульфиды:</u> Галенит Молибденит Пирит Пирротин Сфалерит	<u>Карбонаты:</u> Азурит Малахит	<u>Простые сульфиды:</u> Акантит Кобальтин Марказит	<u>Фосфаты:</u> У-ксенотим* Се-флоренсит*	<u>Оксиды:</u> Рutil
<u>Сложные сульфиды:</u> Борнит Халькопирит	<u>Молибдаты:</u> Ферримолибдит	<u>Сульфосоли:</u> Айкинит Блеклые руды Теннантит Тетрадимит Тетраэдрит	<u>Сульфосоли:</u> Виттихенит* Волинскит* Михараит*	<u>Фосфаты:</u> Апатит Монацит Фторапатит
<u>Сульфосоли:</u> Энаргит	<u>Простые сульфиды:</u> Халькозин	<u>Теллуриды:</u> Гессит Калаверит	<u>Сложные сульфиды:</u> Карролит* Маккинстриит* Штрмейерит*	<u>Силикаты:</u> Амфиболы Биотит Мусковит Полевые шпаты Серицит Хлорит Циркон Эпидот
	<u>Сложные сульфиды:</u> Ковеллин	<u>Селениды:</u> Клаусталит	<u>Теллуриды:</u> Алтаит Богдановичит* Креннерит Меренскиит Мутманнит Петцит Сильванит Сопчеит Теллуровисмутит Темагамит? Цумоит Штютцит Эмпрессит	
			<u>Селениды:</u> Берцелианит* Кавацулит Науманнит	
			<u>Арсениды:</u> Альгодонит* Арсенопалладинит Домейкит* Ковтекит*	

Примечание. * – Минералы, выявленные на месторождении впервые.

Note. * – Minerals identified at the deposit for the first time.

штромейерит, шеелит) и оценка условий их образования.

КРАТКАЯ ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕСТОРОЖДЕНИЯ АК-СУГ

Ак-Сугское Au-Mo-Cu порфировое месторождение расположено в Центрально-Азиатской части России на территории Республики Тува (в 240 км к северо-востоку от г. Кызыл). Территория месторождения и одноименный рудный узел относятся к Таннуольско-Хамсаринской островодужной системе и локализованы южнее зоны стыка Восточно-Тувинской и Кизир-Казырской складчатых систем (рис. 1), разделенных межрегиональным Кандатским разломом. В геотектонической истории района выделены венд-раннекембрийский островодужный и среднекембрийско-ордовик-силурийский аккреционной-коллизии этапы (Руднев, 2010). Ранний этап характеризовался формированием вулканоплутонических поясов островодужного типа, в том числе, Тувинского (Таннуольского), к которому относится территория месторождения Ак-Суг. На следующем этапе произошло сочленение фрагментов островных дуг, задуговых бассейнов и микроконтинентов (Тувино-Монгольского), сопровождавшееся проявлением широкомасштабного синколлизии магматизма и регионального метаморфизма (Добрецов, Буслов, 2007).

Строение Ак-Сугского месторождения (Добрянский и др., 1992; Забелин, 1992) определяется структурой одноименной полифазной интрузии (рис. 2), характеризующейся следующими разновидностями пород, сменяющимися от периферии массива к его центру: диориты, габбродиориты, кварцевые диориты (периферия), тоналиты и плагиограниты, в том числе, слабо порфировидные (центральная часть). Ядро интрузивного штока представлено тоналит-порфирами (порфиры-I) и плагиогранит-порфирами (порфиры-II), с которыми пространственно и парагенетически связано промышленное Au-Mo-Cu оруденение. Интрузия имеет зональную куполовидную форму с углами падения контактов до 80°. Дайки представлены маломощными дорудными и синрудными телами гранодиоритов, гранитов и аплитов среди пород основного и среднего составов. Как правило, дайковые тела в различной степени гидротермально изменены и несут рассеянную вкрапленную и прожилковую минерализацию. Также в строении Ак-

Сугского массива отмечаются пострудные дайки диоритовых, диабазовых и андезитовых порфиров. Гидротермальные изменения в них отсутствуют либо проявлены значительно слабее, а рудные минералы не обнаруживаются визуальными методами или в протолочках (Добрянский и др., 1992; Забелин, 1992).

Возраст интрузивного магматизма, связанного с формированием Ак-Сугского массива, остается предметом многочисленных дискуссий. Некоторые исследователи указывают на девонский возраст его формирования (Добрянский и др., 1992; Забелин, 1992; Сотников и др., 2003; Государственная..., 2013), ряд других исследователей (Pollard et al., 2017; Берзина и др., 2019) придерживаются точки зрения о кембрийском возрасте магматизма и рудообразования.

Рудные тела месторождения представлены штокверками с вкрапленной и прожилково-вкрапленной минерализацией в интрузивных породах центральной и ядерной части Ак-Сугского массива. Богатые руды месторождения сконцентрированы в его Северной залежи (наиболее богатая зона имеет размеры примерно 300 × 400 м вблизи поверхности с постепенным расширением рудной зоны к глубоким горизонтам) со средними содержаниями Cu около 0.8 % и Mo 0.02 %. К настоящему времени подтвержденный вертикальный размах оруденения составляет порядка 800 м, и потенциал месторождения на глубоких горизонтах далеко не исчерпан.

Процесс формирования крупномасштабного оруденения непосредственно связан с гидротермальными растворами, отделявшимися в результате внедрения двух генераций порфировых магм (Лобанов и др., 2023). С внедрением более ранних тоналит-порфиров (порфиры-I) и последующей деятельностью рудоносных флюидов связано образование преимущественно золото-медной минерализации (халькопирит, борнит и др.). Формирование молибденовой минерализации связано с внедрением плагиогранит-порфиров (порфиры-II). Это подтверждается пространственной разобщенностью медной и молибденовой минерализации и указывает на разный возраст их формирования (Лобанов и др., 2023). Гидротермально-метасоматические преобразования вмещающих пород проявлены в последовательной смене типов гидротермальных ассоциаций от центра интрузивного массива к его периферии (Лобанов и др., 2023). Центральная часть массива интенсивно окварцована и содержит безрудное «кварцевое ядро». По направлению

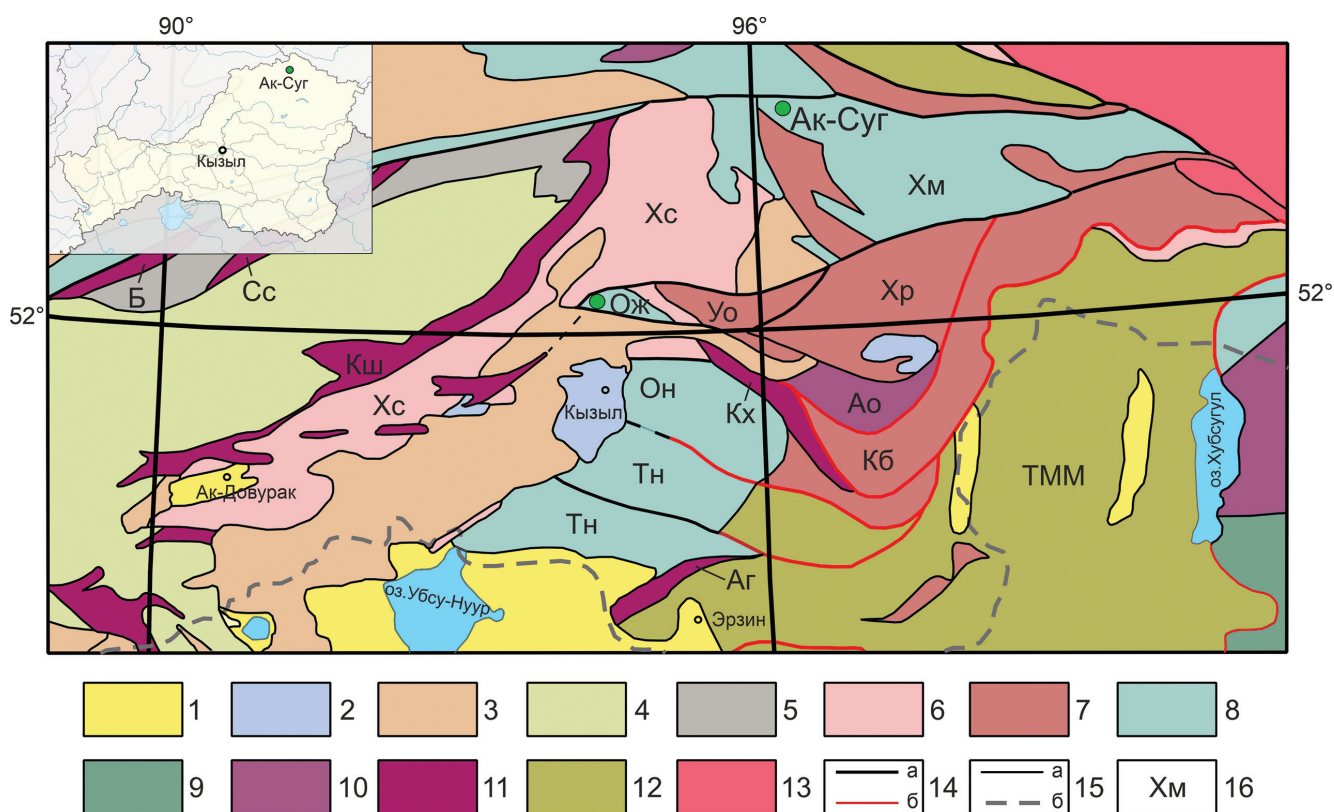


Рис. 1. Геодинамическая схема Тувы и сопредельных территорий (Монгуш и др., 2013).

1 – Рыхлые отложения кайнозойских впадин; 2 – терригенные отложения юрских мульд; 3 – магматические и осадочные ассоциации девонских рифтогенных прогибов; 4 – кембрий-силурийские турбидиты континентальной окраины; 5 – преимущественно турбидитовые аккреционные призмы; 6–10 – структурно-вещественные комплексы вендианнекембрийской островодужной системы: 6 – преддуговые терригенные, 7 – задуговые вулканогенные и терригенно-вулканогенные, 8 – островодужные осадочно-вулканогенные и вулканоплутонические, 9 – нерасчлененные островодужные, 10 – пред- и задуговые офиолитовые аллохтоны; 11 – метаморфические комплексы; 12 – докембрийские микроконтиненты; 13 – Сибирский кратон; 14 – главные постагреционные разломы (а) и надвиги (б); 15 – границы: а – структурных зон, б – государственная; 16 – названия структурно-формационных подразделений Таннуольско-Хамсаринской островодужной системы: преддуговая Саяно-Тувинская группа структурно-формационных зон: Кш – Куртушибинская, Б – Борусская, Сс – Северо-Саянская и Хс – Хемчикско-Сыстыгхемская; островодужная Таннуольско-Хамсаринская группа зон: Тн – Таннуольская подзона, Он – Ондумская подзона; Ож – Ожинская зона; Хм – Хамсаринская зона; задуговая Восточно-Тувинская группа зон: Аг – Агардагская, Кх – Каахемская, Уо – Улугойская, Хр – Харальская, Кб – Карабельдырская, Ао – Агойский метаморфический террейн; ТММ – Тувино-Монгольский микроконтинент.

Fig. 1. Geodynamic scheme of Tuva and adjacent territories (Mongush et al., 2013).

1 – Loose sediments of Cenozoic basins; 2 – terrigenous deposits of the Jurassic troughs; 3 – igneous and sedimentary associations of the Devonian rift troughs; 4 – Cambrian-Silurian turbidites of the continental margin; 5 – mostly turbidite accretionary prisms; 6–10 – structural-compositional complexes of the Vendian-Early Cambrian island arc system: 6 – fore-arc terrigenous; 7 – back-arc volcanic and terrigenous-volcanic; 8 – island-arc sedimentary-volcanic and volcano-plutonic; 9 – undifferentiated island arc; 10 – fore-arc and back-arc ophiolite allochthons; 11 – metamorphic complexes; 12 – Precambrian microcontinents; 13 – Siberian craton; 14 – main post-accretion faults (a) and thrusts (b); 15 – boundaries of structural zones (a) and state boundary (b); 16 – names of lithotectonic units of the Tannuola-Khamsara island-arc system: fore-arc Sayan-Tuva group of lithotectonic zones: Ksh – Kurtushibinskaya; B – Borus; Ss – North Sayan and Khs – Khemchik-Systyghem; island-arc Tannuola-Khamsara group of zones: Tn – Tannuola Subzone; On – Ondum Subzone; Ож – Ozhu Zone; Хм – Khamsara Zone; back-arc East Tuva group of zones: Ar – Agardag; Kx – Kaakhem; Уо – Ulugoi; Хр – Kharal; Кб – Karabeldyr; Ао – Agoi metamorphic terrane; ТММ – Tuva-Mongolian microcontinent.

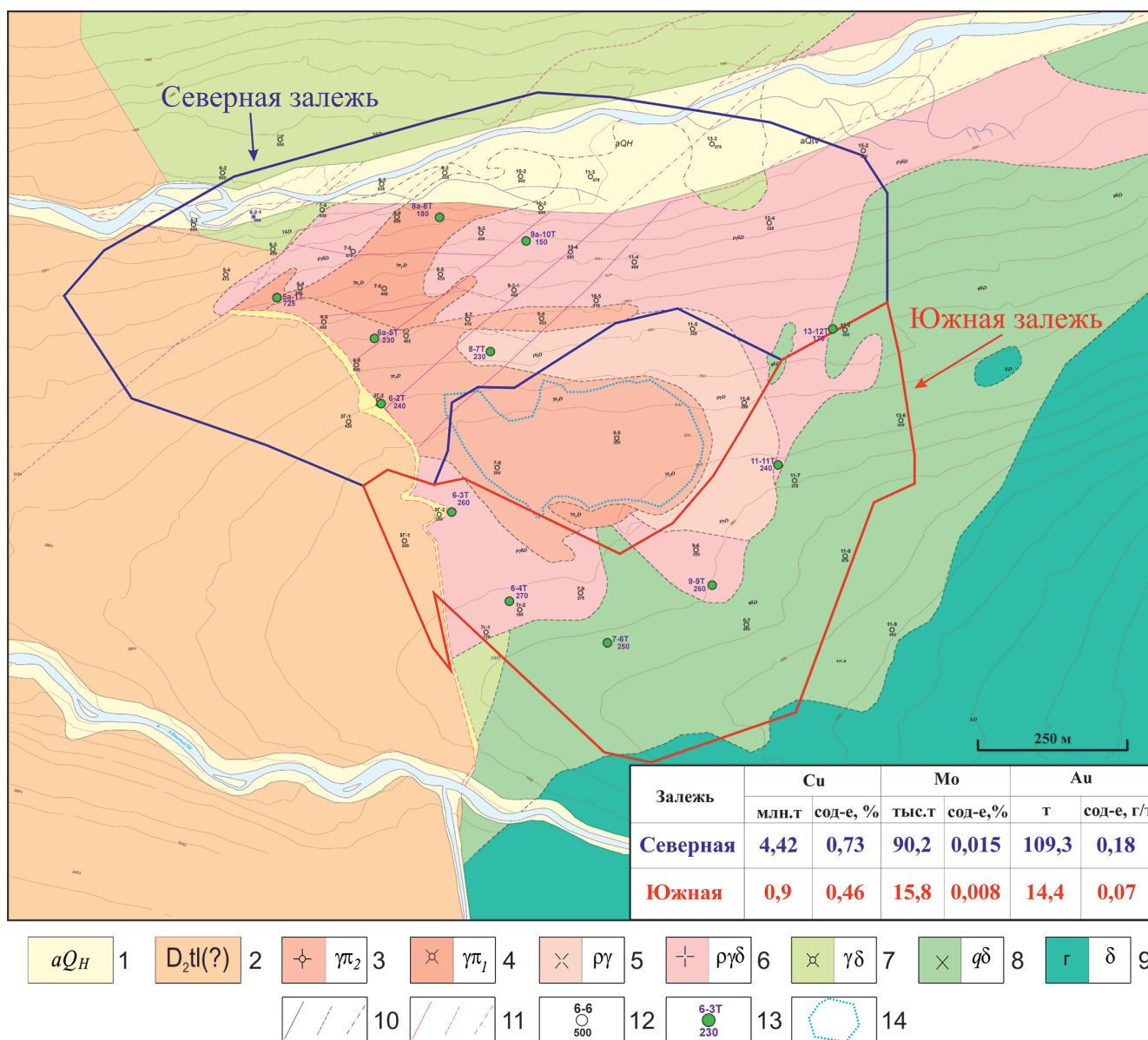


Рис. 2. Геологическая карта месторождения Ак-Суг с проекцией рудных залежей, составлена авторами в ходе НИР 2020–2022 гг. совместно с недропользователями и геологической службой месторождения.

1 – современные аллювиальные отложения (галечники, пески); 2 – девонские красноцветные туфогенно-осадочные отложения; 3–9 – аксугский комплекс: 3 – плагิโอгранит-порфиры (порфиры-II); 4 – тоналит-порфиры (порфиры-I); 5 – тоналиты порфировидные; 6 – тоналиты и плагิโอграниты слабопорфировидные; 7 – тоналиты; 8 – кварцевые диориты, тоналиты; 9 – габбро, диориты; 10 – геологические границы; 11 – разрывные нарушения; 12 – разведочные скважины до 2013 г.; 13 – разведочные скважины 2019 г.; 14 – серицит-кварцевые метасоматиты, «кварцевое ядро».

В таблице приведены геологические запасы и содержания главных рудных элементов по состоянию на 01.01.2020.

Fig.2. Geological map of the Ak-Sug deposit with projection of the orebody, composed by the authors during scientific works of 2020–2022 together with colleagues from geological survey of the deposit.

1 – Quaternary alluvial deposits (pebble, sand); 2 – Devonian red-colored tuffaceous-sedimentary deposits; 3–9 – Aksug complex: 3 – plagiogranite porphyry (porphyry-II); 4 – tonalite porphyry (porphyry-I); 5 – porphyritic tonalite; 6 – weakly porphyritic tonalite, plagiogranite; 7 – tonalite; 8 – quartz diorite, tonalite; 9 – gabbro, diorite; 10 – geological boundaries; 11 – faults; 12 – exploration boreholes before 2013; 13 – exploration boreholes of 2019; 14 – sericite-quartz metasomatites, «quartz core».

The table shows geological reserves and contents of the main ore elements as of 01.01.2020.

к периферии развиты кварц-серицитовые, хлорит-серицитовые метасоматиты и локально проявлена калишпатизация. Наиболее крупная зона измененных пород, обрамляющая месторождение, представлена пропилитами. Более локально проявлены зоны аргиллизации, эпидотизации и биотитизации. Зональность в распределении рудных минералов, в целом, соответствует типовой метасоматической зональности Au-Mo-Cu порфировых месторождений (Лобанов и др., 2023). Периферия месторождения представлена зоной пиритового ореола, сменяемой по направлению к его центру ореолом пирит-халькопиритовых руд. В пределах Северной рудной залежи отмечаются наиболее богатые рудные зоны с халькопиритовой и борнит-халькопиритовой минерализацией. Молибденовые руды не имеют четких границ и оконтурены по содержаниям Mo 0.003 %, медные – по изоконцентрате Cu 0.3 % (Лобанов и др., 2023). Изотопно-геохимические данные свидетельствуют, что наиболее вероятным источником серы сульфидных минералов являлся флюид мантийного (от –3 до +3 ‰) источника с ограниченным участием метеорных вод (Кужугет и др., 2019; Шадчин, 2022). По данным изучения флюидных включений в кварце в составе рудообразующего флюида преобладали вода и углекислота (Кужугет и др., 2015, 2019, 2023).

ФАКТИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для исследования использованы прозрачные и полированные шлифы авторского коллектива и сотрудников геологической службы компаний ООО «Голевская ГРК» и ООО «Тывамедь», изготовленные в ходе выполнения работ по теме «Геолого-генетическая модель Ак-Сугского месторождения как эталонного медно-порфирового объекта Восточно-Саянской металлогенической провинции». Полированные шлифы (~50 штук) изготовлены из керн разведочных скважин, преимущественно, из зон пирит-халькопиритовых и пиритовых руд, локально совпадающих с ореолами пропилитизации и кварц-хлорит-серицитовыми (кварц-серицит-хлоритовыми) метасоматитами.

Оптические петрографические определения проводились с помощью микроскопа Axioscope CZ 40A POL. Изучение полированных шлифов (аншлифов) выполнялось на микроскопе Olympus BX 51. Химический состав минералов определялся при помощи сканирующего электронного микроскопа

(СЭМ) Tescan Vega III SBH, оснащенного интегрированной системой энергодисперсионного микроанализа Oxford X-Act в R&D центре ГМК «Норильский никель» Института цветных металлов Сибирского федерального университета (г. Красноярск) при следующих условиях: ускоряющее напряжение 20 кВ, ток зонда 2.3 нА, время съемки – 120 с. При анализе использованы образцы химически чистых элементов и соединений стандартов MAC (Micro-Analysis Consultants Ltd, Великобритания, рег. № 11192): Ti, Fe, V, Zr, Y, GaP (P), SrF₂ (Sr), LaB₆ (La), CeO₂ (Ce), NaCl (Cl), CaF₂ (F), SiO₂ (Si), Al₂O₃ (Al), MgO (Mg), CaF₂ и волластонит (Ca). Для S (K α), Fe (K α), Co (K α), Ni (K α), Cu (K α), Zn (K α), As (L α), Sb (L α) и Pb (M α) в качестве стандартов использовались чистые металлы (Co, Ni) и следующие соединения: FeS, FeS₂, FeAsS, ZnS, CuFeS₂, Sb₂S₃, PbTe. Измерение тока зонда производилось на стандарте металлического кобальта MAC (рег. № 9941) через каждые 60 мин. исследования. Результаты анализов обработаны с помощью программного обеспечения Oxford Instruments AZtec. В статье использованы аббревиатуры минеральных видов согласно (Warr, 2021).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Руды, проанализированные в полированных шлифах, характеризуются вкрапленными, прожилково-вкрапленными, шлировыми и каемочными (с реликтами замещения) текстурами. Структуры, преимущественно, аллотриоморфнозернистые, каткластические и интерстициальные. В результате настоящих исследований обнаружены некоторые рудные и нерудные минералы, ранее не описанные на месторождении: богдановичит, берцелианит, вольтскит, виттихенит, карролит, маккинстриит, михарит, самородный висмут, Co-содержащий пирит, шеелит и штромейерит.

Сульфосоли

Редкий минерал *михарит* Cu₄FePbBiS₆ выявлен в ассоциации с висмутсодержащей блеклой рудой и айкинитом среди халькопирита, который цементирует раздробленные зерна пирита (рис. 3). Размеры зерен михарита варьируют от 19 × 21 до 21 × 62 мкм. Некоторые зерна располагаются вдоль границ агрегатов пирита и халькопирита и имеют вытянутую форму, другие – угловатую. Отдельные зерна по краям окружены тонкими каймами галенита. В халькопирите с включениями михарита также

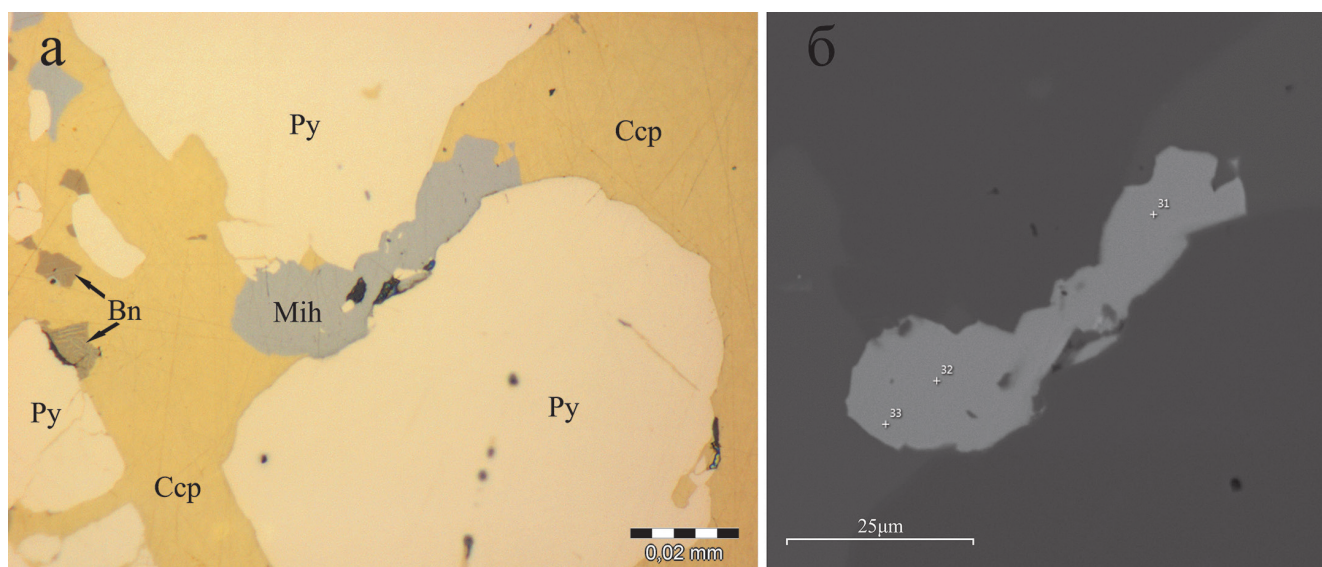


Рис. 3. Зерно михараита (Mih), расположенное на границе пирита (Py) и халькопирита (Ccp) с включениями борнит (Bn). Обр. 10-5/275.0. Здесь и далее на рисунках: а – отраженный свет; б – СЭМ фото.

Fig. 3. Miharaite grain (Mih) at the boundary of pyrite (Py) and chalcopyrite (Ccp) with bornite (Bn) inclusions. Sample 10-5/275.0. Hereinafter: a – reflected light; б – BSE image.

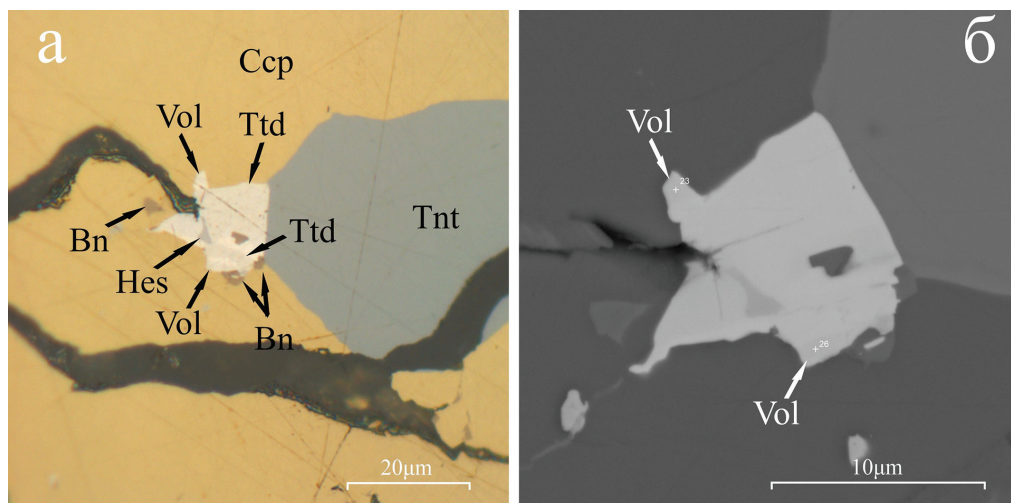


Рис. 4. Волинскит (Vol) в ассоциации с тетрадимитом (Ttd), гесситом (Hes) и борнитом (Bn) на границе с халькопиритом (Ccp) и теннантитом (Tnt). Обр. 6-1/973.1.

Fig. 4. Volynskite (Vol) in assemblage with tetradymite (Ttd), hessite (Hes) and bornite (Bn) at the boundary with chalcopyrite (Ccp) and tennantite (Tnt). Sample 6-1/973.1.

отмечаются включения мелких зерен борнита. Избыток Fe и S в составе михараита, возможно, связан с захватом при анализе тонких включений пирита и халькопирита (табл. 2).

Волинскит AgBiTe_2 обнаружен в одном образце из глубоких горизонтов месторождения (973.1 м) в ассоциации с гесситом, тетрадимитом, теллуrowисмутитом и висмутсодержащей блеклой рудой (рис. 4). Волинскит образует тонкие и короткие (от 2 до 5–7 мкм) каймы по краям зерен тетрадимита и теллуrowисмутита и замещает их. Также

в сростании с этими минералами находятся халькопирит, блеклая руда и борнит. Состав изученного минерала близок к теоретическому (табл. 2).

Виттихенит Cu_3BiS_3 и самородный висмут Bi срastaются с Se- и Bi-содержащим галенитом и обнаружены среди пирит-халькопиритовых агрегатов (рис. 5). В составе сульфидных сростков часто присутствуют включения и каймы виттихенита размером до 5–10 мкм и мелкие (до 5 мкм) зерна галенита. Самородный висмут образует линзовидные, округлые или ксеноморфные агрегаты в

Таблица 2

Table 2

Химический состав рудных минералов Ак-Сутского месторождения

Chemical composition of ore minerals of the Ak-Sug deposit

№ рис.	№ ан.	Содержания элементов, мас. %										Сумма	Минерал	Формула	Образец
		S	Fe	Co	Cu	Se	Ag	Te	Pb	Bi					
3	32	21.90	7.25	—	27.70	—	—	—	23.96	19.57	100.38	Михарит	$\text{Cu}_{3.89}\text{Fe}_{1.16}\text{Pb}_{1.03}\text{Bi}_{0.83}\text{S}_{6.09}$ $\text{Cu}_{3.92}\text{Fe}_{1.22}\text{Pb}_{1.02}\text{Bi}_{0.83}\text{S}_{6.01}$	10-5/275.0	
	33	21.32	7.54	—	27.58	—	—	—	23.37	19.26	99.09				
4	23	—	—	—	—	—	18.48	44.86	—	36.67	100.00	Вольнскийт	$\text{Ag}_{0.98}\text{Bi}_{1.01}\text{Te}_{2.01}$ $\text{Ag}_{0.98}\text{Bi}_{1.02}\text{Te}_{2.00}$	6-1/973.1	
	26	—	—	—	—	—	18.35	44.51	—	37.15	100.00				
5	40	19.49	0.31	—	36.21	0.62	2.29	—	—	40.60	99.53	Виттихенит	$(\text{Cu}_{2.84}\text{Ag}_{0.11}\text{Fe}_{0.03})_{2.97}\text{Bi}_{0.97}(\text{S}_{3.02}\text{Se}_{0.04})_{3.06}$ $(\text{Cu}_{2.86}\text{Ag}_{0.08}\text{Fe}_{0.04})_{2.99}\text{Bi}_{0.96}(\text{S}_{2.99}\text{Se}_{0.06})_{3.05}$	10-5/275.0	
	43	19.40	0.50	—	36.84	0.98	1.80	—	—	40.67	100.20				
	33	—	1.07	—	1.16	—	—	—	—	96.17	98.40	Самородный висмут	$\text{Bi}_{0.92}\text{Fe}_{0.04}\text{Cu}_{0.04}$ $\text{Bi}_{0.97}\text{Fe}_{0.03}$	10-5/275.0	
	39	—	0.77	—	—	—	—	—	—	98.94	99.70				
	41	11.90	—	—	—	2.62	—	—	87.45	—	101.97	Se-содержащий галенит	$\text{Pb}_{1.02}(\text{S}_{0.90}\text{Se}_{0.08})_{0.98}$	5г-2/225.0	
	42	12.20	—	—	—	3.53	—	—	80.56	3.69	100.00	Se- и Bi-содержащий галенит	$(\text{Pb}_{0.94}\text{Bi}_{0.04})_{0.98}(\text{S}_{0.91}\text{Se}_{0.11})_{1.02}$	10-5/275.0	
6	54	4.77	—	—	—	24.11	25.30	—	—	46.38	100.55	Богдановичит	$\text{Ag}_{1.03}\text{Bi}_{0.98}(\text{Se}_{1.34}\text{S}_{0.65})_{1.99}$ $\text{Ag}_{1.05}\text{Bi}_{0.98}(\text{Se}_{1.42}\text{S}_{0.56})_{1.98}$	11-9/268.0	
	56	4.76	—	—	1.37	23.23	24.46	—	—	45.30	99.11				
	52	—	—	—	—	0.71	62.89	36.40	—	—	100.00	Гессит	$\text{Ag}_{1.99}(\text{Te}_{0.98}\text{Se}_{0.03})_{1.01}$ $\text{Ag}_{1.96}\text{Te}_{1.04}$	11-9/268.0	
	57	—	—	—	—	—	61.28	38.71	—	—	99.99				
7	29	—	—	—	59.84	38.00	—	—	—	—	98.81	Берцелианит	$\text{Cu}_{1.94}(\text{Se}_{0.99}\text{S}_{0.07})_{1.06}$ $\text{Cu}_{1.94}(\text{Se}_{0.97}\text{S}_{0.07}\text{Te}_{0.02})_{1.06}$	5-4/263.1	
	30	—	—	—	60.28	37.93	—	0.96	—	—	100.19				
8	1	55.58	39.73	1.65	3.77	—	—	—	—	—	100.73	Co-Cu-содержащий пирит	$(\text{Fe}_{0.85}\text{Cu}_{0.07}\text{Co}_{0.03})_{0.95}\text{S}_{2.05}$	13-3/316.5	
	2	56.02	44.42	0.39	0.00	—	—	—	—	—	100.84	Co-содержащий пирит	$(\text{Fe}_{0.83}\text{Cu}_{0.10}\text{Co}_{0.03})_{0.96}\text{S}_{2.04}$		
	3	55.38	38.94	1.26	5.19	—	—	—	—	—	100.78	Co-Cu-содержащий пирит	$(\text{Fe}_{0.94}\text{Co}_{0.01})_{0.95}\text{S}_{2.05}$		
	4	56.14	44.47	0.38	0.00	—	—	—	—	—	100.98	Co-содержащий пирит	$(\text{Fe}_{0.94}\text{Co}_{0.01})_{0.95}\text{S}_{2.05}$		
9	26	40.86	1.34	36.52	20.65	—	—	—	—	—	99.35	Карролит	$\text{Cu}_{1.01}(\text{Co}_{1.94}\text{Fe}_{0.07})_{2.01}\text{S}_{3.98}$ $\text{Cu}_{1.00}(\text{Co}_{1.87}\text{Fe}_{0.18})_{2.05}\text{S}_{3.95}$	11-7/154.1	
	28	40.27	3.22	34.86	20.26	—	—	—	—	—	98.61				
10	21	15.78	—	—	31.14	—	53.38	—	—	—	100.29	Штрουμεйерит	$\text{Ag}_{1.00}\text{Cu}_{1.00}\text{S}_{1.00}$ $\text{Ag}_{1.00}\text{Cu}_{0.99}\text{S}_{1.01}$	3г-1/292.0	
	23	15.82	—	—	30.81	—	53.13	—	—	—	99.76				
11	2	14.01	1.41	—	23.58	—	61.92	—	—	—	100.92	Маккинстриит	$\text{Ag}_{5.26}(\text{Cu}_{3.40}\text{Fe}_{0.23})_{3.63}\text{S}_4$ $\text{Ag}_{4.93}(\text{Cu}_{3.29}\text{Fe}_{0.26})_{3.55}\text{S}_4$	3г-1/342.0	
	3	14.48	1.67	—	23.59	—	60.08	—	—	—	99.82				

Примечание. Здесь и в табл. 3: прочерк – содержание элемента ниже предела обнаружения. Формулы минералов рассчитаны на сумму атомов, равную 2 (Se-содержащий галенит), 3 (берцелианит, Co-Cu-содержащий пирит, вольнскит, гессит, штрουμεйерит), 4 (богдановичит), 7 (виттихенит, карролит), 12 (макинстриит), 13 (михараит).

Note. Here and in Table 3: dash – the element content is below detection limit. The empirical formulas are recalculated to the atom sum of 2 (Se-galena), 3 (berzelianite, Co-Cu-bearing pyrite, volynskite, hessite, stromeyerite), 4 (bohdanowiczite), 7 (wittichenite, carrolite), and 13 (miharaite).

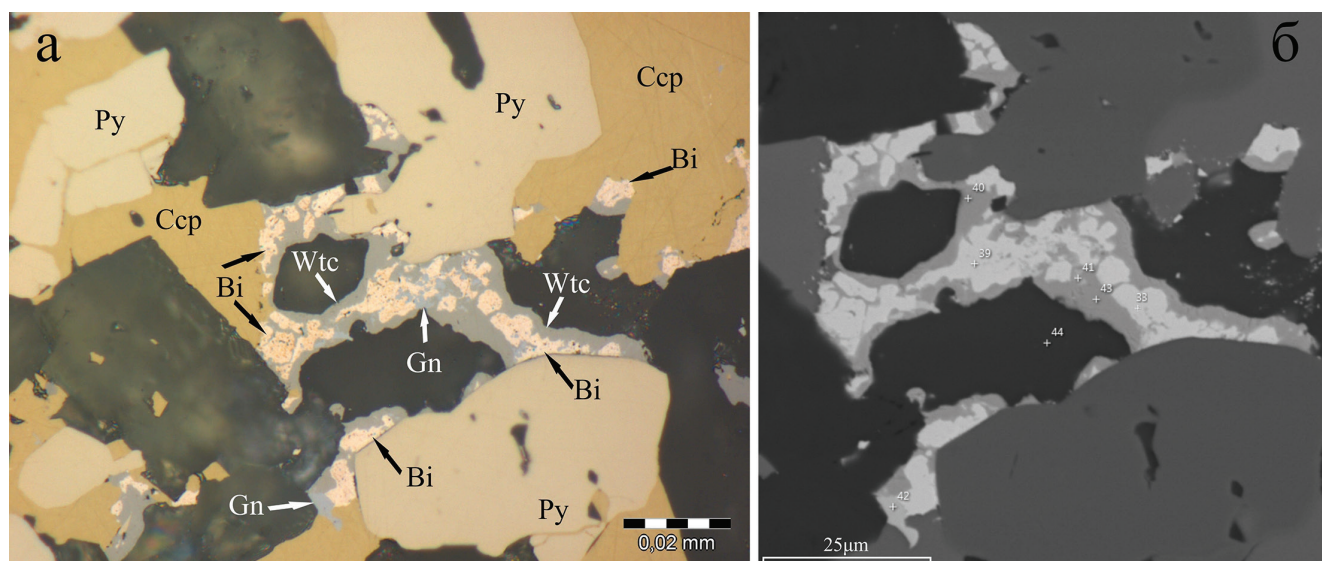


Рис. 5. Результат возможного разложения айкинита на виттихенит (Wtc), галенит (Gn) и самородный висмут (Bi) в ассоциации с пиритом (Py) и халькопиритом (Ccp). Обр. 10-5/275.0.

Fig. 5. Result of possible decomposition of aikinite on wittichenite (Wtc), galena (Gn) and native bismuth (Bi) in assemblage with pyrite (Py) and chalcopyrite (Ccp). Sample 10-5/275.0.

окружении виттихенита и галенита. Размеры зерен самородного висмута варьируют от 1–2 до 10 мкм. Реже его зерна достигают размера 0.02×0.04 мм. Состав виттихенита близок к теоретическому, но характеризуется небольшими примесями Ag и Se, типичными для этого минерала (Чвилева и др., 1988). Присутствие низких концентраций Fe и Cu в составе самородного висмута можно объяснить их вхождением (Fe в виде примеси до 1 мас. %) в айкинит (табл. 2).

Селениды

Богдановичит AgBiSe_2 представлен линзовидными, клиновидными, реже ксеноморфными зернами размером от 1.5×13 до 12×20 мкм, которые срastaются с халькопиритом, виттихенитом, гесситом и теннантитом (рис. 6). Чаще всего мелкие зерна богдановичита срastaются с гесситом и находятся среди теннантита. Очень редко богдановичит встречается в кварце на границе с пиритом. Аналогичный парагенезис (богдановичит + гессит) отмечен в ассоциации с виттихенитом. Состав богдановичита близок к стехиометричному (табл. 2), но отличается от него присутствием серы (до 4.77 мас. %), что, по-видимому, обусловлено вхождением богдановичита в состав халькопирит-теннантитовых сростков.

Берцелианит Cu_2Se обнаружен в одном кварц-карбонатном прожилке среди многочисленных зе-

рен мышьяковистой самородной меди (рис. 7). Зерна минерала имеют размеры $1.2 \times 1.5 - 6.2 \times 15.8$ мкм и, в основном, линзовидную, эллипсовидную или треугольную форму сечений. В тесном срastании с берцелианитом наблюдался флоренсит-(Ce). Состав минерала близок к теоретическому и характеризуется небольшой (до 1 мас. %) примесью Te в одном из проанализированных зерен (табл. 2).

Сульфиды

Селеносодержащий галенит отмечается в виде мелких (до 6–20 мкм) ксеноморфных включений в теннантите или халькопирите, часто в ассоциации с виттихенитом (рис. 5). Минерал содержит Se (до 2–3 мас. %) и Bi (до 4 мас. %) и хорошо рассчитывается на кристаллохимическую формулу (табл. 2).

Си-Со-содержащий пирит широко распространен в рудах Ак-Сугского месторождения, по сравнению с другими минералами, описанными в данной статье. Его количество в полированных шлифах в зоне пиритового ореола месторождения достигает первых процентов. Содержание Cu в нем составляет 3.77–5.19 мас. %, Co – 1.26–1.65 мас. % (табл. 2). Этот пирит неоднороден по окраске, зоны с повышенным содержанием Cu отчетливо выделяются розоватым оттенком (рис. 8). Кристаллы часто идиоморфные, их размеры достигают 35–45 мкм. Кристаллы не срastaются с другими рудными минералами и состоят из двух генераций:

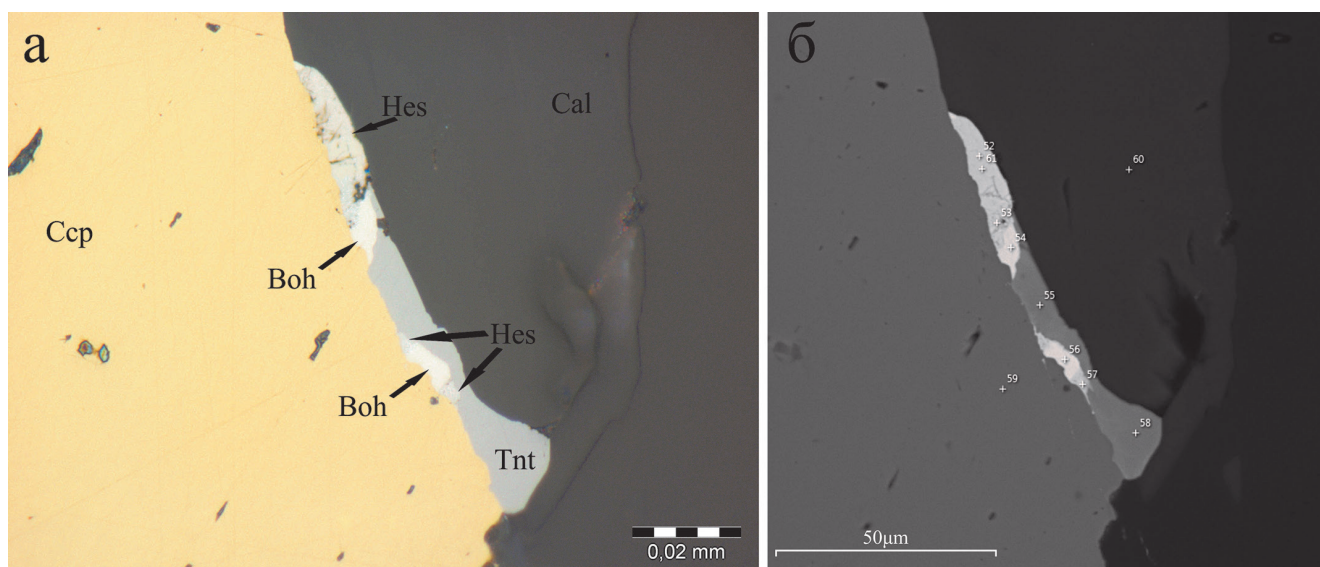


Рис. 6. Зерна богдановичита (Boh) на контакте с гесситом (Hes) и теннантитом (Tnt) в составе кальцитового (Cal) прожилка с халькопиритом (Ccp). Обр. 11-9/268.0.

Fig. 6. Bogdanovitchite grains (Boh) at the contact with hessite (Hes) and tennantite (Tnt) in calcite (Cal) veinlet with chalcopyrite (Ccp). Sample 11-9/268.0.

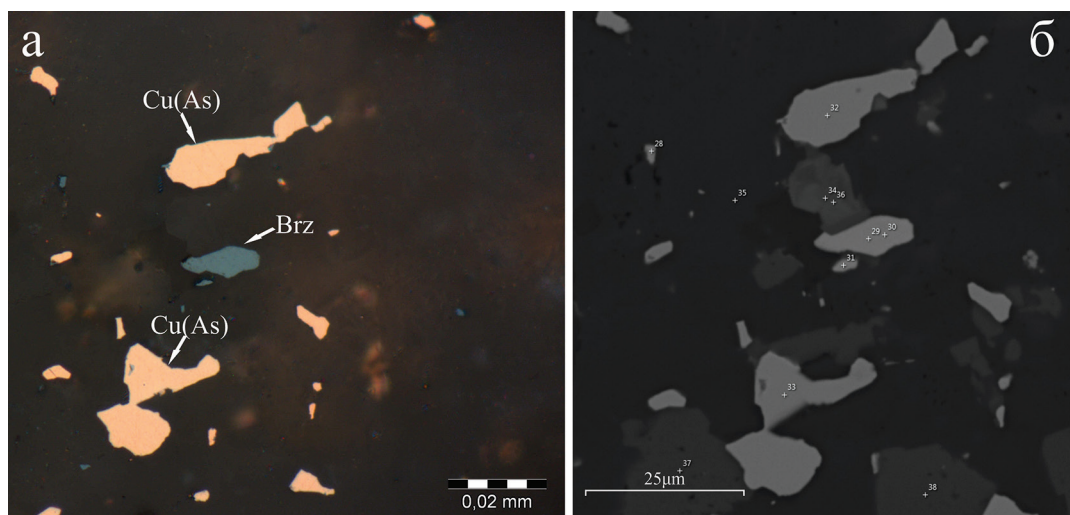


Рис. 7. Зерна берцелианита (Brz) в ассоциации с мышьяксодержащей гипергенной самородной медью (Cu(As)). Обр. 5-4/263.1.

Fig. 7. Berzelianite (Brz) grains in assemblage with As-bearing supergene native copper (Cu(As)). Sample 5-4/263.1.

ранней – в центральных частях кристаллов и поздней с Cu и Co – по краям. Между ними отмечаются узкие участки розового цвета, содержащие повышенные концентрации Cu. В кристалле на рис. 8 обнаружена зависимость между содержаниями Cu и Co: в зонах пирита без Cu, содержание Co составляет 0.38–0.39 мас. %, а на участках с более высоким содержанием Cu содержание Co возрастает до 1.26–1.65 мас. % (табл. 2).

Карролит CuCo_2S_4 в рудах месторождения Ак-Суг образует мелкие (максимальные размеры составляют 5×7.5 мкм) ограненные кристаллы

или ксеноморфные включения в агрегатах халькопирита и теннантита в ассоциации со сфалеритом, в которых он образует редкую вкрапленность или тонкие каймы по границам агрегатов (рис. 9). Реже наблюдаются цепочки идиоморфных кристаллов карролита в халькопирите. Состав карролита близок к стехиометричному (табл. 2), но имеет несколько повышенные содержания Fe, вероятно, обусловленные эффектом «матрицы» вмещающего халькопирита.

Штрмейерит AgCuS и маккинстриит $\text{Ag}_5\text{Cu}_3\text{S}_4$ обнаружены в ассоциации с халькопиритом,

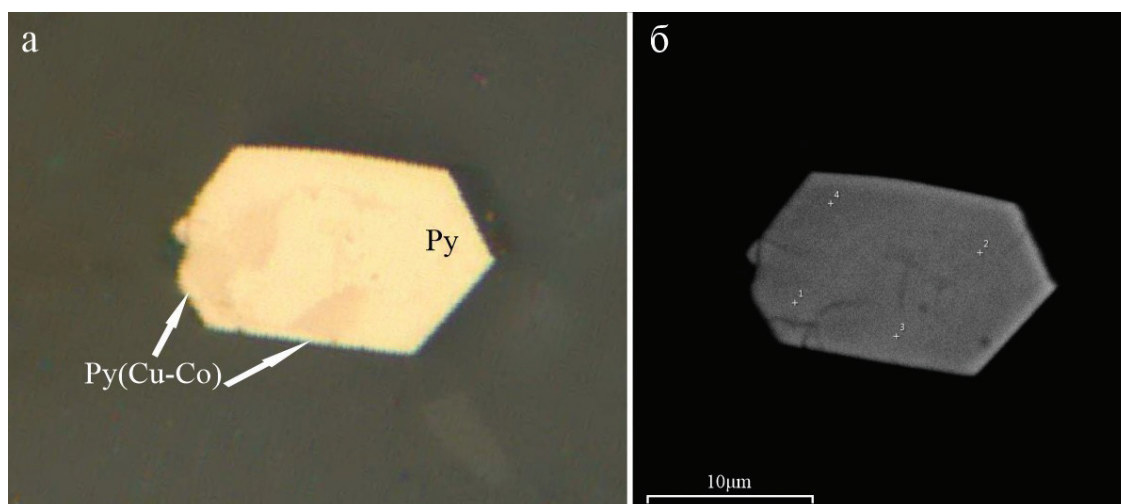


Рис. 8. Кристалл Cu- и Co-содержащего пирита (Py) в кварц-карбонатном прожилке. Обр. 13-3/316.5.
Fig. 8. Crystal of Cu- and Co-bearing pyrite (Py) in quartz-carbonate vein. Sample 13-3/316.5.

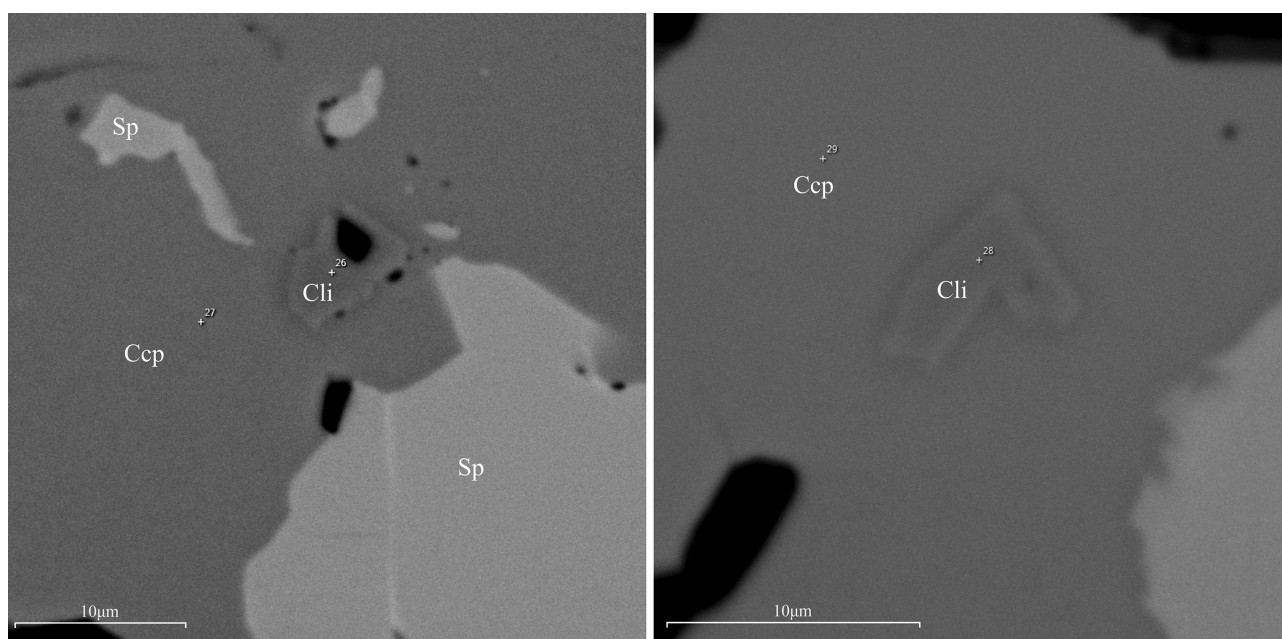


Рис. 9. Включения карролита (Cli) в халькопирите (Ccp) с включениями сфалерита (Sp)
СЭМ фото. Обр. 11-7/154.1.
Fig. 9. Carrollite inclusions in chalcopyrite (Ccp) with sphalerite inclusions (Sp).
BSE images. Sample 11-7/154.1.

борнитом и блеклыми рудами. Штроейерит более распространен, чем маккинстриит. Минерал входит в состав комплексной ассоциации, которая включает сфалерит, галенит, борнит, халькопирит и теннантит (рис. 10). Интерстициальные зерна штроейерита нарастают на халькопирит, борнит и галенит. Характерны каймы штроейерита по границам теннантита и галенита. В свою очередь, тонкие (микрометровые) каймы халькопирита обрастают штроейерит. Реже

минерал наблюдается внутри сфалеритовых агрегатов. В полированных шлифах из зоны окисления верхних горизонтов месторождения Ак-Суг отмечались зерна штроейерита со структурами распада, продуктами которого являются самородное серебро и ковеллин. Размеры зерен штроейерита варьируют от 6×9 мкм до 0.033×0.053 мм. Состав штроейерита стехиометричен (табл. 2).

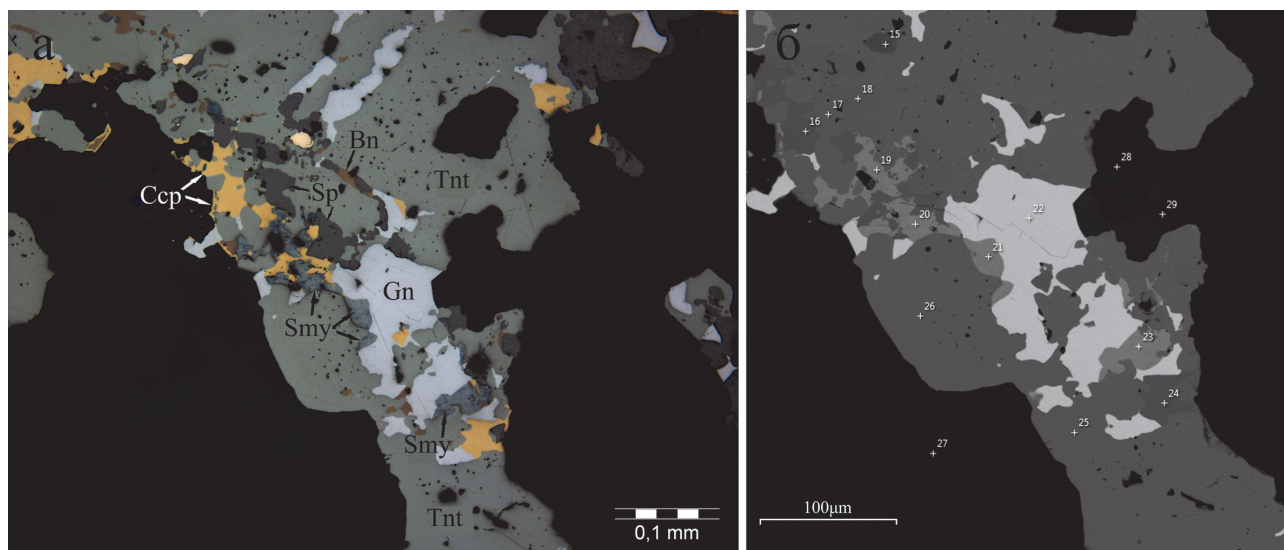


Рис. 10. Штрмейерит (Smy) в ассоциации с сульфидами (Ccp – халькопирит; Gn – галенит; Sp – сфалерит; Bn – борнит) и блеклой рудой (Tnt – теннантит). Обр. 3г-1/292.0.

Fig. 10. Stromeyerite (Smy) in assemblage with sulfides (Ccp – chalcopyrite; Gn – galena; Sp – sphalerite; Bn – bornite) and fahlore (Tnt – tennantite). Sample 3g-1/292.0.

Маккинстриит является редким минералом и был обнаружен в одном образце, отобранном на глубине 342 м (рис. 11). Он образует тонкие (толщиной от 3 до 8 мкм) изогнутые прожилки в халькопирите и реже замещает халькопирит-борнитовые сростки по краям, достигая размеров зерен до 14×22 мкм. Отклонения состава маккинстриита от стехиометрии (табл. 2), возможно, связаны с расположением его маломощных прожилков в халькопирите среди теннантитовых прожилков.

Оксиды

В составе кварц-карбонатных прожилков с мышьяковистой самородной медью в западной части месторождения (в зоне контакта интрузивных пород массива с вулканогенно-осадочными образованиями девонского возраста) установлены браннерит, а также шеелит.

Браннерит UTi_2O_6 образует пластинки длиной до 5–7 мкм внутри и по краям зерен мышьяковистой самородной меди (рис. 12). В составе включений определены U, Ti и O (табл. 3). Кроме браннерита, в ассоциации с самородной медью в составе поздних карбонатных и кварц-карбонатных прожилков ранее уже были отмечены кислородсодержащие минералы, такие как – флоренсит-(Ce) и ксенотим-(Y), а также фторапатит (Шведов и др., 2021).

Шеелит $CaWO_4$ относится к редким минералам Ак-Сугского месторождения. Он был обнаружен в единственном образце из плагิโอгранит-порфиров,

отобранном на глубине 225 м. Минерал образует ксеноморфные зерна размером от 0.06×0.09 до 0.05×0.11 мм внутри агрегатов борнита и халькозина (рис. 13). В ассоциации с шеелитом также присутствуют небольшие зерна сфалерита, халькопирита, селенсодержащего галенита и гематита. Из нерудных минералов с шеелитом ассоциируют кварц, карбонаты, реже – целестин. Состав шеелита стехиометричен (табл. 3), а небольшая примесь Cu в его составе (около 1 мас. %), возможно, связана с влиянием окружающих медьсодержащих минералов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Минеральный состав руд месторождения Ак-Суг характеризуется большим разнообразием и сложностью взаимоотношений минералов. Новые данные по минералогии месторождения позволили дополнить имеющиеся представления о составе его минеральных ассоциаций различных стадий формирования.

Порфировая стадия. Пирит на месторождении является одним из самых распространенных рудных минералов: его количество в пропилитизированных породах зоны пиритового ореола достигает 10–15 %. Со- и Cu-Со-содержащий пирит, по нашему мнению, представляет собой более позднюю генерацию данного минерала. Высокие (до 10.2 мас. %) содержания Cu в пирите известны давно (Auger, 1941; Frenzel, Otteman, 1967; Рудашевский и др., 1974), но объясняются по-разному.

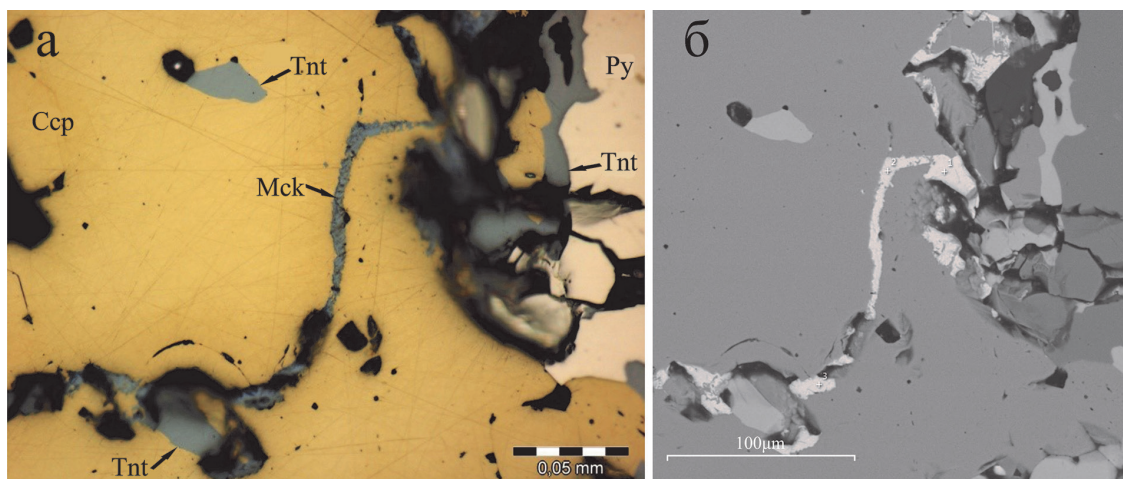


Рис. 11. Прожилочек маккинстриита (Mck) в халькопирите (Ccp).

Py – пирит; Tnt – теннантит. Обр. 3г-1/342.0.

Fig. 11. Mckinstryite veinlet (Mck) in chalcopyrite (Ccp).

Py – pyrite, Tnt – tennantite. Sample 3g-1/342.0.

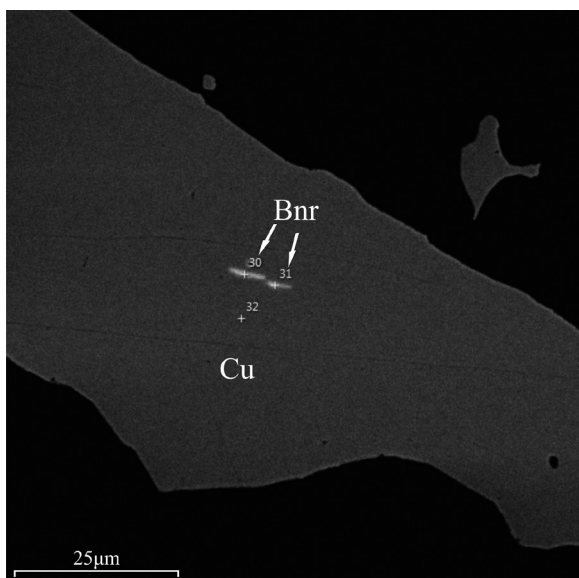


Рис. 12. Пластины браннерита (Bnr) внутри зерна самородной меди (Cu).

СЭМ фото. Обр. 5-4/263.1.

Fig. 12. Brannerite plates (Bnr) in native copper grain (Cu).

BSE image. Sample 5-4/263.1.

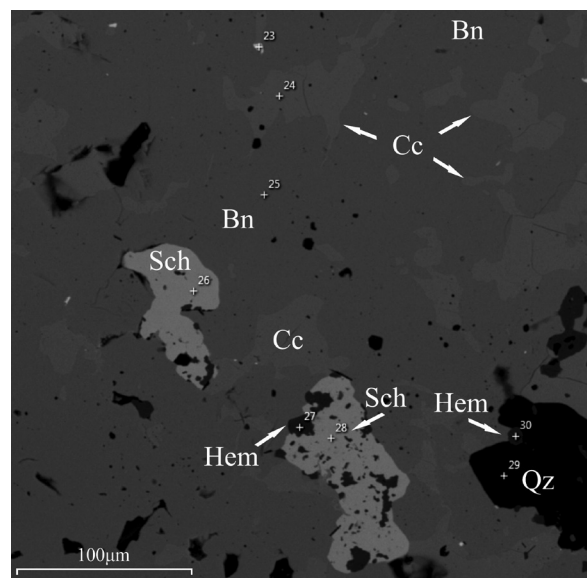


Рис. 13. Сrostки шеелита (Sch) и гематита (Hem) в борните (Bn)-халькозиновом (Cc) прожилке.

СЭМ фото. Обр. 5г-2/225.0.

Fig. 13. Intergrowths of scheelite (Sch) and hematite (Hem) in bornite (Bn)-chalcocite (Cc) veinlet.

BSE image. Sample 5g-2/225.0.

Химический состав кислородсодержащих минералов Ак-Сугского месторождения

Chemical composition of oxides of the Ak-Sug deposit

Таблица 3

Table 3

№ рис.	№ ан.	Содержания элементов, мас. %						Сумма	Минерал	Формула	Образец
		O	Ca	Ti	Cu	W	U				
12	30	25.98	—	23.79	—	—	50.21	99.98	Браннерит	$Ti_{2.11}U_{0.89}O_6$	5-4/263.1
	31	31.85	—	21.09	—	—	47.06	100.00		$Ti_{2.07}U_{0.93}O_6$	
13	26	25.25	14.45	—	—	59.90	—	99.60	Шеелит	$Ca_{1.08}W_{0.97}O_4$	5г-2/225.0
	28	21.66	13.68	—	1.01	63.57	—	99.92		$Ca_{0.99}WO_4$	

Примечание. Формулы минералов рассчитаны на 4 (шеелит) и 6 (браннерит) атомов кислорода.

Note. The mineral formulas are recalculated to 4 (scheelite) and 6 (brannerite) oxygen atoms.

Так, Д. Воган и Дж. Крейг считали, что этому, вероятно, способствуют повышенное давление и высокое содержание других примесей: например, As, а в нашем случае, вероятно, и Co (Воган, Крейг, 1981). Согласно (Radcliffe, McSween, 1969), наличие обогащенных медью зон в пирите, которые одновременно содержат повышенные концентрации As, объясняется с позиции теории лигандов. По мнению Н.С. Рудашевского и др. (1974), появление медистых и кобальтсодержащих зон в пирите обусловлено неравновесными условиями его кристаллизации из растворов, содержащих Cu и Co. Экспериментальными работами (Shimazaki, Clark 1970) установлено, что максимальная растворимость (до 82 мол. %) CuS_2 в пирите существует при температуре 100 °C, затем резко понижается при повышении температуры, и при 275 °C уже составляет всего 10 мол. % CuS_2 . Обнаружение Co- и Cu-содержащего пирита (содержания CoS_2 до 3.32 и CuS_2 до 9.71 мол. %) в составе руд месторождения Ак-Суг позволяет предполагать, что образование данных минеральных форм на месторождении происходило при температурах порядка 285–275 °C (Shimazaki, Clark, 1970), тогда как подавляющая масса порфирового оруденения (пиритовые, пирит-халькопиритовые и борнитовые руды) была сформирована при участии более высокотемпературных флюидов с температурами порядка 450–350 °C (Кужугет и др., 2023). Также в рудах Ак-Сугского месторождения неоднократно наблюдались ситуации, когда центральная часть агрегата пирита (ранняя генерация) была окружена халькопиритовой оболочкой, которая впоследствии заместила пиритом второй генерации с небольшой примесью Cu. По нашему мнению, значительная часть Co- и Cu-содержащего пирита осаждалась из обогащенных Co и Cu растворов одновременно с пропилитизацией по периферии месторождения. Отчетливая геохимическая ассоциация Fe-Co-S (Лобанов и др., 2023), выделенная по результатам факторного анализа геохимических данных, указывает, что кобальт входит в состав пирита.

Менее распространенным минералом кобальта на Ак-Сугском месторождении является карролит – минерал типичный для высокотемпературных стадий порфирово-эпитермальных, скарновых и колчеданных месторождений меди, формирующийся в ранних золото-пирит-халькопиритовых ассоциациях наряду с борнитом, пирротинном, кобальтином и Co-пиритом при температурах порядка 450–320 °C (Молошаг, 2009; Ковалев и др., 2019).

Эпитермальная и субэпитермальная стадии. Значительная часть минералов, охарактеризованная в данной статье, сформирована гидротермальными растворами в диапазонах температур 415–325 и 370–200 °C, соответственно (Кужугет и др., 2023). К таким минералам относятся берцелианит, михараит, волинскит, виттихенит, самородный висмут, галенит (в том числе, Se-содержащий) и браннерит. Они обнаружены в зонах борнит-халькопиритовых и халькопирит-теннантитовых руд, пространственно соответствующих стержневой части Ак-Сугской порфировой системы (Лобанов и др., 2023). Находки вышеупомянутых минеральных фаз являются единичными и, предположительно, могут быть связаны с эпитермальной и субэпитермальной стадиям. В ассоциациях с ними регулярно отмечаются пирит, халькопирит, борнит, айкинит, гессит, теннантит и тетраэдрит. В этих минералах постоянно обнаруживаются (в виде главных или примесных компонентов) Bi, Se, Cu, Ag, Fe, Te и Pb – типичные элементы эпитермальной и полиметаллической (галенит-сфалеритовой) минерализации верхних горизонтов и периферии порфировых систем (Sillitoe, 2010). Изоморфное вхождение Se в состав рудных минералов можно интерпретировать как свидетельство его наибольшей активности на данных стадиях рудогенеза. Согласно литературным данным (Pirard, Habert 2008), из Se-Cu-содержащего флюида при снижении температуры среды минералообразования и падения концентраций Co, а затем и Se может формироваться следующий ряд минералов: берцелианит Cu_2Se , дигенит $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ и халькозин Cu_2S . Температура формирования берцелианита оценивается примерно в 200 °C (Pirard, Habert, 2008). Срастания виттихенита, галенита и самородного висмута, предположительно, образовались в процессе разложения айкинита. Доказательством того, что самородный висмут мог образоваться в результате разложения айкинита, является отсутствие самородного висмута за пределами возможной реликтовой границы разложившейся сульфосоли, которая в настоящее время ограничена контуром виттихенитового агрегата. Также в ходе минераграфических исследований был зафиксирован айкинит со структурами разложения, по границам которого отмечались галенит и/или виттихенит, но отсутствовал самородный висмут. Сходный процесс был ранее отмечен на молибден-порфировом месторождении Ипчул (Республика Хакасия) (Иванкин, 1961).

Свидетельством изменения pH среды минералообразования могут служить вариации соотношений CO_2/CH_4 в газовой фазе, указывающие на изменение окислительно-восстановительных условий (Шапаренко, 2022). В ходе изучения состава газовой фазы флюида в кварцевых прожилках на Ак-Сугском месторождении методом валовой газовой хромато-масс-спектрометрии установлены широкие вариации этого показателя (неопубликованные данные авторов). Общий диапазон значений соотношений CO_2/CH_4 (230–20000) указывает на увеличение окисленности флюида при переходе от более ранних прожилков к поздним. Однако по данным (Смирнов и др., 2015) локально возможны и обратные изменения в связи с привнесом гидротермальными растворами восстановителей – ионов S^{2-} и $[S_2]^{2-}$ и образованием сульфидов (в описываемом случае виттехинита и галенита).

В составе мелких пластинок браннерита полностью отсутствует торий и редкие земли (табл. 3), что позволяет охарактеризовать его как средне-низкотемпературную (в пределах до 225–300 °C) модификацию (Гинзбург и др., 1989).

Богдановичит, штрмейерит, маккинстриит и шеелит образовались в низкотемпературную стадию (ниже 200 °C). Богдановичит присутствует среди среднетемпературных минералов – теннантита, халькопирита и гессита, но является самым поздним из них, и согласно литературным данным (Cabral et al., 2016), образуется при температурах не превышающих 120 °C. Штрмейерит и маккинстриит отмечаются в аналогичных минеральных ассоциациях с борнитом, халькопиритом и теннантитом. Авторы считают, что штрмейерит формируется за счет Ag-содержащих разностей блеклых руд (вероятно, аргентотеннантита или фрейбергита).

На Ак-Сугском месторождении основные запасы меди приурочены к тоналит-порфирам с суммой щелочей ($Na_2O + K_2O$ 4.5–5.5 мас. %). Подавляющая часть запасов молибдена связана с плагิโอгранит-порфирами с суммой щелочей 5.0–6.5 мас. %. С последними также связаны спорадические находки шеелита в ассоциации с халькозином и борнитом, возможно, отвечающие «специфической» Mo-W стадии рудообразования на месторождении. Также это подтверждается тем известным фактом, что молибденовая и сопутствующая ей вольфрамсодержащая минерализация в молибден-порфировых месторождениях (например, Сорское) чаще приурочена к интрузивным по-

родам с более высокими содержаниями кремнезема и щелочей относительно пород медно-порфировых объектов (Шадчин и др., 2023). Ранее из других минералов вольфрама на месторождении Ак-Суг отмечался только ферберит $FeWO_4$ (Монгуш и др., 2013; Кужугет и др., 2019).

Авторы считают, что шеелит на Ак-Сугском месторождении мог образоваться как самостоятельный первичный минерал, так и в результате замещения ферберита шеелитом + гематитом. Поскольку ферберит и изоморфный ему (но не описанный на месторождении Ак-Суг) гюбнерит $MnWO_4$ являются высокотемпературными минералами (температуры образования до 400–500 °C), при высоких температурах сосуществуют и смешиваются неограниченно, а Ca не может входить в их состав в значительном количестве (Рамдор, 1966). В нашем случае, понижение температуры рудоносного флюида и увеличение содержания Ca, например, из-за растворения осадочных карбонатов метаморфогенными водами могло привести к отложению шеелита. Считается, что формирование шеелита за счет вольфрамита чаще отмечается и активнее происходит в результате протекания щелочных реакций (Рамдор, 1962). Локальное повышение щелочности, повлиявшее на процессы минералообразования на Ак-Сугском месторождении, отмечалось нами ранее на основании изучения других минеральных парагенезисов.

ВЫВОДЫ

По результатам изучения вещественного состава руд Ак-Сугского Au-Mo-Cu порфирового месторождения выявлены ранее не охарактеризованные минералы: богдановичит, берцелианит, вольтскит, виттехинит, карролит, маккинстриит, михараит, самородный висмут, Co-содержащий пирит, шеелит и штрмейерит. Общий тренд эволюции минеральных парагенезисов показывает, что в процессе минералообразования фугитивность серы металлоносных растворов постепенно снижалась. Это подтверждается значительным количеством рудообразующих сульфидных минералов (борнит, халькопирит, пирит), сформированных на ранних этапах рудогенеза. По мере снижения температуры и давления из рудоносного флюида формировались блеклые руды, теллуриды и селениды цветных и благородных металлов. На завершающих стадиях рудообразования формировались самородные металлы (Cu, Ag, Bi, Te). Значительные количества

меди и кобальта в рудном флюиде обуславливают возможность образования ранних высокотемпературных минералов, содержащих эти элементы как в качестве главных минералообразующих компонентов, так и в качестве примесей, например, Cu-Co-содержащий пирита и карролита.

В ходе эпитепимального и субэпитепимального этапов по мере снижения температуры и подъема рудоносного флюида в апикальные части интрузивного штока, широкое распространение получили минералы, содержащие Ag, Bi, Se и Te, такие как михарит, волинскит, виттихенит, самородный висмут, Se-содержащий галенит.

О поздних этапах рудо- и минералообразования свидетельствует формирование низкотемпературных кварц-карбонатных прожилков, сопровождающихся образованием редкоземельной, урановой (ксенотим-(Y), флоренсит-(Ce), браннерит, а также сульфатной (барит-целестин) минерализации. Не исключено, что их формирование отражает влияние наложенных процессов палеозой-раннемезозойского щелочно-гранитного магматизма в районе Кандатского разлома, приведших к образованию Арысканского Y, Zr, REE месторождения и ряда рудопроявлений среди гранитоидов окуневского комплекса в радиусе до 15 км от Ак-Сугского месторождения. Список низкотемпературных минеральных образований дополняют богдановичит, штроейерит, маккинстриит, а также, возможно, шеелит.

Локальное влияние метеорных вод, смена окислительно-восстановительных условий с протеканием восстановительных реакций могли способствовать образованию небольших порций флюидов щелочного состава. По мнению авторов, в результате их влияния на минералообразующую среду могли образовываться самородный висмут (в результате разложения айкинита) и шеелит.

В результате проведенных работ на месторождении Ак-Суг обнаружены и охарактеризованы с различной степенью детальности минералы, принадлежащие к классам сульфидов, селенидов, сульфосоединений и сложных оксидов. Значительная часть этих минералов образовалась на поздних стадиях формирования месторождения, в ходе субэпитепимальной и эпитепимальной стадий. Широкое разнообразие аксессуарных минералов определяется локальными изменениями условий минералообразования.

ЛИТЕРАТУРА

- Берзина А.Н., Сотников В.И. (2001) Платина и палладий в рудах медно-молибден-порфировых месторождений Сибири и Монголии. *Доклады РАН*, 378 (5), 665–667.
- Берзина А.Н., Берзина А.П., Гимон В.О. (2019) Cu-Mo-порфировое месторождение Аксуг (Северо-Восточная Тува): хронология процессов магматизма и рудообразования (U-Pb, Re-Os изотопные данные), металлогенические следствия. *Геология и геофизика*, 60(9), 1330–1349. <https://doi.org/10.15372/GiG2019070>.
- Берзина А.Н., Сотников В.И., Экономоу-Элиопулос М., Элиопулос Д.Г. (2007) Первая находка меренскита (Pd,Pt)Te₂ в рудах Cu-Mo-порфировых месторождений России. *Геология и геофизика*, 48(8), 848–851.
- Воган Д., Крейг Дж. (1981) Химия сульфидных минералов. Москва, Наука, 575 с.
- Гинзбург А.И., Чернышева Л.В., Куприянова И.И. (1989) Типоморфизм минералов. Справочник. Москва, Недра, 560 с.
- Государственная геологическая карта Российской Федерации. (2013) Масштаб 1:200 000 Восточно-Саянская серия. Лист N-47-XIX (Ак-Суг). Объяснительная записка. Москва, МФ ВСЕГЕИ, 214 с.
- Добрецов Н.Л., Буслов М.М. (2007) Позднекембрийско-ордовикская тектоника и геодинамика Центральной Азии. *Геология и геофизика*, 48(1), 93–108.
- Добрянский Г.И., Сотников В.И., Берзина А.Н., Яровой С.А. (1992) Особенности магматизма Аксугского медно-молибденового месторождения / Магматизм и металлогения рудных районов Тувы: Сб. науч. тр. Новосибирск, Наука, Сиб. Отделение, 49–62.
- Забелин В.И. (1992) Элементы геолого-генетической модели Аксугского медно-молибденового месторождения / Магматизм и металлогения рудных районов Тувы: Сб. науч. тр. Новосибирск, Наука, Сиб. Отделение, 92–103.
- Иванкин Г.А. (1961) Айкинит с Ипчульского месторождения (Хакасия). *Известия Томского политехнического института*, 120, 30–31.
- Ковалев К.Р., Калинин Ю.А., Туркина О.М., Гимон В.О., Абрамов Б.Н. (2019) Култуминское золото-медно-железо-скарновое месторождение (Восточное Забайкалье, Россия): петрогеохимические особенности магматизма и процессы рудообразования. *Геология и геофизика*, 60, 749–771. <https://doi.org/10.15372/GiG2019078>.
- Кривцов А.И., Мигачев И.Ф., Минина О.В. (1985) Минералого-геохимические типы руд медно-порфировых месторождений – золотоносность и зональность. *Геохимия*, (10), 1417–1429.
- Кужугет Р.В., Анкушева Н.Н., Хертек А.К., Монгуш А.О., Бутанаев Ю.В. (2023) Золото-молибден-медно-порфировое месторождение Ак-Суг (Восточный Саян): благороднометаллическая минерализация, РТ-параметры и состав рудоносного флюида. *Геология рудных мес-*

торождений, 65(7), 634–661. <https://doi.org/10.31857/S0016777023070031>.

Кужугет Р.В., Монгуш А.О., Анкушева Н.Н. (2019) Источники серы сульфидов медно-золото-порфирового месторождения Ак-Суг (Восточная Тува). *Минералогия*, 5(4), 73–82. <https://doi.org/10.35597/2313-545X-2019-5-4-6>.

Кужугет Р.В., Хертек А.К., Лебедев В.И., Забелин В.И. (2015) Особенности состава самородного золота в рудных ассоциациях Ак-Сугского золото-медно-молибден-месторождения порфирового, Восточная Тува. *Геология и минерально-сырьевые ресурсы Сибири*, 2(22), 45–52.

Молошаг В.П. (2009) Использование состава минералов для оценки физикохимических условий образования колчеданных руд Урала. *Литосфера*, 2, 28–40.

Монгуш А.Д., Лебедев В.И. (2013) Ак-Сугское медно-молибден-порфировое месторождение: вещественный состав пород и руд. *Известия Сибирского отделения. Секции наук о Земле РАН*, 1(42), 22–29.

Монгуш А.А., Терлеев А.А., Токарев Д.А., Дружкова Е.К. (2013) Гранитоиды и известняки из конгломератов преддуговой зоны Таннуольско-Хамсаринской островодужной системы (Тува): геохимия, палеонтология, корреляция. *Вестник Томского государственного университета*, 372, 184–192.

Лобанов К.В., Глушков Ю.В., Самородский П.Н., Муромцев Е.А., Шведов Г.И., Макеев С.М., Макаров В.А., Шадчин М.В. (2023) Геолого-минералогическая и геохимическая зональность Мо-Au-Cu-порфирового месторождения Ак-Суг, Северо-восточная Тува, Россия. *Геосферные исследования*, (3), 28–51. <https://doi.org/10.17223/25421379/28/3>.

Рамдор П. (1962) Рудные минералы и их сростания. Москва, Издательство иностранной литературы, 1132 с.

Рудашевский Н.С., Кондратьев А.В., Болдырева М.М. (1974) Пирит, содержащий медь, кобальт, цинк и Cu-пирит из колчеданных руд Летнего месторождения (Южный Урал) / Минералы и парагенезисы минералов гидротермальных месторождений. Ленинград, Наука (Ленингр. Отд.), 13–19.

Руднев С.Н. (2010) Раннепалеозойский гранитоидный магматизм Алтае-Саянской складчатой области и Озерной зоны западной Монголии. Автореф. дисс. на соиск. степ. д-ра геол.-мин. наук. Новосибирск, ИГМ СО РАН. 37 с.

Смирнов С.З., Кулик Н.А., Литасов Ю.Д., Вишневский А.В., Страховенко В.Д. (2015) Основные понятия минералогии и процессы минералообразования: Учеб. пособие. Новосибирск, РИЦ НГУ, 167 с.

Сотников В.И., Пономарчук В.А., Шевченко Д.О., Берзина А.Н. (2003) Аксугское Cu-Mo-порфировое месторождение в Северо-Восточной Туве: Ag/Ag геохронология, источники вещества. *Геология и геофизика*, 44 (11), 1119–1132.

Чвилева Т.Н., Безсмертная М.С., Спиридонов Э.М. (1988) Справочник-определитель рудных минералов в отраженном свете. Москва, Недра, 504 с.

Шадлун Т.Н., Тронева Н.В., Велчев В. (1975) Мышьяковистые пирит и бравоит из месторождения Седмочисленицы / Изоморфизм в минералах. Москва, Наука, 113–122.

Шадчин М.В., Лосев В.И., Макаров В.А. (2023) Интрузивные комплексы Алтае-Саянской складчатой области как источник порфирового оруденения / *Проблемы геологии и освоения недр: труды XXVII Международного симпозиума имени академика М. А. Усова студентов и молодых ученых*. Томск, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 110–111.

Шадчин М.В. (2022) Изотопный состав серы халькопирита медно-порфирового месторождения Ак-Суг (Восточный Саян). *Сборник тезисов докладов III Молодежной научно-образовательной конференции ЦНИГРИ «Минерально-сырьевая база алмазов, благородных и цветных металлов – от прогноза к добыче»*. Москва, ЦНИГРИ, 223–228.

Шапаренко Е.О. (2022) «Физико-химические условия формирования золоторудных месторождений Благодатное и Доброе (Енисейский кряж). Дисс. на соиск. степ. канд. геол.-мин. наук. Новосибирск, 206 с.

Шведов Г.И., Самородский П.Н., Макаров В.А., Муромцев Е.А., Шадчин М.В., Лобастов Б.М., Глушков Ю.В. (2021) Мышьяковистая самородная медь золото-медно-порфирового месторождения Ак-Суг, Восточная Тыва. *Руды и металлы*, 1, 77–92. <https://doi.org/10.47765/0869-5997-2021-10005>.

Auger P.C. (1941) Zoning and district variation of the minor elements in pyrite Canadian gold deposits. *Economic Geology*, 36, 401–423. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.36.4.401>.

Cabral A.R., Ließmann W., Jian W., Lehmann B. (2016) Bismuth selenides from St. Andreasberg, Germany: an oxidised five-element style of mineralisation and its relation to post-Variscan vein-type deposits of central Europe. *International Journal of Earth Sciences*, 106(7). <https://doi.org/10.1007/s00531-016-1431-z>.

Frenzel G., Ottemann J. (1967) Eine Sulfidparagenese mit kupferhaltigem Zonarpyrit von Nukundamu, Fiji. *Mineralium Deposita*, 1, 307–316.

Pirard C., Hatert F. (2008) The sulfides and selenides of the Musonoï mine, Kolwezi, Katanga, Democratic Republic of Congo, *The Canadian Mineralogist*, 46, 219–231 <https://doi.org/10.3749/canmin.46.1.219>.

Pollard P.J., Pelenkova E., Mathur R. (2017) Paragenesis and Re-Os molybdenite age of Cambrian Ak-Sug porphyry Cu-Au-Mo deposit, Tyva Republic, Russian Federation. *Economic Geology*, 112(4), 1021–1028. <https://doi.org/10.2113/econgeo.112.4.1021>.

Radcliffe D., McSween H.T. (1969) Copper zoning in pyrite from Cerro de Pasco, Peru. *American Mineralogist*, 55 (3–4), 527–528.

Sillitoe R.H. (2010) Porphyry Copper Systems. *Economic Geology*, 105(1), 3–41. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.105.1.3>.

Shimazaki H., Clark L.A. (1970) Synthetic FeS₂–CuS₂ solid solution and fukuchilite-like minerals. *Canadian Mineralogist*, 10, 648–664.

Warr L.N. (2021) IMA–CNMNC approved mineral symbols. *Mineralogical Magazine*, 85, 291–320. <https://doi.org/10.1180/mgm.2021.43>.

REFERENCES

Berzina A.N., Sotnikov V.I. (2001) Platinum and palladium in ores of copper-molybdenum-porphyry deposits of Siberia and Mongolia. *Doklady RAN (Doklady of the Russian Academy of Sciences)*, 378(5), 665–667. (in Russian).

Berzina A.N., Berzina A.P., Gimon V.O. (2019) The Aksug Cu-Mo porphyry deposit (Northeastern Tuva): Chronology of Magmatism and Ore Formation Processes (U-Pb, Re-Os Isotope Data) and Metallogenic Implications. *Russian Geology and Geophysics*, 60 (9), 1060–1075. <https://doi.org/10.15372/RGG2019070>

Berzina A.N., Sotnikov V.I., Economou-Eliopoulos M., Eliopoulos D. (2007) First finding of merenskyite (Pd,Pt) Te₂ in porphyry Cu-Mo ores in Russia. *Russian Geology and Geophysics*, 48 (8), 656–658. <https://doi.org/10.1016/j.rgg.2007.07.001>.

Chvileva T.N., Bezsmertnaya M.S., Spiridonov E.M. (1988) *Guide for the identification of ore minerals in reflected light*. Moscow, Nedra, 504 p. (in Russian).

Dobretsov N.L., Buslov M.M. (2007) Late Cambrian–Ordovician tectonics and geodynamics of Central Asia. *Russian Geology and Geophysics*, 48(1), 71–82. <https://doi.org/10.1016/j.rgg.2006.12.006>.

Dobryanskiy G.I., Sotnikov V.I., Berzina A.N., Yarovoy S.A. (1992) Features of magmatism of the Aksug copper-molybdenum deposit. In: *Magmatizm i metallogeniya rudnykh rayonov Tuvy. (Magmatism and Metallogeny of Ore Regions of Tuva)*. Novosibirsk, Nauka, 49–62. (in Russian).

Ginzburg A.I., Chernysheva L.V., Kupriyanova I.I. (1989) *Typomorphism of minerals. Guide-book*. Moscow, Nedra, 560 p. (in Russian).

Ivankin G.A. (1961) Aikinite from the Ipchuly deposit (Khakassia). *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo instituta (Proceedings of the Tomsk Polytechnic Institute)*, 120, 30–31. (in Russian).

Kovalev K.R., Kalinin Yu.A., Turkina O.M., Gimon V.O., Abramov B.N. (2019) Kultuma gold-copper-iron-skarn deposit (East Transbaikalia, Russia): petrogeochemical features of magmatism and ore-forming processes. *Geosfernyye issledovaniya (Geosphere Research)*, 60, 749–771. (in Russian). <https://doi.org/10.15372/GiG2019078>.

Krivtsov A.I., Migachev I. F., Minina O.V. (1985) Mineralogical-geochemical types of ores of porphyry

copper deposits: gold content and zoning. *Geohimiya (Geochemistry)*, (10), 1417–1429. (in Russian).

Kuzhuget R.V., Ankusheva N.N., Khertek A.K., Mongush A.O., Butanayev Yu.V. (2023) Ak-Sug gold-molybdenum-copper deposit (Eastern Sayan): precious metal mineralization, PT parameters and composition of ore-bearing fluid. *Geology of Ore Deposits*, 65 (7), 634–661. <https://doi.org/10.31857/S0016777023070031>.

Kuzhuget R.V., Khertek A.K., Lebedev V.I., Zabelin V.I. (2015) Features of the composition of native gold in the ore assemblages of the Ak-Sug gold-copper-molybdenum porphyry deposit, Eastern Tuva. *Geologiya i mineral'no-syr'yevyye resursy Sibiri (Geology and Mineral Resources of Siberia)*, 2 (22), 45–52. (in Russian).

Kuzhuget R.V., Mongush A.O., Ankusheva N.N. (2019) Sulfur sources of sulfides of the Ak-Sug porphyry copper-gold deposit (Eastern Tuva). *Mineralogia (Mineralogy)*, 5(4), 73–82. <https://doi.org/10.35597/2313-545X-2019-5-4-6>. (in Russian).

Lobanov K.V., Glushkov Yu.V., Samorodskiy P.N., Muromtsev E.A., Shvedov G.I., Makeyev S.M., Makarov V.A., Shadchin M.V. (2023) Geological-mineralogical and geochemical zoning of the Ak-Sug porphyry Mo–Au–Cu deposit, Northeastern Tuva, Russia. *Geosfernyye issledovaniya (Geosphere Research)*, (3), 28–51. <https://doi.org/10.17223/25421379/28/3>. (in Russian).

Lykhin D.A., Yarmolyuk V.V., Vorontsov A.A., Travin A.V. (2019) Structure and age of the Raduga fluorite-beryl deposit (West Sayan mountains): problem of evaluation of the metallogenic potential of the region. *Reports Earth Sciences*, 488(1), 1039–1045. <https://doi.org/10.1134/S1028334X19090289>.

Moloshag V.P. (2009) Application of mineral composition for the assessment of physicochemical conditions of formation of massive sulfide ores in the Urals. *Litosfera (Lithosphere)*, 2, 28–40. (in Russian).

Mongush A.A., Terleev A.A., Tokarev D.A., Druzhkova E.K. (2013) Granitoids and limestones from conglomerates of the forearc zone of the Tannuol-Khamsara island arc system (Tuva): geochemistry, paleontology, correlation. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta (Bulletin of Tomsk State University)*, 372, 184–192. (in Russian).

Mongush A.D., Lebedev V.I. (2013) Ak-Sug porphyry copper-molybdenum deposit: composition of rocks and ores. *Izvestiya Sibirskogo otdeleniya. Seksii nauk o Zemle RAYEN (News of the Siberian department. Section of Geosciences of the Russian Academy of Natural Sciences)*, 1(42), 22–29. (in Russian).

Nikiforov A.V., Khertek A.K., Kozlovskiy A.M. (2017) Ayskan rare earth deposit: first results of Sm–Nd isotope studies, Eastern Tuva. *Materialy III Vserossiyskoy shkoly-konferentsii (Materials of the III All-Russian School-Conference)*. Kyzyl, TuvIKOPR SO RAN, 99–102. (in Russian).

Rhamdor P. (1962) Ore minerals and their aggregates. Moscow, Izdatelstvo inostrannoy literatury, 1132 p. (in Russian).

- Rudashevskiy N.S., Kondrat'yev A.V., Boldyreva M.M. (1974) Cu-, Co-, and Zn-bearing pyrite and Cu-pyrite from massive sulfide ores of the Letnee deposit (South Urals). In: *Mineraly i paragenезisy mineralov gidrotermal'nykh mestorozhdeniy (Minerals and Assemblages of Minerals of Hydrothermal Deposits)*. Leningrad, Nauka, 13–19. (in Russian).
- Rudnev S.N. (2010) *Early Paleozoic granitoid magmatism of the Altai-Sayan fold region and the Ozernaya zone of Western Mongolia* (Doctor dissertation). Novosibirsk, IGM SO RAN, 37 p. (in Russian).
- Smimov S.Z., Kulik N.A., Litasov Y.D., Vishnevsky A.V., Strakhovenko V.D. (2015) *Basic concepts of mineralogy and mineral formation processes: Tutorial*. Novosibirsk, RIC NSU, 167 p. (in Russian).
- Sotnikov V.I., Ponomarchuk V.A., Shevchenko D.O., Berzina A.N. (2003) The Aksug porphyry Cu-Mo deposit in Northeastern Tuva: $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ geochronology and sources of matter. *Russian Geology and Geophysics*, 44(11), 1119–1132.
- Shadchin M.V. (2022) Sulfur isotopic composition of chalcopyrite of the Ak-Sug porphyry copper deposit (Eastern Sayan). *III Molodezhnaya nauchno-obrazovatel'naya konferentsiya TSNIGRI «Mineral'no-syr'yevaya baza almazov, blagorodnykh i tsvetnykh metallov – ot prognoza k dobyche»*. (III Youth Scientific and Educational Conference of TSNIGRI “Mineral Resource Base of Diamonds, Precious and Non-Ferrous Metals - from Forecast to Production”). Moscow, TSNIGRI, 223–228. (in Russian).
- Shadchin M.V., Losev V.I., Makarov V.A. (2023) Intrusive complexes of the Altai-Sayan fold region as a source of porphyry mineralization. *Problemy geologii i osvoyeniya nedr: trudy XXVII Mezhdunarodnogo simpoziuma studentov i molodykh uchenykh imeni akademika M.A. Usova (Problems of Geology and Development of Enteriors: Proceedings of the XXVII International Symposium of Students and Young Scientists named after Academician M.A. Usov)*. Tomsk, TPU, 110–111. (in Russian).
- Shadlun T.N., Troneva N.V., Velchev V. (1975) Arsenic pyrite and bravoite from the Sedmochilitsa deposit. In: *Izomorfizm v mineralakh (Isomorphism in Minerals)*. Moscow, Nauka, 113–122. (in Russian).
- Shaparenko E.O. (2022) *Physical and chemical conditions of formation of the Blagodatnoye and Dobroe gold deposits (Yenisei Range)*. (Candidate dissertation). Novosibirsk, 206 p. (in Russian).
- Shvedov G.I., Samorodskiy P.N., Makarov V.A., Muromtsev E.A., Shadchin M.V., Lobastov B.M., Glushkov Yu.V. (2021) Arsenian native copper of the Ak-Sug porphyry gold-copper deposit, Eastern Tyva. *Rudy i metally (Ores and Metals)*, 1, 77–92. <https://doi.org/10.47765/0869-5997-2021-10005>. (in Russian).
- State Geological Map of the Russian Federation. (2013) Scale 1:200 000 East Sayan series. Sheet N-47-XIX (Ak-Sug). Explanatory letter. Moscow, MF VSEGEI, 214 p. (in Russian).
- Voghan D., Craig J. (1981) *Chemistry of sulfide minerals*. Moscow, Nauka, 575 p. (in Russian).
- Zabelin V.I. (1992) Elements of geological and genetic model of the Aksug copper-molybdenum deposit. In: *Magmatizm i metallogeniya rudnykh rayonov Tuvy (Magmatism and Metallogeny of Ore Regions of Tuva)*. Novosibirsk, Nauka, 92–103. (in Russian).

Информация об авторах

Шадчин Максим Викторович – ассистент, Институт цветных металлов, Сибирский Федеральный Университет, shamamrnr@gmail.com.

Шведов Геннадий Иванович – доцент, Институт цветных металлов Сибирский Федеральный Университет, g.shvedov@mail.ru.

Макаров Владимир Александрович – доктор геолого-минералогических наук, профессор, Институт цветных металлов Сибирский Федеральный Университет, vmakarov@sfu-kras.ru.

Лобастов Борис Михайлович – старший преподаватель, Институт цветных металлов Сибирский Федеральный Университет, lbm02@ya.ru.

Сильянов Сергей Анатольевич – кандидат геолого-минералогических наук, доцент, Институт цветных металлов, Сибирский Федеральный Университет, ssilyanov@sfu-kras.ru.

Сердюк Сергей Станиславович – доктор геолого-минералогических наук, профессор, Институт цветных металлов, Сибирский Федеральный Университет, geosss1@mail.ru.

Maksim V. Shadchin – Assistant, Institute of Base Metals, Siberian Federal University, shamamrnr@gmail.com
Gennady I. Shvedov – Associate Professor, Institute of Base Metals, Siberian Federal University, g.shvedov@mail.ru
Vladimir A. Makarov – Doctor of Geological-Mineralogical Sciences, Professor, Institute of Base Metals, Siberian Federal University, vmakarov@sfu-kras.ru

Boris M. Lobastov – Senior Lecturer, Institute of Base Metals, Siberian Federal University, lbm02@ya.ru

Sergey A. Sil'yanov – Candidate of Geological-Mineralogical Sciences, Associate Professor, Institute of Base Metals, Siberian Federal University, ssilyanov@sfu-kras.ru

Sergey S. Serdyuk – Doctor of Geological-Mineralogical Sciences, Professor, Institute of Base Metals, Siberian Federal University, geosss1@mail.ru



УДК 553.068.54

DOI: 10.35597/2313-545X-2024-10-3-4

ШЛИХОГЕОХИМИЧЕСКИЕ АССОЦИАЦИИ ЗОЛОТА БАСЕЙНА РУЧЬЯ КУКУЛЬКИНДЖА (ОХОТСКИЙ РАЙОН ХАБАРОВСКОГО КРАЯ)

А.Я. Нефедова¹, И.К. Котова¹, М.А. Павлова^{1,2},
Д.И. Смирнов¹, Д.А. Гуськов¹, С.В. Петров¹

¹ Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб. 7-9-11,
г. Санкт-Петербург, 199034 Россия; sascha_nefiodova@mail.ru

² Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН,
Институт минералогии, г. Миасс, Челябинская обл., 456317 Россия

Статья поступила в редакцию 04.05.2024 г., после доработки 14.05.2024 г., принята к печати 22.07.2024 г.

Аннотация. В статье освещен недостаточно изученный вопрос о коренном источнике шлихового золота из аллювия бассейна руч. Кукулькинджа (Охотский район Хабаровского края) путем анализа минералогических и геохимических особенностей проб. Приведены сведения о минеральном составе шлихов, морфологических характеристиках и химическом составе самородного золота. В шлихах преобладают комковидные выделения самородного золота. Пробность самородного золота варьирует от весьма низкой (530–689 ‰) до средней (885 ‰); из примесей присутствует только Ag; в золоте отмечаются тонкие высокопробные каймы. В шлиховых пробах постоянно фиксируются минералы групп граната и пироксена. Отмечается значительное содержание гранатаgrossуляр-андрадитового состава. Среди минералов группы пироксена определены минералы ряда диопсид-геденбергит, характерные для зон контактового метаморфизма и метасоматоза. На основе результатов статистической обработки геохимических и минералогических данных выделены три устойчивые минеральные ассоциации. Первая объединяет минералы тяжелой фракции, снесенные с площади всего района исследования (результат сноса обломочного материала со скарнов и субщелочных гранитов). Вторая ассоциация, преимущественно, объединяет акцессорные минералы субщелочных гранитов позднего мела, наиболее распространенных в пределах исследованного участка, а третья – минералы скарнов. Сделан прогноз, касающийся коренного источника золота, связанного именно со скарнами. Об этом свидетельствуют типоморфные особенности самородного золота, а также его участие в шлихогеохимической ассоциации с гранатамиgrossуляр-андрадитового состава и пироксенами ряда диопсид-геденбергит. Пробы с наибольшим количеством золота в шлихах пространственно сопряжены со скарновым источником сноса.

Ключевые слова: Охотский район, самородное золото, шлихогеохимическое опробование, устойчивые ассоциации, коренной источник, скарны.

Благодарности. Авторы выражают признательность аналитикам Н.С. Власенко (Ресурсный центр «Геомодель», Санкт-Петербургский государственный университет (СПбГУ), г. Санкт-Петербург) и А.В. Антонову (Центр изотопных исследований, ФГБУ Институт Карпинского, г. Санкт-Петербург) за помощь в проведении лабораторных исследований, а также С.В. Нагаевой (Лаборатория инструментальных методов анализа АО НПО «РИВС», г. Санкт-Петербург), В.А. Воскресенской (ФГБУ Институт Карпинского, г. Санкт-Петербург) и Н.С. Овчинниковой (Ресурсный центр микроскопии и микроанализа СПбГУ, г. Санкт-Петербург) за содействие в подготовке материалов для лабораторных исследований, а также рецензенту и редакторам за комментарии, позволившие улучшить статью.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, связанных с рукописью.

Вклад авторов. А.Я. Нефедова, С.В. Петров, И.К. Котова, М.А. Павлова – разработка концепции, исследование; А.Я. Нефедова, И.К. Котова – аналитические/экспериментальные работы; А.Я. Нефедова – программное обеспечение, визуализация; А.Я. Нефедова, М.А. Павлова – написание черновика рукописи; С.В. Петров, М.А. Павлова, Д.А. Гуськов, Д.И. Смирнов – редактирование финального варианта рукописи. Все авторы одобрили финальную версию статьи перед публикацией.

Для цитирования: Нефедова А.Я., Котова И.К., Павлова М.А., Смирнов Д.И., Гуськов Д.А., Петров С.В. Шлихогеохимические ассоциации золота бассейна ручья Кукулькинджа (Охотский район Хабаровского края). Минералогия, **10**(3), 52–71. DOI: 10.35597/2313-545X-2024-10-3-4.

HEAVY CONCENTRATE GOLD ASSOCIATIONS IN THE BASIN OF THE KUKULKINDZHA CREEK (OKHOTSK REGION OF THE KHABAROVSK KRAI)

A.Ya. Nefedova¹, I.K. Kotova¹, M.A. Pavlova^{1,2}, D.I. Smirnov¹, D.A. Guskov¹, S.V. Petrov¹

¹ St. Petersburg State University, Universitetskaya nab. 7-9-11, St. Petersburg, 199034 Russia; sascha_nefjedova@mail.ru

² South Urals Federal Research Center of Mineralogy and Geoecology UB RAS, Institute of Mineralogy, Miass, Chelyabinsk district, 456317 Russia; milana.a.pavlova@yandex.ru

Received 04.05.2024, revised 14.05.2024, accepted 22.07.2024

Abstract. This article highlights an insufficiently studied issue of a primary source of placer gold in alluvium of the basin of the Kukulkindzha Creek (Okhotsk region, Khabarovsk krai) by means of the analysis of mineralogical and geochemical features of samples. This study provides information on mineral composition of heavy concentrates and morphological characteristics and chemical composition of native gold. Native gold with lumpy morphology is dominant in heavy concentrates. The fineness of native gold varies from very low (530–689 ‰) to medium (885 ‰); native gold contains only Ag and is characterized by high-fineness rims. The minerals of the garnet group with dominant grossular-andradite composition and the minerals of the pyroxene group (diopside–hedenbergite series characteristic of contact metamorphosed rocks) are always found in heavy concentrates. Three stable mineral assemblages of native gold are identified on the basis of statistical analysis of geochemical and mineralogical data. The first assemblage is related to the presence of heavy fraction minerals in heavy concentrates, which were sourced from the entire studied area. The second assemblage mainly consists of accessory minerals of Late Cretaceous subalkali granites, which are most widespread within the studied area, and the third assemblage contains skarn minerals. A primary source is most likely related to skarns, which is evident from specific features of native gold, as well as its presence in assemblage with Ca garnets of the grossular–andradite series and pyroxenes of the diopside–hedenbergite series. The samples with the highest amount of native gold in heavy concentrates are associated with skarn source.

Keywords: Okhotsk region, native gold, heavy concentrate sampling, stable assemblages, primary source, skarns.

Acknowledgements. The authors are grateful to analysts N.S. Vlasenko (Resource Center Geomodel, St. Petersburg State University (SPSU), St. Petersburg) and A.V. Antonov (Karpinsky Russian Geological Research Institute, St. Petersburg) for help in laboratory studies, as well as S.V. Nagaeva (Laboratory of Instrumental Analytical Methods, PC NPO RIVS, St. Petersburg), V.A. Voskresenskaya (Karpinsky Russian Geological Research Institute, St. Petersburg), and N.S. Ovchinnikova (Resource Center of Microscopy and Microanalysis, SPSU, St. Petersburg) for help in preparation of materials for laboratory studies and reviewer and editors for their comments allowing the improvement of the manuscript.

Conflict of interest. The authors declare that they have no conflicts of interest.

Author contribution. A.Y. Nefedova, S.V. Petrov, I.K. Kotova, M.A. Pavlova – concept development, research; A.Y. Nefedova, I.K. Kotova – analytical/experimental work; A.Y. Nefedova – software, visualization; A.Y. Nefedova, M.A. Pavlova – drafting the manuscript; S.V. Petrov, M.A. Pavlova, D.A. Guskov, D.I. Smirnov – editing the final version of the manuscript. All authors approved the final version of the article before publication.

For citation: Nefedova A.Ya., Kotova I.K., Pavlova M.A., Smirnov D.I., Guskov D.A., Petrov S.V. Associations of minerals concentrates of gold in the Kukulkinja creek basin (Okhotsk region of Khabarovsk territory). *Mineralogy*, **10**(3), 52–71. DOI: 10.35597/2313-545X-2024-10-3-4

ВВЕДЕНИЕ

Площадь исследования располагается в Охотском районе Хабаровского края и включает в себя бассейн руч. Кукулькинджа, являющегося притоком северной группы р. Ульбея (Воробьев и др., 1992ф). Водотоки берут здесь начало с южных склонов хребта Сунтар-Хаята и впадают в Охотское море (Казакова и др., 2013). Результаты работ по шлиховому опробованию руч. Кукулькинджа на

всем его протяжении с последующим выделением точек со знаковым содержанием золота упоминаются в старых отчетах. В 2020 г. на основе уже имеющихся геологических данных были проведены заверочные работы. Целью данного исследования является выявление устойчивых ассоциаций золота путем анализа минералогических и геохимических особенностей шлиховых проб, а также определение его потенциальных коренных источников.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Исследованы 164 малообъемные шлиховые пробы, отобранные из аллювиальных отложений бассейна руч. Кукулькинджа и его притоков. Минеральный состав 60 шлихов определен под бинокляром. Все пробы разделены в зависимости от магнитной восприимчивости минералов на ферромагнитную (магнетитовую), электромагнитную и немагнитную фракции. Количественный минералогический анализ производился под бинокляром МБС-10 (Санкт-Петербургский государственный университет, СПбГУ, г. Санкт-Петербург) и Leica MZ6 (ФГБУ Институт Карпинского, г. Санкт-Петербург) с определением содержания каждого минерала в процентном соотношении из 1500 зерен каждой шлиховой пробы.

Определение химического состава минералов, а также их изучение в отраженных электронах производились на сканирующем электронном микроскопе Hitachi S-3400N с энергодисперсионной приставкой (Ресурсный центр «Геомодель», СПбГУ, аналитик Н.С. Власенко) и электронном микроскопе Camscan MX2500 с энергодисперсионным спектрометром Link Pentafet (SiLi 10 mm²) и программным пакетом INCA Energy (ФГБУ Институт Карпинского, аналитик А.В. Антонов). Пробоподготовка происходила при участии С.В. Нагаевой (Лаборатория инструментальных методов анализа АО НПО «РИВС», г. Санкт-Петербург), В.А. Воскресенской (ФГБУ Институт Карпинского), а также Н.С. Овчинниковой (Ресурсный центр микроскопии и микроанализа СПбГУ).

Шлихогеохимический метод основан на определении элементного состава отмытых шлиховых проб, включая их минералогическое изучение (Костерин, 1972). В данной работе элементный состав всех шлиховых проб был определен с помощью портативного рентгенофлуоресцентного спектрометра Olympus Innov X Delta (ООО «Меффа Лаб Ру», г. Санкт-Петербург). Данные статистически обработаны методом главных компонент факторного анализа (Statistica 10). Графический и картографический материал создан в программах QGIS и CorelDraw 2017.

В статье приняты следующие сокращения названий минералов: All – алланит, Alm – альмандин, Andr – андрадит, Amph – амфиболы, Au – самородное золото, Flsp – полевые шпаты, Gr – кальциевые гранаты точно не определенные, Grs – гроссуляр, En – энстатит, Epd – эпидот, Fs – ферросилит,

Hem – гематит, Ilm – ильменит, Mnz – монацит, Prp – пироп, Pyr – пирит, Px – пироксены, Sps – спессартин, Zrn – циркон, Wol – волластонит.

КРАТКАЯ ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ
ХАРАКТЕРИСТИКА РАЙОНА

Площадь исследования располагается в пределах Охотско-Чукотского вулканогенного пояса, в западной части Охотского срединного массива, в строении которого участвуют многочисленные интрузивы гранитоидов раннего и позднего мела. Геологическое строение участка определяется его положением в ядерной части Охото-Ульбейского сводового поднятия. Район занимает его наиболее приподнятую часть – Кухтуйский выступ (Кузьмин и др, 2009).

Ручей Кукулькинджа и его притоки поставляют обломочный материал с площади развития следующих комплексов (рис. 1): позднемеловых субщелочных гранитов, слагающих крупный массив на севере участка; верхнедевонских вулканогенных и терригенных пород с прослоями известняков в северо-восточной части участка; позднемеловых гранодиорит-порфиров и среднекарбонных-нижнепермских терригенных пород в центральной и западной частях участка. Преобладающим распространением пользуются интрузивные образования. В зонах контакта интрузий с девонскими известняками находятся скарны и скарнированные породы (Братухин, Юдина, 1958ф; Зуев, 1985ф). Исходя из геологической ситуации, коренное золото здесь может быть связано со скарнами либо с кварцевожильными проявлениями в субщелочных гранитах позднего мела.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Минеральный состав шлиховых проб. Преобладающими минералами в шлиховых пробах являются магнетит, ильменит и гематит, на долю которых приходится свыше 2/3 шлиха: магнетит – 53.3 %, ильменит – 9.5 %, гематит – 9.1 % (рис. 2). В порядке убывания шлиховые пробы также содержат минералы группы граната, циркон, алланит, пироксены и амфиболы, монацит, эпидот, пирит, периодически присутствуют титанит, рутил, пиролюзит, редко – шеелит. Из минералов легкой фракции встречены кварц и плагиоклаз. В некоторых

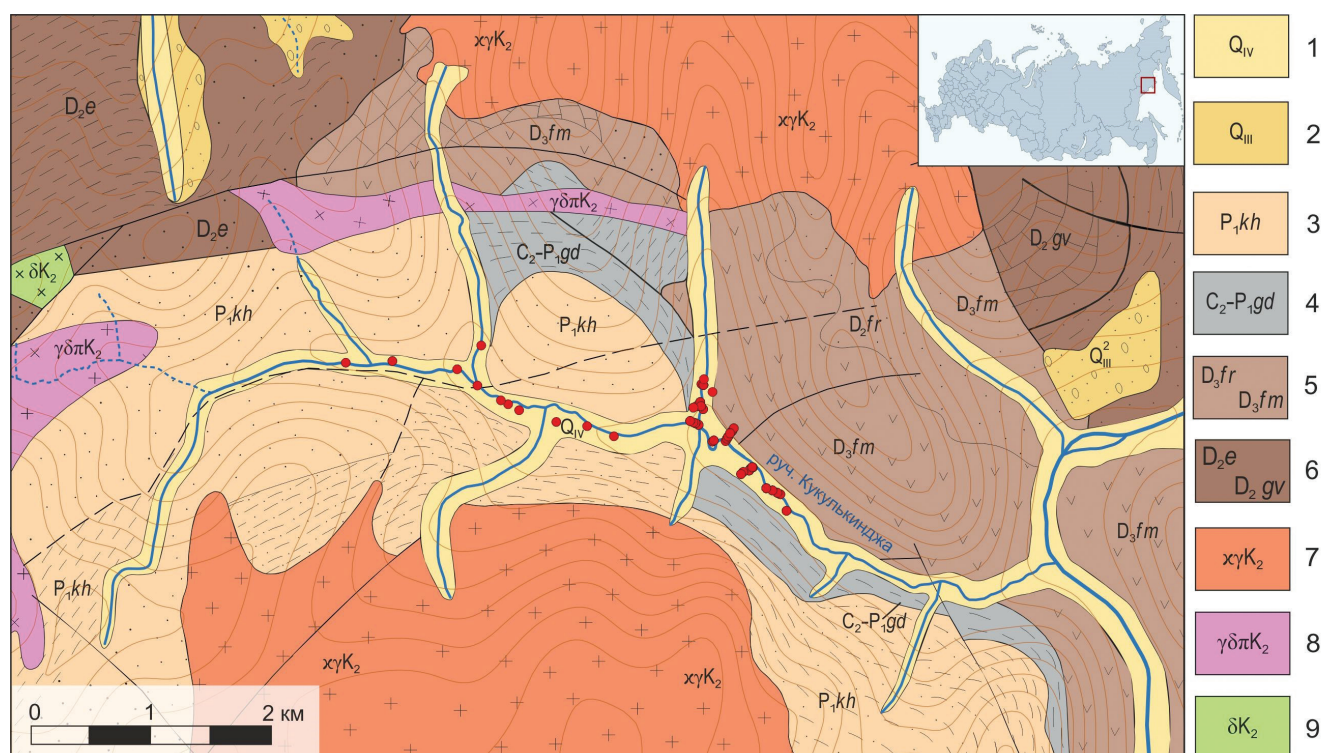


Рис. 1. Геологическая схема бассейна ручья Кукулькинджа, составила А.Я. Нефедова по материалам А.И. Воробьева (1992ф) и А.И. Замбржицкого (1992ф).

1 – четвертичные аллювиальные отложения: валунники, галечники, пески и суглинки; 2 – верхнечетвертичные ледниковые и водно-ледниковые отложения эпохи последнего оледенения: валунники, галечники, пески с гравием и глины; 3 – нижняя пермь, кухтуйская свита: гравелиты, песчаники, алевролиты, песчано-глинистые и углисто-глинистые сланцы; 4 – средний и верхний карбон – нижняя пермь, гадекчанская свита: конгломераты, песчаники, алевролиты и прослои углисто-глинистых сланцев; верхний девон, фаменский ярус: 5 – риолиты, андезиты, их туфы, туфоконгломераты, туфогравелиты, туфопесчаники, туфоалевролиты, глинистые сланцы с прослоями известняков; 6 – верхний девон, франский ярус, конгломераты, песчаники, алевролиты, глинистые сланцы с прослоями известняков; позднемеловые интрузии; 7, 8 – поздний мел: 7 – субщелочные граниты; 8 – гранодиорит-порфиры; 9 – вулканогенный, вулканогенно-осадочный комплекс: диориты, кварцевые диориты. Красными кружками обозначены точки отбора шлиховых проб

Fig. 1. Geological scheme of the basin of the Kukulkindzha Creek, composed by A.Ya. Nefedova using materials of A.I. Vorob'ev (1992) and A.I. Zambrzhitsky (1992).

1 – Quaternary alluvial deposits: boulder, pebble, sand, loam; 2 – Upper Quaternary glacial and water-glacial deposits of the last glaciation epoch: boulder, pebble, and sand with gravel and clay; 3 – Lower Permian, Kukhtui Formation: gravelite, sandstone, siltstone, sandy-clay and carbonaceous-clay shale; 4 – Middle-Upper Carboniferous – Lower Permian, Gadekchan Formation: conglomerate, sandstone, siltstone, interlayers of carbonaceous-clay shale; 5 – Upper Devonian, Famennian: rhyolite, andesite, their tuff, tuff conglomerate, tuff gravelite, tuff sandstone, tuff siltstone, and clay shale with limestone interlayers; 6 – Upper Devonian, Frasnian: conglomerate, sandstone, siltstone, and clay shale with limestone interlayers; 7, 8 – Late Cretaceous intrusions: 7 – subalkali granite; 8 – granodiorite porphyry; 9 – volcanic and volcanosedimentary complex: diorite, quartz diorite. Sampling points for heavy concentrates are marked by red circles.

шлихах установлены зерна киновари, в единичных случаях – халькопирит, галенит и малахит.

Минералы группы пироксена. Минералы группы пироксена постоянно фиксируются в шлиховых пробах. Состав пироксенов показан на рис. 3. Большинство пироксенов попадает в поле авгита и диопсида-геденбергита. Химический состав моноклиновых пироксенов из шлиховых проб представлен в табл. 1.

Минералы группы граната. Гранат в шлиховых пробах представлен лиловыми (рис. 4г, ж, з), красными различных оттенков (рис. 4б, в, д, е, и, к, м), оливковыми (рис. 4л) и почти черными (рис. 4а) окатанными зернами или угловатыми обломками, реже – хорошо сохранившимися кристаллами с четкой огранкой. Химический состав гранатов из шлиховых проб представлен в табл. 2. Большинство гранатов в пробах представлено альмандином (рис. 5а). Количество каль-

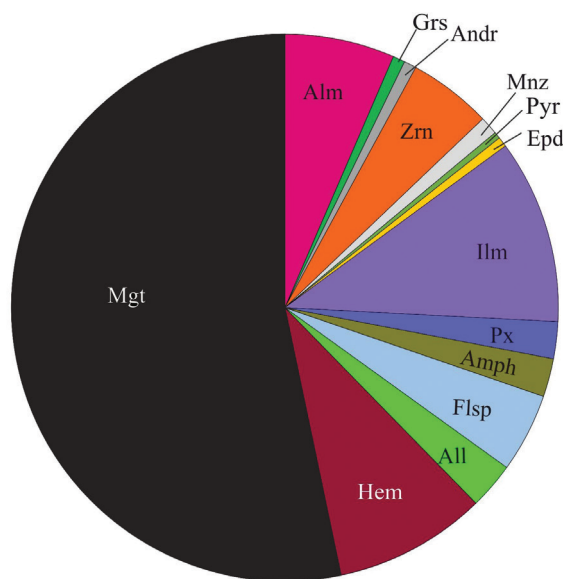


Рис. 2. Усредненный минеральный состав шлиховых проб бассейна ручья Кукулькинджа.

Fig. 2. Average mineral composition of heavy concentrates of the basin of the Kukulkindzha Creek.

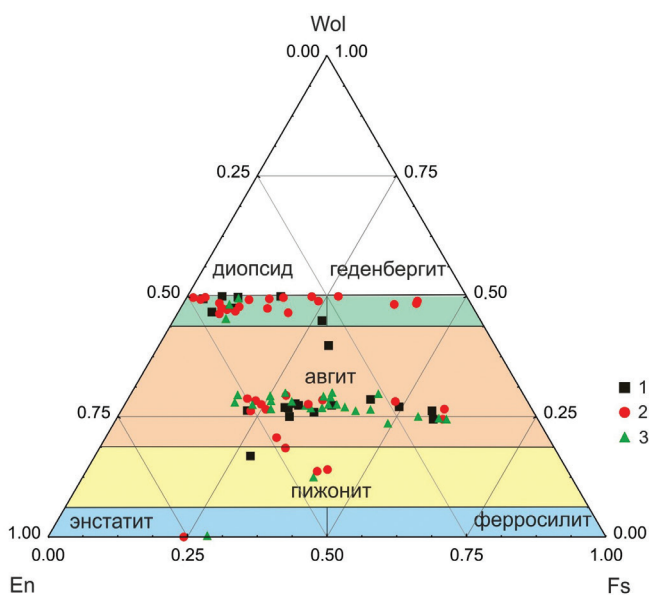


Рис. 3. Классификационная диаграмма Ca-Fe-Mg пироксенов (на основе номенклатуры в системе $(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Fe}^{2+})\text{Si}_2\text{O}_6$ (Винчелл, 1953) с добавлениями И.В. Гинзбурга).

Здесь и на рис. 5: 1–3 – составы минералов из восточной (1), центральной (2) и западной (3) зон участка.

Fig. 3. Classification diagram of Ca-Fe-Mg pyroxenes (based on the nomenclature $(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Fe}^{2+})\text{Si}_2\text{O}_6$ system (Winchell, 1953) with additions of I.V. Ginzburg).

Here and in Fig. 5: 1–3 – composition of minerals from the eastern (1), central (2), and western (3) zones of the studied area.

Таблица 1
Table 1
Химический состав моноклиновых пироксенов из шлиховых проб, отобранных из аллювия руч. Кукулькинджа и его притоков
Chemical composition of monoclinic pyroxenes from heavy concentrates taken from alluvium of the Kukulkindzha Creek and its tributaries

Минерал	Содержание элементов, мас. %								Кристаллохимическая формула
	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MnO	FeO	Na ₂ O	K ₂ O	
Авгит	9.74	1.71	50.50	21.45	0.34	15.94	0.33	–	$(\text{Ca}_{0.88}\text{Fe}^{2+}_{0.08}\text{Na}_{0.03}\text{Mn}_{0.01})_{1.00}(\text{Mg}_{0.56}\text{Fe}^{2+}_{0.36}\text{Fe}^{3+}_{0.07}\text{Al}_{0.01})_{1.00}(\text{Si}_{1.94}\text{Al}_{0.06})_{2.00}\text{O}_6$
	9.03	2.41	48.8	10.90	0.41	28.56	–	–	$(\text{Fe}^{2+}_{0.52}\text{Ca}_{0.46}\text{Mn}_{0.01})_{1.00}(\text{Mg}_{0.53}\text{Fe}^{2+}_{0.40}\text{Fe}^{3+}_{0.03}\text{Al}_{0.04})_{1.00}(\text{Si}_{1.93}\text{Al}_{0.07})_{2.00}\text{O}_6$
	10.99	9.43	47.33	11.50	0.50	18.62	1.36	0.27	$(\text{Ca}_{0.46}\text{Fe}^{2+}_{0.41}\text{Na}_{0.10}\text{Mn}_{0.02})_{1.0}(\text{Mg}_{0.62}\text{Al}_{0.20}\text{Fe}^{3+}_{0.12}\text{Fe}^{2+}_{0.06}\text{Al}_{0.21})_{1.0}(\text{Si}_{1.79}\text{Al}_{0.21})_{2.0}\text{O}_6$
Диопсид	9.68	–	52.21	24.24	0.42	13.46	–	–	$\text{Ca}_{1.00}(\text{Mg}_{0.55}\text{Fe}^{2+}_{0.43}\text{Mn}_{0.01})_{1.00}\text{Si}_{2.00}\text{O}_6$
	11.65	0.58	52.43	24.43	0.72	10.19	–	–	$(\text{Ca}_{0.99}\text{Mn}_{0.01})_{1.00}(\text{Mg}_{0.66}\text{Fe}^{2+}_{0.31}\text{Fe}^{3+}_{0.01}\text{Al}_{0.01}\text{Mn}_{0.01})_{1.00}(\text{Si}_{1.98}\text{Al}_{0.02})_{2.00}\text{O}_6$
	14.03	1.04	52.29	24.56	2.22	5.86	–	–	$(\text{Ca}_{0.98}\text{Mn}_{0.02})_{1.00}(\text{Mg}_{0.78}\text{Fe}^{2+}_{0.12}\text{Fe}^{3+}_{0.06}\text{Mn}_{0.05})_{1.00}(\text{Si}_{1.95}\text{Al}_{0.05}\text{Fe}^{3+}_{0.01})_{2.00}\text{O}_6$
Геденбергит	4.64	–	49.40	22.54	0.51	22.91	–	–	$(\text{Ca}_{0.97}\text{Fe}^{2+}_{0.02}\text{Mn}_{0.02})_{1.00}(\text{Fe}^{2+}_{0.70}\text{Mg}_{0.28}\text{Fe}^{3+}_{0.03})_{1.00}(\text{Si}_{1.97}\text{Fe}^{3+}_{0.03})_{2.00}\text{O}_6$
	7.92	–	51.55	23.94	0.46	16.13	–	–	$\text{Ca}_{1.00}(\text{Fe}^{2+}_{0.52}\text{Mg}_{0.46}\text{Mn}_{0.02})_{1.00}\text{Si}_{2.00}\text{O}_6$
	3.09	0.64	48.20	22.69	4.19	21.17	–	–	$(\text{Ca}_{0.98}\text{Mn}_{0.02})_{1.00}(\text{Fe}^{2+}_{0.64}\text{Mg}_{0.19}\text{Mn}_{0.12}\text{Fe}^{3+}_{0.06})_{1.00}(\text{Si}_{1.95}\text{Al}_{0.03}\text{Fe}^{3+}_{0.03})_{2.00}\text{O}_6$

Примечание. Здесь и в табл. 2, формулы минералов рассчитаны в программе MineralCalc v.1.1 (автор Е.В. Кориневский, <https://petroexplorer.ru/ru/mnu-re-ru/st-mnu/mincalc-mnu-ru/57-mincalc-review-ru.html>).

Note. Here and in Table 2, the formulas of minerals are calculated in Mineral Calc v.1.1 program (author E.V. Korinevsky, <https://petroexplorer.ru/ru/mnu-pe-ru/st-mnu/mincalc-mnu-ru/57-mincalc-review-ru.html>).

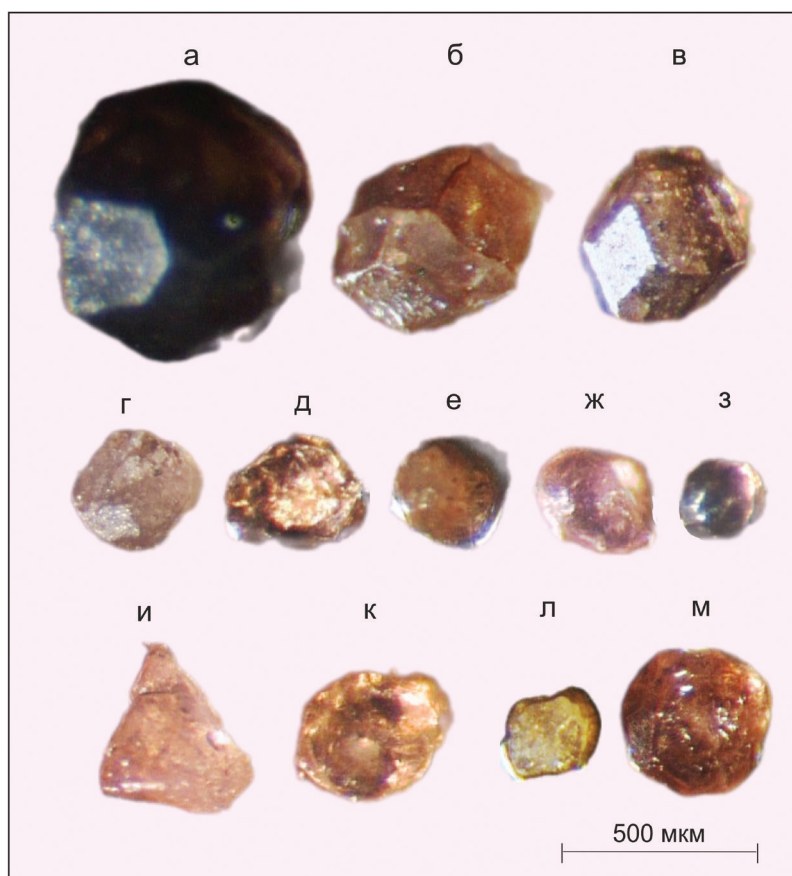


Рис. 4. Морфология изученных гранатов: а–в – гранаты с кристаллографическими очертаниями; г–м – слабо откатанные зерна гранатов.

Здесь и на рис. 7: бинокляр Leica MZ6 (ФГБУ Институт Карпинского), фото А.Я. Нефедовой.

Fig. 4. Morphology of the studied garnets: а–в – garnets with crystallographic boundaries; г–м – weakly rounded garnet.

Here and in Fig. 7: a Leica MZ6 binocular (Karpinsky Institute), photo by A.Ya. Nefedova.

циевых гранатов гроссуляр-андрадитового состава в пробах также значительно, особенно в шлихах из центрального притока, дренирующего контакты гранитов с карбонатными породами. В альмандинах количество спессартинового компонента превышает содержание пиропового (рис. 5б). Повышенное количество зерен альмандин-спессартиновых гранатов характерны для проб восточной группы водотоков. Альмандиновые гранаты распространены широко и равномерно по ручью, гроссуляр-андрадитовые – локально, в аллювии притоков, которые пересекают контакты интрузий с известковистыми породами (рис. 6).

Морфология и химический состав самородного золота. Большинство шлихов, отобранных из аллювиальных отложений руч. Кукулькинджа, содержат знаки самородного золота (рис. 7). Характерный цвет самородного золота в пробах – теплые оттенки желтого. Некоторые золотины покрыты бурой железистой пленкой. Золото преимуще-

ственно слабо (реже, хорошо) окатанное. На ямчатой поверхности относительно крупных золотинок просматриваются следы вдавливания зерен других минералов. Отмечаются зерна с извилистыми очертаниями, сложноузорчатые, дендритовидные, амeboобразные приплюснутые. Поверхность золотинок ямчатая. Встречаются более хорошо окатанные уплощенно-комковидные зерна с тупыми углами, однако даже у подобных зерен локально сохраняются ажурные очертания. Отмечаются золотины удлиненно-комковидной формы, слегка изогнутые, с ямчатой поверхностью или более гладкие слабо окатанные зерна с равномерно расположенными округлыми выступами на поверхности.

Состав самородного золота неоднороден. Единственной примесью является серебро – от 11.6 до 62.9 мас. %. Пробность золота варьирует от весьма низкой до средней. Два локальных максимума на гистограмме распределения пробности

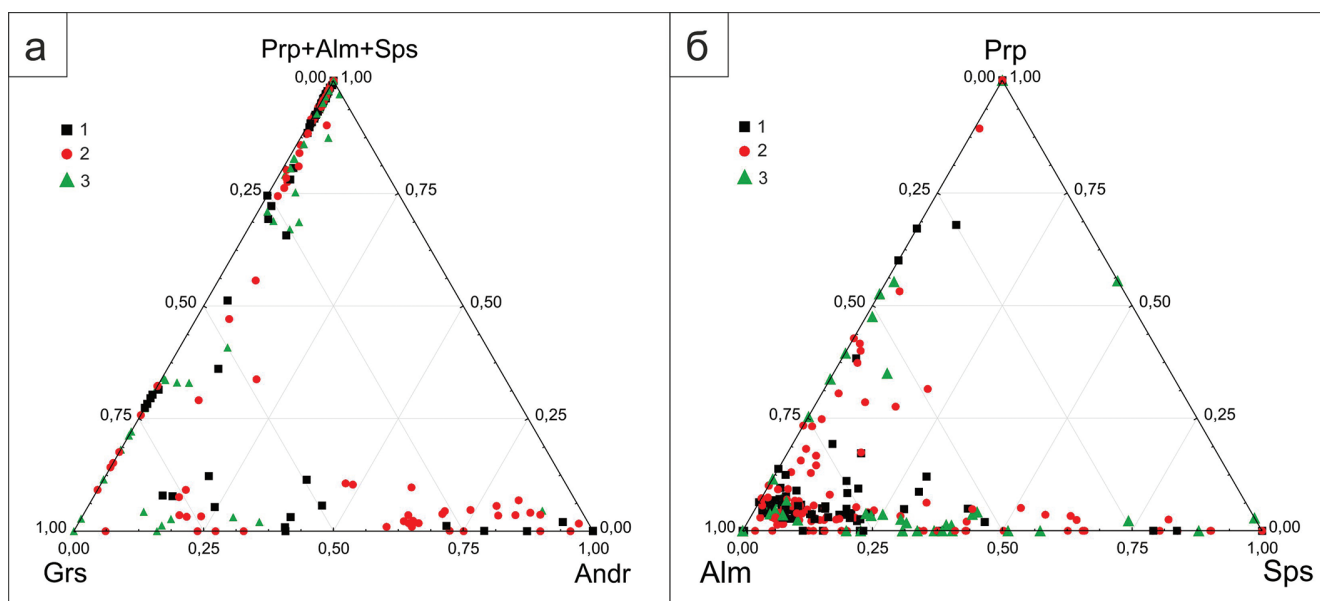


Рис. 5. Состав гранатов из шлиховых проб, отобранных из водотоков бассейна руч. Кукулькинджа на диаграммах-пироп (Py) + альмандин (Alm) + спессартин (Sps)-гроссуля (Grs)-андрадит (Andr) (а) и пироп-альмандин-спессартин (б).

Fig. 5. Composition of garnets from heavy concentrates sampled from streams of the basin of the Kukulkindzha Creek in diagrams pyrope (Py) + almandine (Alm) + spessartite (Sps)-grossular (Grs)-andradite (Andr) (a) and pyrope-almandine-spessartite (b).

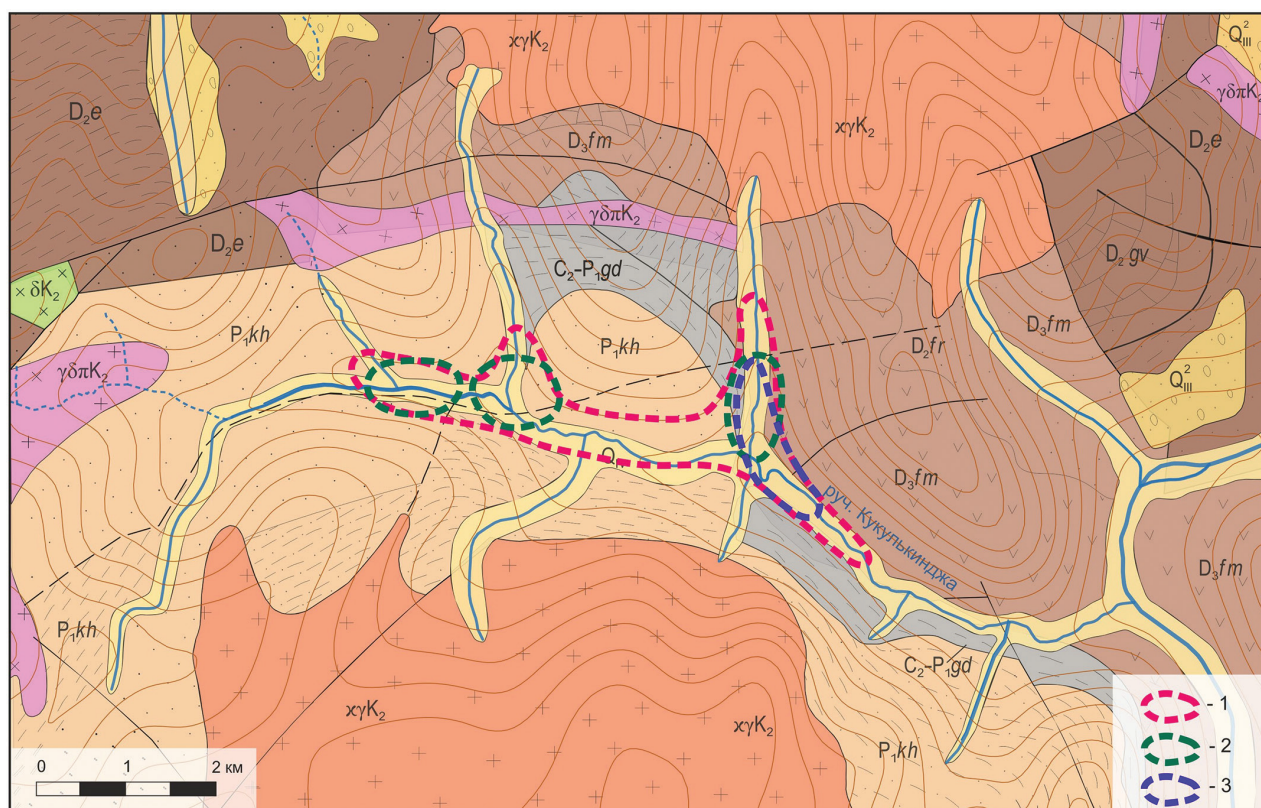


Рис. 6. Области распространения гранатов: 1 – альмандин, спессартин, пироп; 2 – гроссуля; 3 – андрадит.

Fig. 6. Areas of occurrence of garnets: 1 – almandine, spessartite, pyrope; 2 – grossular; 3 – andradite.

Таблица 2
Table 2
Химический состав гранатов из шлиховых проб, отобранных из аллювия руч. Кукулькинджа
Chemical composition of garnets from heavy concentrates taken from alluvium of the Kukulkindzha Creek

Минерал	Содержание элементов, мас. %							Кристаллохимическая формула
	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MnO	FeO	TiO ₂	
Альмандин	–	20.04	35.43	0.76	6.31	37.46	–	(Fe ²⁺ _{2.43} Mn _{0.44} Ca _{0.07}) _{3.00} (Al _{1.89} Fe ³⁺ _{0.17}) _{2.00} (Si _{2.94} Al _{0.06}) _{3.00} O ₁₂
	3.54	20.62	36.81	0.42	2.95	35.66	–	(Fe ²⁺ _{2.31} Mn _{0.20} Ca _{0.04} Mg _{0.43}) _{3.00} (Al _{1.93} Fe ³⁺ _{0.10}) _{2.00} (Si _{2.97} Al _{0.03}) _{3.00} O ₁₂
	0.42	20.19	35.15	0.46	19.5	23.91	0.36	(Fe ²⁺ _{1.47} Mn _{1.37} Ca _{0.04} Mg _{0.05}) _{3.00} (Al _{1.87} Fe ³⁺ _{0.18} Ti _{0.02}) _{2.00} (Si _{2.90} Al _{0.10}) _{3.00} O ₁₂
Альмандин-спессартин	0.58	20.32	35.74	1.64	8.57	33.14	–	(Fe ²⁺ _{2.13} Mn _{0.60} Ca _{0.14} Mg _{0.07}) _{3.00} (Al _{1.91} Fe ³⁺ _{0.15}) _{2.00} (Si _{2.94} Al _{0.06}) _{3.00} O ₁₂
Спессартин-альмандин	0.83	20.38	35.70	1.23	22.93	18.93	–	(Fe ²⁺ _{1.13} Mn _{1.59} Ca _{0.11} Mg _{0.10}) _{3.00} (Al _{1.90} Fe ³⁺ _{0.17}) _{2.00} (Si _{2.93} Al _{0.07}) _{3.00} O ₁₂
Спессартин	–	19.24	36.15	15.07	21.57	7.64	0.33	(Mn _{1.46} Ca _{1.29} Fe ²⁺ _{0.16}) _{3.00} (Al _{1.71} Fe ³⁺ _{0.35} Ti _{0.02}) _{2.00} (Si _{2.90} Al _{0.11}) _{3.00} O ₁₂
Гроссуляр	–	11.37	37.17	33.34	2.02	15.15	0.95	(Ca _{2.82} Mn _{0.14} Fe ²⁺ _{0.04}) _{3.00} (Al _{0.99} Fe ³⁺ _{0.96} Ti _{0.06}) _{2.00} (Si _{2.93} Al _{0.07}) _{3.00} O ₁₂
	–	19.00	38.10	33.18	1.47	7.79	0.47	(Ca _{2.73} Fe ²⁺ _{0.13} Mn _{0.10}) _{3.00} (Al _{1.63} Fe ³⁺ _{0.37} Ti _{0.03}) _{2.00} (Si _{2.93} Al _{0.07}) _{3.00} O ₁₂
	–	24.27	38.87	23.94	–	12.91	–	(Ca _{1.98} Fe ²⁺ _{0.83}) _{3.00} Al _{2.19} (Si _{2.99} Al _{0.01}) _{3.00} O ₁₂
Андрадит	–	2.71	36.29	34.21	0.54	26.25	–	Ca _{2.98} (Fe ³⁺ _{1.78} Al _{0.21} Mn _{0.04}) _{2.00} (Si _{2.95} Al _{0.05}) _{3.00} O ₁₂
	–	7.48	37.17	34.46	0.94	19.40	0.55	(Ca _{2.94} Mn _{0.05}) _{3.00} (Fe ³⁺ _{1.29} Al _{0.67} Mn _{0.01} Ti _{0.03}) _{2.00} (Si _{2.96} Al _{0.04}) _{3.00} O ₁₂
	–	3.55	36.75	32.38	1.95	25.36	–	(Ca _{2.82} Mn _{1.13} Fe ²⁺ _{0.03}) _{3.00} (Fe ³⁺ _{1.69} Al _{0.33}) _{2.00} (Si _{2.99} Al _{0.02}) _{3.00} O ₁₂

соответствуют преимущественному составу в центральных частях зерен с первичным золотом (530–689 %) и в каймах (848–885 %) (рис. 8). Для центральных участков изученной площади характерно бимодальное распределение пробности золота. Наблюдается главный пик со значениями 583–636 % и слабый – 742–795 %.

В одном случае установлен агрегат зерен с многочисленными тонкими высокопробными прожилками, развитыми по границам кристаллитов электрума (содержание Au 52.6 мас. %) (рис. 9а). Высокопробные оболочки остальных золотин маломощны, а прожилки практически отсутствуют. Из минералов золота также встречается кюстелит (рис. 9д): пробность центральной части составляет 371 %, а по границам развиваются тонкие более высокопробные каймы (до 801 %). Из включений в золоте присутствуют кварц, полевые шпаты, гидроксиды железа, пирит, арсенопирит и алланит (рис. 9е, ж, з, и).

Результаты статистической обработки. Нами рассмотрены две выборки: выборка № 1, основанная на химическом составе шлиховых проб, и выборка № 2, которая объединяет геохимическую выборку с данными по минеральному составу описанных шлихов.

В выборку № 1 вошло 15 переменных: 14 химических элементов, содержания которых превышают аналитический порог определения (Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Zn, Zr, Sn, Pb, Bi), а также количество знаков золота в каждой пробе, основанное на визуальном подсчете золотин. Из рабочей выборки исключены ураганные значения. Объем итоговой выборки № 1 – 161 проба.

В выборку № 2 в качестве переменных, помимо геохимических данных, добавлено количество зерен тяжелых минералов и знаков золота, установленных в каждом шлихе. Из выборки убраны неинформативные переменные – магнетит, ильменит и гематит, доля которых во всех шлиховых пробах очень значительна (свыше половины) при небольшой дисперсии, а также пирит (единичные зерна в отдельных пробах). Окончательный вариант выборки № 2 включает в себя 18 переменных: количество знаков золота, минералов группы граната, циркона, амфибола, пироксена, алланита, монацита и эпидота, и содержание Fe, Mg, Mn, Al, Ca, Si, P, Zr и Sn. Объем выборки – 59 проб. Результаты факторизации представлены в табл. 3 и 4. Структуры перечисленных факторов показаны на рис. 10 а, б.

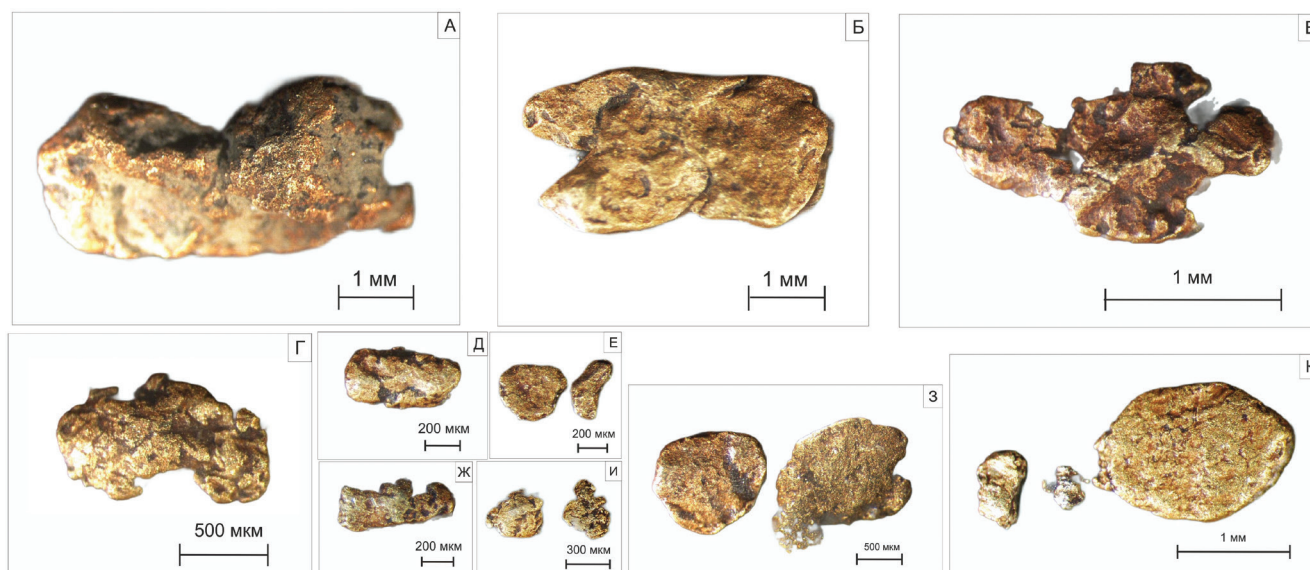


Рис. 7. Морфология зерен самородного золота из шлиховых проб, отобранных из водотоков бассейна руч. Кукулькинджа: а, г, д, ж – удлиненно-комковидная слегка изогнутая с ямчатой поверхностью; б – амeboобразная приплюснутая; в – дендритовидная; е, з, к – уплощенно-комковидная с тупыми углами; и – рельефная.

Fig. 7. Morphology of native gold grains from heavy concentrates sampled in streams of the basin of the Kukulkindzha Creek: а, г, д, ж – elongated lumpy, slightly curved with pitted surface; б – amoeboid flattened; в – dendritic; е, з, к – flattened lumpy with obtuse angles; и – complex relief.

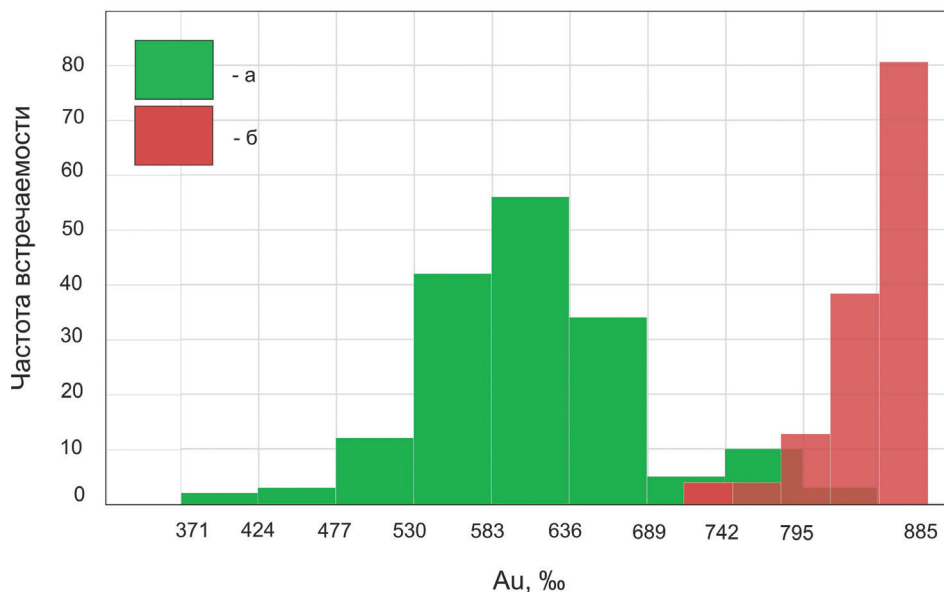


Рис. 8. Гистограмма содержания Au в зернах, отобранных на водотоках бассейна руч. Кукулькинджа: а – центральная часть зерен; б – кайма.

Fig. 8. Histogram of Au content of native gold grains sampled in streams of the basin of the Kukulkindzha Creek: а – central part of grains; б – rim.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Минералого-геохимические особенности

Присутствие в шлиховых пробах киновари и малахита свидетельствует о близком сносе, по-

скольку киноварь обладает незначительным коэффициентом гипергенной устойчивости из-за небольшой твердости и наличия спайности (Шило, 2002); а малахит также легко истирается и разрушается при переносе (Копченова, 1951).

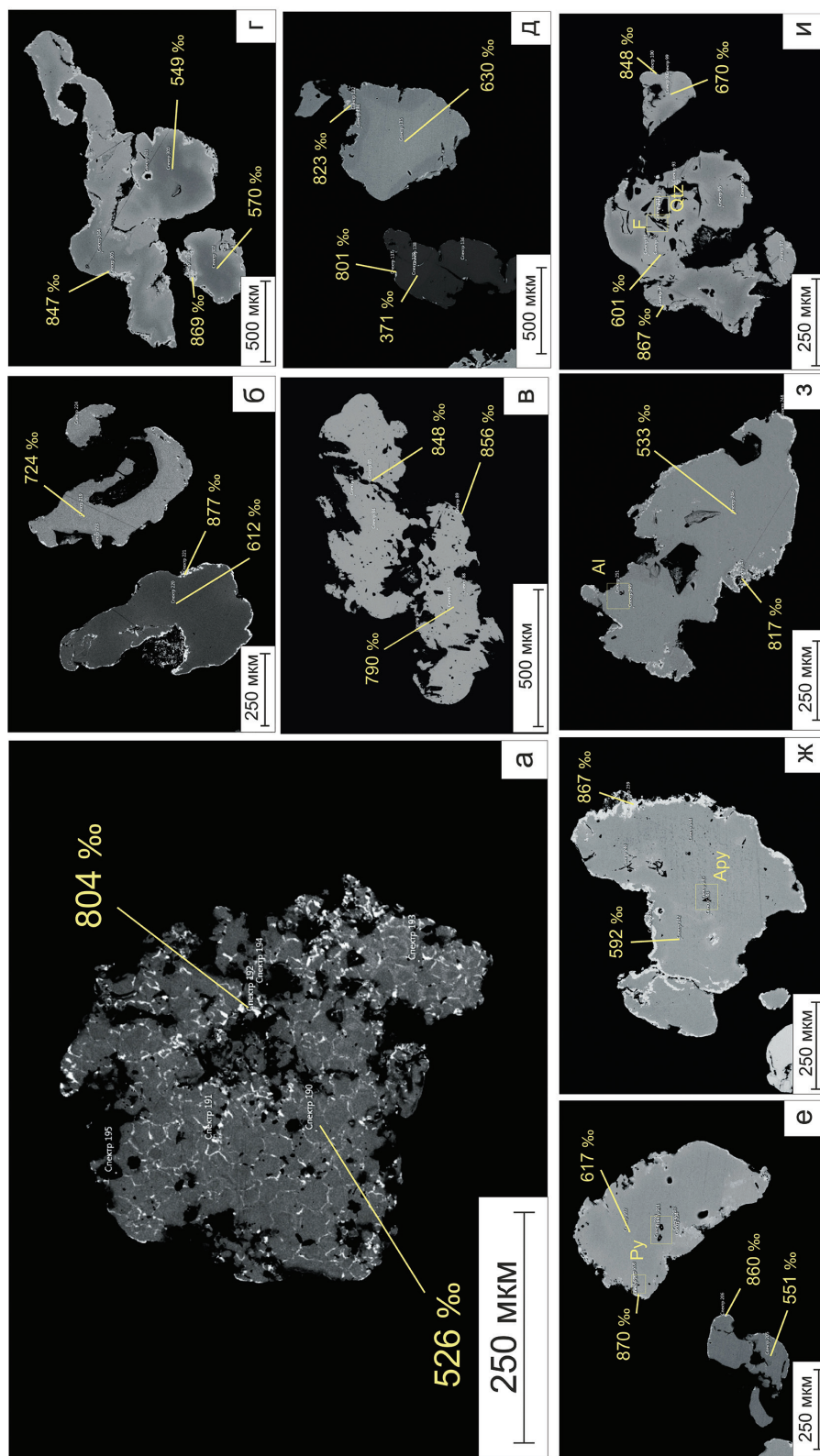


Рис. 9. Фото самородного золота, изображение в обратно-рассеянных электронах (BSE), СЭМ Hitachi S-3400N: а – зерно с многочисленными прожилками; б, в, г, ж, з, и – зерна с отчетливыми маломощными гипергенными каймами; д – зерно кюстелита.

Fig. 9. BSE images of native gold, Hitachi S-3400N SEM: а – grain with numerous veinlets; б, в, г, ж, з, и – grains with clear thin supergene rims; д – grain of küstelite.

Факторные нагрузки выборки № 1
Factor loads of sampling № 1

Таблица 3

Table 3

	Фактор I	Фактор II	Фактор III	Фактор IV	Фактор V
Знаки Au	–0.29	–0.24	–0.01	–0.59	–0.23
Mg	–0.77	–0.25	–0.01	–0.14	–0.03
Al	–0.57	–0.68	–0.22	0.12	–0.06
Si	–0.17	–0.88	–0.09	0.30	0.02
P	–0.71	0.39	0.03	0.43	0.09
Ca	–0.24	–0.68	0.25	0.26	–0.11
Ti	0.04	0.21	0.78	–0.07	0.33
Cr	–0.29	–0.16	0.53	0.09	0.07
Mn	–0.63	–0.32	0.40	–0.26	0.24
Fe	–0.95	0.07	–0.12	–0.17	0.02
Zn	–0.05	0.19	0.20	0.42	–0.74
Zr	–0.63	0.36	0.26	0.51	0.05
Sn	–0.12	0.08	0.53	–0.44	–0.48
Pb	–0.78	0.41	–0.34	–0.18	–0.03
Bi	–0.90	0.34	–0.18	–0.06	–0.00
Общ. дис.	4.82	2.61	1.72	1.50	1.02
Доля общ.	0.32	0.17	0.11	0.10	0.07

Примечание. Критическое значение факторной нагрузки – 0.16 при уровне значимости $\alpha = 0.05$ (надежность 95%). Здесь и в табл. 4 – желтым цветом выделены наиболее значимые положительные значения факторных нагрузок, голубым – отрицательные.

Note. The critical value of the factor load at a significance level of $\alpha = 0.05$ (the reliability of 95%) is 0.16. Here and in Table 4, the most significant positive and negative factor loadings are highlighted in yellow and blue, respectively.

Факторные нагрузки выборки № 2
Factor loads of sampling № 2

Таблица 4

Table 4

	Фактор I	Фактор II	Фактор III	Фактор IV	Фактор V
Au	–0.36	–0.09	–0.65	0.03	0.33
Alm	–0.02	0.29	0.40	–0.66	0.15
Zrn	–0.31	–0.37	0.48	0.13	0.05
Mnz	–0.17	0.17	0.34	0.56	–0.12
Epd	–0.17	0.10	0.51	0.14	0.13
Amph	–0.14	–0.09	0.50	0.01	0.70
All	–0.18	0.24	–0.02	–0.57	–0.55
Px	0.20	0.38	0.21	0.38	–0.40
Gr	–0.39	–0.10	–0.62	0.48	0.06
Mg	–0.82	–0.08	–0.05	–0.04	0.12
Al	–0.70	0.57	–0.01	0.13	0.12
Si	–0.39	0.83	–0.08	0.14	0.02
P	–0.72	–0.42	0.26	0.04	–0.28
Ca	–0.36	0.74	–0.05	–0.02	–0.02
Mn	–0.77	0.05	–0.20	–0.36	0.09
Fe	–0.90	–0.24	0.07	–0.14	–0.02
Zr	–0.68	–0.40	0.19	0.12	–0.39
Sn	0.07	–0.28	–0.43	–0.16	–0.07
Общ. дис.	4.37	2.54	2.20	1.72	1.38
Доля общ.	0.24	0.14	0.12	0.10	0.08

Примечание. Критическое значение факторной нагрузки – 0.30 при уровне значимости α между 0.05 и 0.01 (надежность 97–98%).

Note. The critical value of the factor load is 0.30 at a significance level α between 0.05 and 0.01 (the reliability of 97–98%).

а	б
$I_{32} \frac{Fe_{95}Bi_{90}Pb_{78}Mg_{77}P_{71}Mn_{63}Zr_{63}Al_{57}Au_{29}Cr_{29}Ca_{24}Si_{17}}{-}$	$I_{24} \frac{Fe_{90}Mg_{82}Mn_{77}P_{72}Al_{70}Zr_{68}Si_{39}Gr_{39}Au_{36}Ca_{36}Zr_{31}}{-}$
$II_{17} \frac{Pb_{41}P_{39}Bi_{34}Zr_{36}Ti_{21}Zn_{19}}{Si_{88}Al_{68}Ca_{68}Mn_{32}Mg_{25}Au_{24}Cr_{16}}$	$II_{14} \frac{Si_{83}Ca_{74}Al_{57}Px_{38}}{P_{42}Zr_{40}Zr_{37}}$
$IV_{10} \frac{Zr_{51}P_{43}Zn_{42}Si_{30}Ca_{26}}{Au_{59}Sn_{44}Mn_{26}Pb_{18}Fe_{17}}$	$III_{12} \frac{Epd_{51}Amph_{50}Zrn_{48}Alm_{40}Mnz_{34}(P_{26})}{Au_{65}Gr_{62}Sn_{43}}$

Рис. 10. Результаты статистической обработки: а – выборка № 1, структуры факторов I, II и IV; б – выборка № 2, структуры факторов I, II и III.

Цифра рядом с фактором – его вес, числитель и знаменатель – элементы с положительными и отрицательными значимыми нагрузками на фактор, соответственно. Цифра рядом с элементом – значение факторной нагрузки, умноженное на 100.

Fig. 10. Results of statistical processing: а – sample no. 1, structures of factors I, II, and IV; б – sample no. 2, structures of factors I, II, and III.

Number near the factor number – its weight, nominator and denominator – elements with positive and negative significant factor loads, respectively. Number near the element – the factor load multiplied by 100.

Источником преобладающего в шлиховых пробах авгита являются, по-видимому, девонские андезиты и их туфы. Поскольку в зонах контакта гранитов с прослоями известняков сосредоточены скарны, наличие в пробах пироксенов диопсид-геденбергитового ряда и устойчиво ассоциирующих с ними гранатов андрадит-гроссулярового ряда указывает на снос со скарнов.

Известно, что гранат в россыпях сохраняет свои морфоструктурные особенности, которые были присущи ему в коренных источниках (Левченко, Соленикова, 2022), поэтому цвет, форма, химический состав граната и характер включений в нем могут указывать на условия его образования. Хорошо сохранившиеся кристаллы с огранкой свидетельствуют о ближнем сносе материала. Также известно, что кальциевые гранаты – типичные минералы скарнов. Это позволяет полагать, что источником гранатов альмандин-спессартинового состава, содержащихся, преимущественно, в шлихах восточной части изученной площади, являются субщелочные граниты позднего мела (рис. 6).

Попадая в россыпи при разрушении коренных месторождений, самородное золото всегда сохраняет сведения о коренном источнике, а морфология и состав минерала являются показателями источников питания россыпей, дальности и условий переноса материала в экзогенных условиях (Николаева, 1978).

В шлихах превалирует самородное золото комковидной формы, что свойственно золоту скарновой формации (Столяров, 2015). Удлиненная приплюснутая форма зерен также свидетельствует о его метасоматическом происхождении (Окулов, 2017). Такие закономерности отмечаются на других известных объектах: преимущественно, комковидные и комковидно-ячеистые золотины характерны для скарнов Топольнинского рудного поля (Окулов, 2017) и известного Натальевского золото-скарнового месторождения (Беневольский и др., 2002). Отсутствие в шлихах зерен золота чешуйчатой и листоватой формы обычно считается признаком продолжительного пребывания в подвижной водной среде и длительного переноса (Петровская, 1973).

На близость расположения коренного источника и непродолжительное пребывание в водной среде указывают не только морфологические особенности самородного золота. По результатам электронно-микроскопических и микрозондовых исследований в золотилах отсутствуют высокопробные участки, присущие более чистому жильному золоту. Косвенно эта особенность химического состава золота может указывать на преимущественно скарновый источник сноса. Предыдущие результаты показали, что золото из кварцевых жил региона отличается высокой пробностью (Павлова и др., 2022).

Единичный агрегат с тонкими высокопробными прожилками свидетельствует о его значи-

тельном преобразовании (Петровская, 1973). Формирование маломощных высокопробных оболочек («кайм выноса») связывают с гипергенными процессами, в результате которых происходит осаждение золота из окружающего раствора и, как следствие, эпитаксиальное нарастание на зерна более чистых оболочек (Lalomov et al., 2023).

Статистические закономерности

Фактор I в обеих выборках выявил ассоциацию химических элементов, отражающих минеральный состав тяжелой фракции шлиховых проб в целом. Выделяются элементы, связанные, в первую очередь, с акцессорными минералами субщелочных гранитов, но также и со скарновыми минералами: магнетитом, ильменитом, гранатом, монацитом, цирконом, алланитом, пиритом, амфиболом и пироксеном. Этот фактор – результат работы всех источников, существующих в пределах изучаемого участка. В выборке № 2 самородное золото по уровню факторной нагрузки группируется с кальциевыми гранатами и элементами, входящими в состав этих гранатов.

Фактор II также интерпретируется в обеих выборках подобным образом и позволяет предполагать два ведущих источника сноса. В выборках № 1 и № 2 выделяются две антагонистические ассоциации, связанные с гранитами.

В выборке № 1 положительные факторные нагрузки имеют элементы, отвечающие акцессорным минералам субщелочных гранитов (монацит, циркон, титанит, рутил, сфалерит), а отрицательные – элементы скарновых минералов (гранаты гроссуляр-андрадитового ряда, пироксены диопсид-геденбергитового ряда, эпидот). Во втором факторе выборки № 2, наоборот, положительные факторные нагрузки имеют Si, Ca и Al – элементы гранатов гроссуляр-андрадитового состава и пироксенов диопсид-геденбергитового ряда. Отрицательные факторные нагрузки имеют P, отвечающий монациту, и Zr, отвечающий циркону, т. е. минералам гранитов. В структуре второго фактора выборки № 1 скарновая ассоциация обособлена вместе с самородным золотом.

Очевидно, что второй фактор в обоих случаях характеризует два источника сноса – субщелочные граниты и скарны. Субщелочные граниты являются постоянным устойчивым источником сноса, а локальные скарновые тела в разрезе девонских толщ (контакт позднемеловой интрузии с карбонатными прослоями девона) обеспечивают,

вероятно, нерегулярный (периодический) снос. Соотношение материала двух источников сноса определяется в зависимости от того, который из них в настоящий момент дренируется руч. Кукулькинджа и его притоками. На карте значений второго фактора выборки № 1 локально расположенные точки с отрицательными значениями, соответствующие скарновому сносу, тяготеют к притоку, дренирующему зоны контакта интрузий с породами девона, содержащими прослой известняков (рис. 11). В поле отрицательных факторных нагрузок вместе с элементами типовых минералов скарнов попадает самородное золото (рис. 10а).

Таким образом, устойчивость структур двух первых факторов в выборках разного формата позволяет доверять полученным результатам статистической обработки и сформулированным на их базе выводам.

Диаграмма факторов I и II выборки № 1 на рис. 12 показывает обратную зависимость между значениями I и отрицательными значениями II фактора (снос со скарнов). Локальные скарновые тела в разрезе девонских толщ обеспечивают периодический снос скарновых минералов. При появлении такого второго источника сноса уменьшается доля акцессорных минералов гранитов в шлихах. Количество поступающего золота увеличивается при возрастании именно скарнового сноса. Шлиховые пробы с наибольшим количеством знаков золота по ручью отобраны из аллювия притоков, дренирующих контакты гранитов и девонских пород с известняками (рис. 13).

Фактор IV выборки № 1 соответствует локальным высоким содержаниям золота в пробах. Вероятно, это фактор «гидродинамических ловушек» тяжелых минералов (в них попадают наиболее крупные золотины в том числе – до 3.7 мм при минимальном размере 320 мкм). На карте значений четвертого фактора видно, что точки, отвечающие отрицательным значениям (и пробам с наибольшим количеством золота) располагаются на поворотах русла, его меандрирования, где направление течения изменяется (рис. 14). Эти пробы приурочены к местам слияния притоков с основным руслом ручья, где происходит расширение русла и уменьшается скорость водного потока.

Фактор III выборки № 2 выделяет богатые золотом шлихи (фактор золотоносности шлихов). Анализ диаграммы значений факторов II и III показывает, что шлихи с большим количеством золота сопряжены не только со скарновым источником

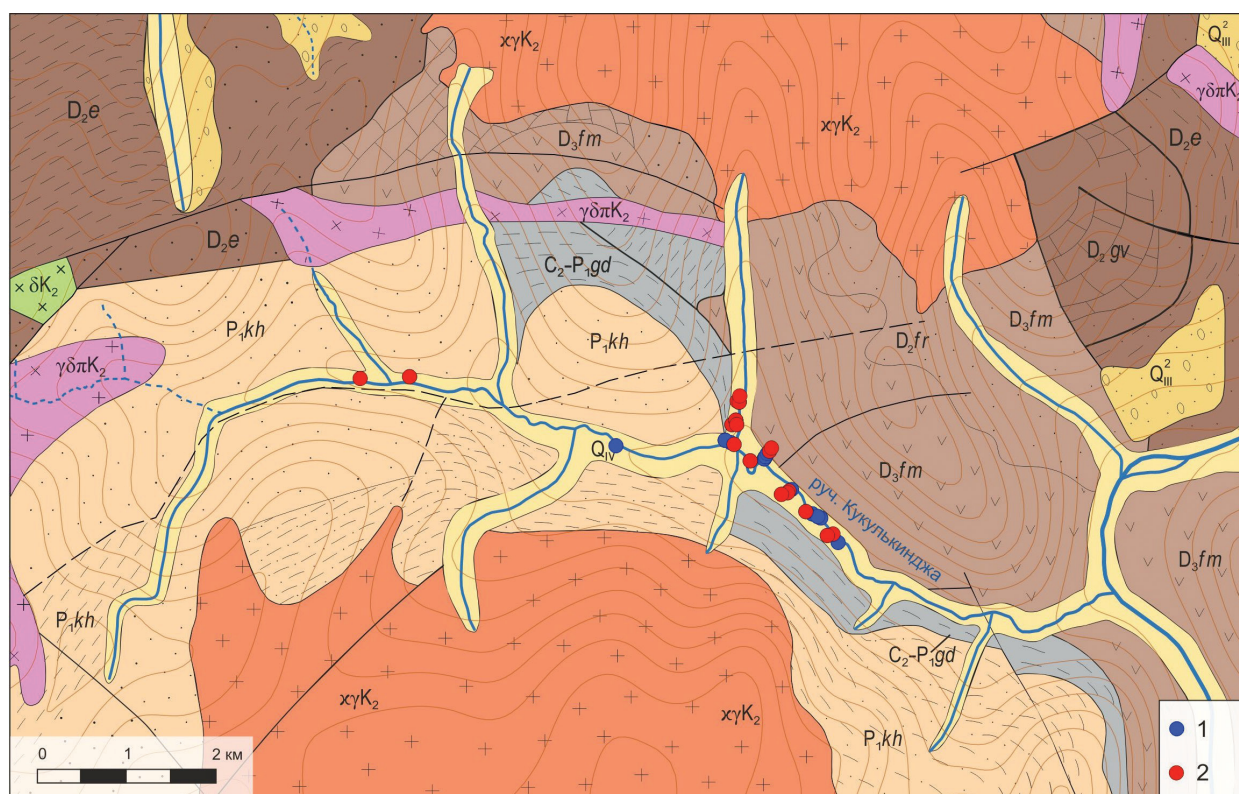


Рис. 11. Распределение значений фактора II для шлихов изученной площади.

Здесь и на рис. 14 и 16, значения фактора в точках отбора шлиховых проб: 1 – отрицательные, 2 – положительные.

Fig. 11. Distribution of factor II values for heavy mineral concentrates of the studied area.

Here and in Figs. 14 and 16, the factor values in sampling points: 1 – negative, 2 – positive.

сноса, определяющим положительные значения фактора II (рис. 15). Помимо источника сноса, накопление золота в тяжелой фракции аллювия определяется благоприятными условиями его осаждения, т. е. наличием гидродинамических ловушек. Мы полагаем, что именно с этим связано положение точек с высоким содержанием золота в поле отрицательных значений фактора II. Для таких проб ключевую роль в осаждении золота сыграл не столько источник сноса, сколько благоприятные условия его осаждения. Действительно, точки с отрицательными значениями фактора III приурочены к поворотам русла, к месту впадения притоков в руч. Кукулькинджа, наиболее благоприятным для повышенного накопления тяжелых золотин областям (рис. 16). И фактор IV для выборки № 1, и фактор III для выборки № 2 отвечают благоприятным условиям накопления тяжелой фракции аллювия с повышенным содержанием золота – гидродинамическим ловушкам.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, можно сформулировать следующие выводы. Минеральный состав шлиховых проб демонстрирует наличие характерных для скарнов: гранатовgrossуляр-андрадитового ряда, пироксеновдиопсид-геденбергитового ряда, эпидота. Морфология и химический состав самородного золота свидетельствуют в пользу скарнового источника его сноса, расположенного в непосредственной близости его от участков накопления тяжелых минералов, что подтверждается слабой окатанностью самородного золота, присутствием минералов со слабой механической прочностью (киновари и малахита). Кроме того, высокопробные каймы на зернах самородного золота очень тонкие.

Статистическими методами выявлены три устойчивые шлихогеохимические ассоциации. Первая выделяется в первом факторе обеих выборок и обусловлена присутствием в шлихах минералов как субщелочных гранитов (гранатовальмандин-спессартинового состава, монацита, цир-

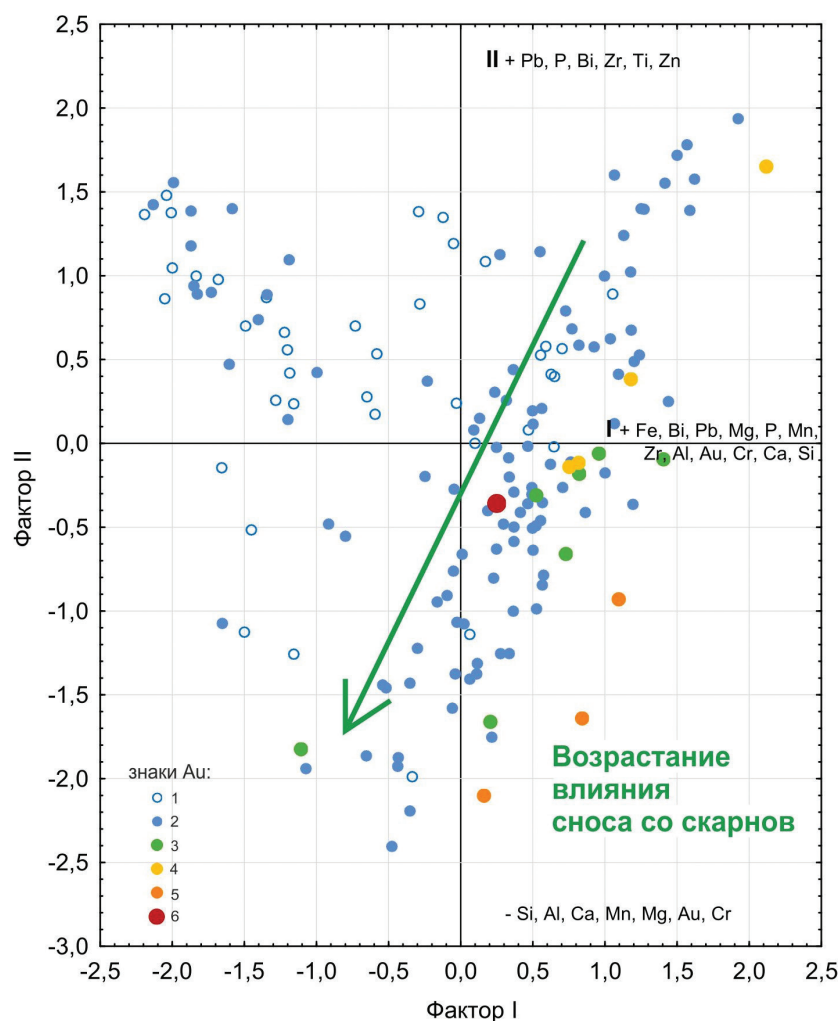


Рис. 12. Диаграмма значений I и II факторов.

Здесь и на рис. 15, количество знаков золота в шлиховых пробах: 1 – золота нет; 2 – 0–10; 3 – 10–20; 4 – 20–30; 5 – 30–50; 6 – 50–62.

Fig. 12. Diagram of values of factors I and II.

Here and in Fig. 15, the number of gold signs in the heavy mineral concentrates: 1 – no gold; 2 – 0–10; 3 – 10–20; 4 – 20–30; 5 – 30–50; 6 – 50–62.

кона, пирита, амфиболов, авгита, алланита), так и скарнов (гранатовgrossуляр-андрадитового ряда, диопсид-геденбергита). Две других выделяются во втором факторе обеих выборок. Одна представлена ассоциацией Si, Ca и Al с пироксенами и обусловлена присутствием в шлихах скарновых минералов – grossуляр-андрадитовых гранатов, пироксенов ряда диопсид-геденбергит и эпидота. Другая представлена P и Zr и связана с акцессорными минералами субщелочных гранитов – монацитом и цирконом.

Коренным источником самородного золота, на основе полученных нами результатов, являются скарны, локализованные на контакте субщелочных гранитов и девонских известняков. Об этом сви-

детельствуют типоморфные особенности золота, а также его присутствие в шлихогеохимической ассоциации, с преобладанием Ca гранатов и клинопироксенов диопсид-геденбергитового ряда. Максимальное количество золота в тяжелой фракции аллювия обеспечивается периодическим возрастанием роли из скарнового источника сноса в сочетании с влиянием гидродинамического фактора. Следует подчеркнуть хорошую сопоставимость минеральных и шлихогеохимических ассоциаций, выделенных факторным анализом, что позволяет говорить о надежности сформулированных выводов.

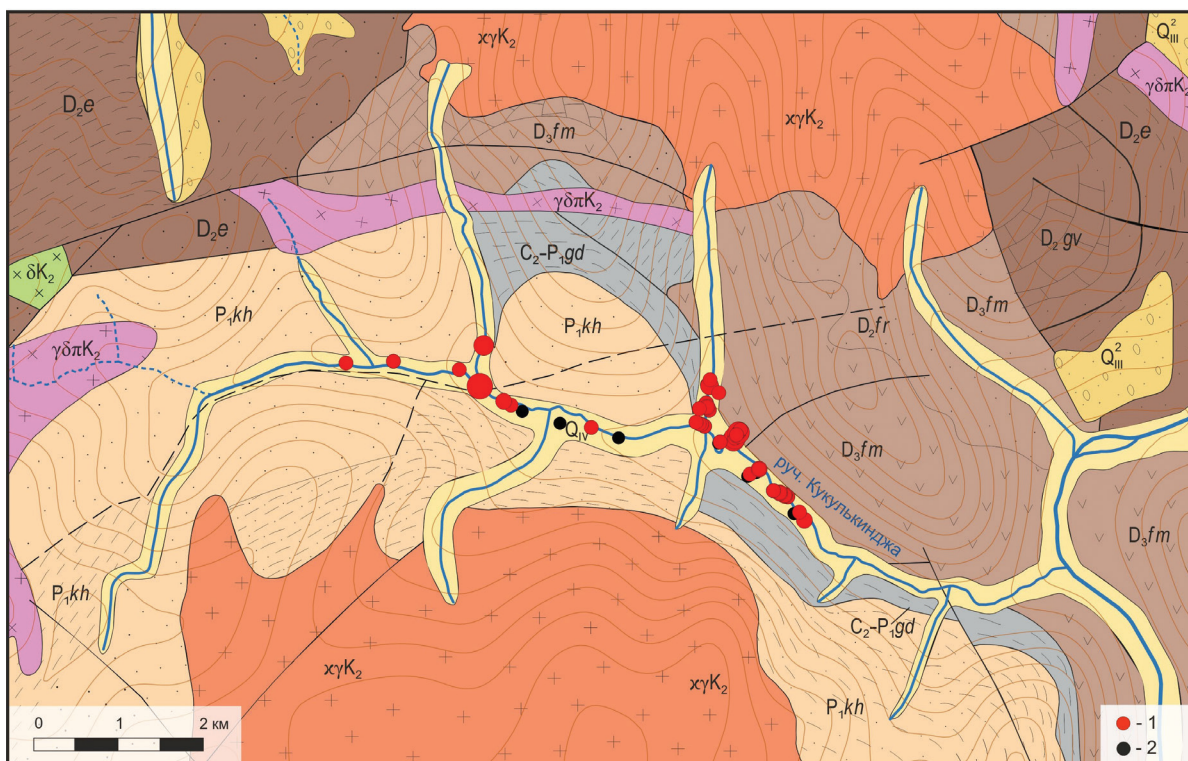


Рис. 13. Золотоносность шлиховых проб из аллювия руч. Кукулькинджа.

1 – пробы с золотом (размер круга отражает количество знаков золота в пробах); 2 – пробы без золота.

Fig. 13. Gold potential of heavy concentrates from alluvium of the Kukulkindzha Creek.

1 – samples with native gold (the circle size reflects the amount of native gold grains in samples); 2 – samples without native gold.

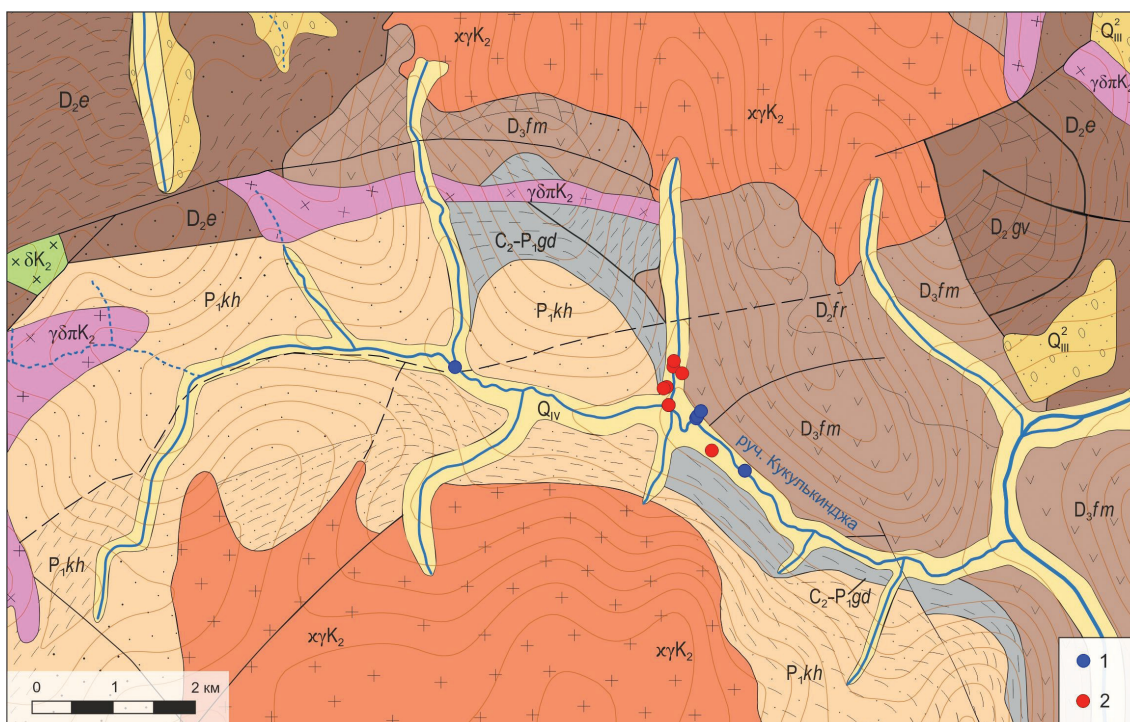


Рис. 14. Распределение значений фактора IV для шлихов изученной площади.

Fig. 14. Distribution of factor IV values for heavy mineral concentrates of the studied area.

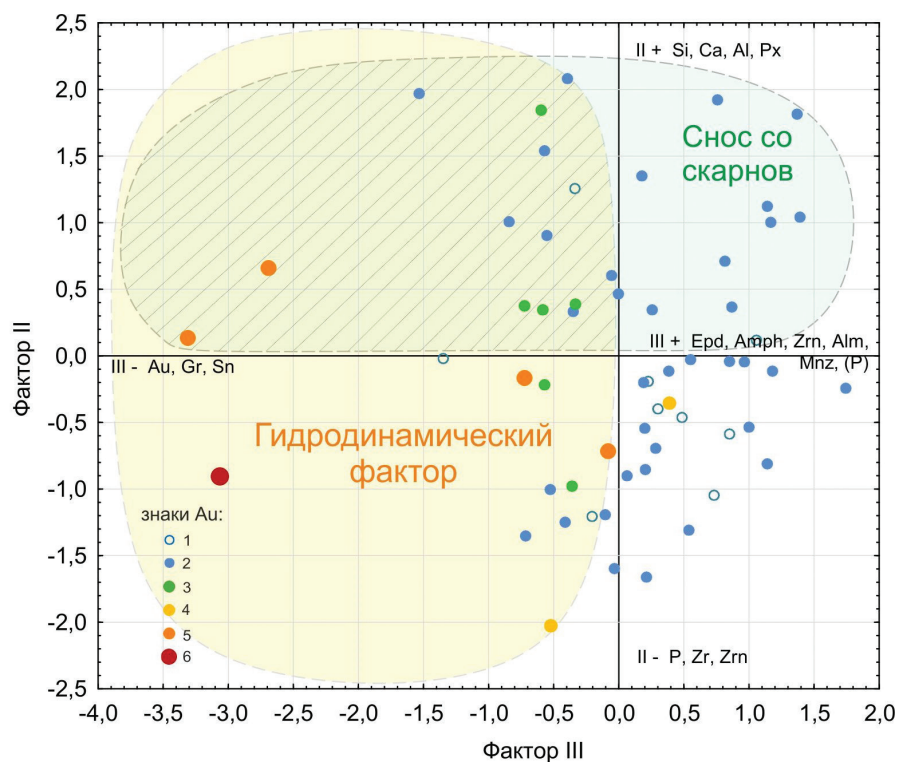


Рис. 15. Диаграмма значений II и III факторов.

Fig. 15. Diagram of values of factors II and III.

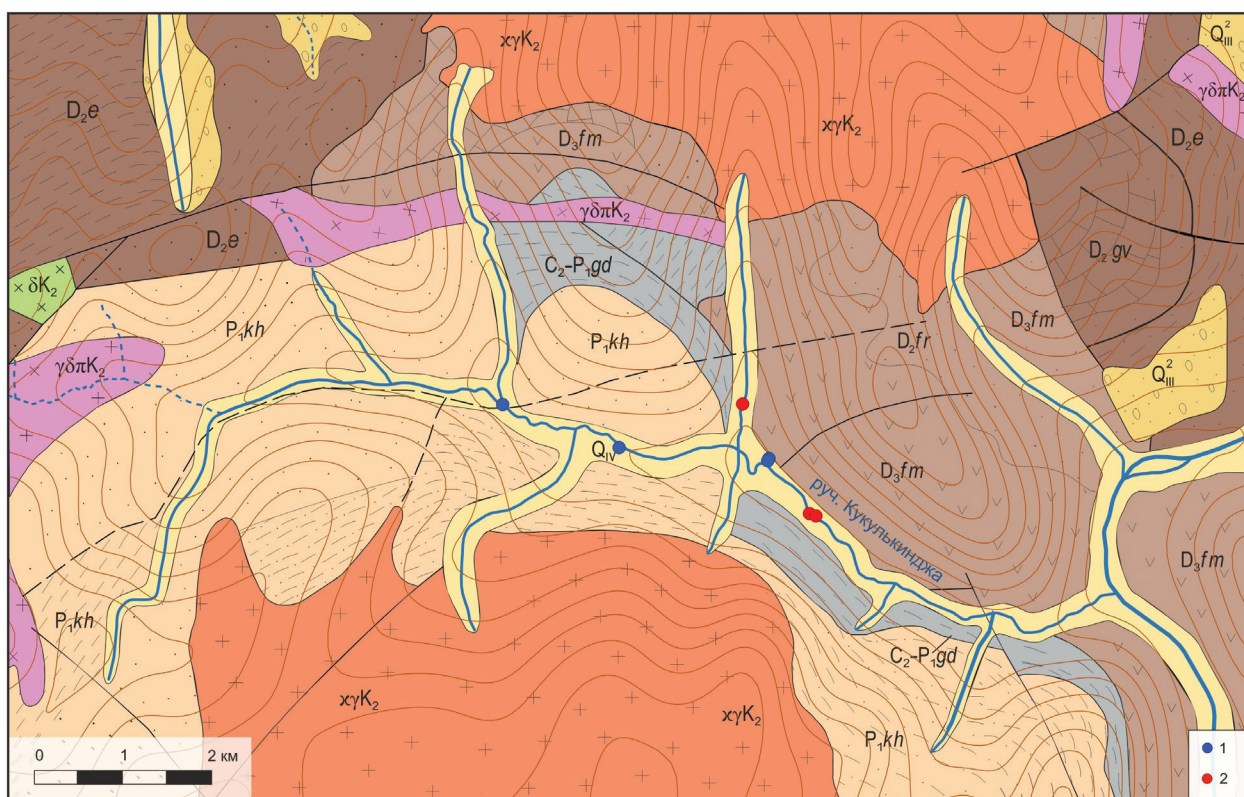


Рис. 16. Распределение значений фактора III для шлихов изученной площади.

Fig. 16. Distribution of factor III values for heavy mineral concentrates of the studied area.

ЛИТЕРАТУРА

Беневольский Б.И., Блинова Е.В., Бражник А.В., Кривцов А.И., Крытня Е.Е., Лобач В.И., Михайлова М.С., Мызенкова Л.Ф., Новиков В.П., Стороженко А.А., Чанышев И.С. (2002) Методическое руководство по оценке прогнозных ресурсов алмазов, благородных и цветных металлов. Выпуск «Золото». М., ЦНИГРИ, 182 с.

Братухин Ю.Г., Юдина В.Н. (1958ф) О работе Сибеганской детальной геолого-поисковой партии масштаба 1 : 50 000. Т. I: отчет Приморской комплексной экспедиции, Охотской группы партий за 1958 г. 354 с.

Винчелл А.Н., Винчелл Г. (1953) Оптическая минералогия. М., Издательство иностранной литературы, 561 с

Воробьев А.И., Хайрулина Т.П., Замбрицкая О.И., Викторovich Г.Г. (1992ф) О результатах поисковых и разведочных работ на россыпное золото в междуречье среднего течения рек Ульбея-Кухтуй: отчет Охотской геологоразведочной экспедиции за 1990 г. Охотск, 62 с.

Замбрицкий А.И., Двоенко В.И., Хорфетс Ю.Р., Хайрулина Т.Н., Замбрицкая О.И., Сафин Р.Г., Козачук Л.В. (1992ф) О результатах геологоразведочных работ на россыпное золото: отчет Охотской геологоразведочной экспедиции за 1991 г. Охотск, 53 с.

Зуев М.В. (1985ф) О поисковых работах на золото в восточной части Охотского района: отчет Охотской геологоразведочной экспедиции (Кавинская партия) за 1981–1985 гг. в 2-х томах. Т. II. Охотск, 274 с.

Казакова Г.Г., Васькин А.Ф., Кропачев А.П., Щербakov 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, Картографическая фабрика ВСЕГЕИ, 400 с.

Копченова Е.В. (1951) Минералогический анализ шлихов. М., Госгеоллиздат, 214 с.

Коробейников А.Ф. (1976) Гранаты золотоносных скарнов Саяно-Алтайской складчатой области. *Известия ТПУ*, 289, 37–46.

Костерин А.В. (1972) Шлихо-минералогический и шлихо-геохимический методы поисков рудных месторождений, Новосибирск, Наука, 127 с.

Кузьмин В.К., Глебовицкий В.А., Родионов Н.В., Антонов А.В., Богомоллов Е.С., Сергеев С.А. () Главные этапы формирования палеоархейской коры Кухтуйского выступа Охотского массива. *Стратиграфия. Геологическая корреляция*, 17 (4), 3–22.

Левченко Е.Н., Соленикова Е.О. (2022) Морфоструктурные особенности гранатов прибрежно-морских россыпей, определяющие технологию их переработки. *Руды и металлы*, (1), 94–105. <https://doi.org/10.47765/0869-5997-2022-10005>

Николаева Л.А. (1978) Генетические особенности самородного золота как критерии при поисках и оценке руд и россыпей. М., Недра, 54 с.

Окулов А.В. (2017) Позиция, геологическое строение и минералого-геохимическая характеристика золоторудных объектов Топольнинского рудного поля (Алтайский край). Дисс. на соиск. степ. канд. геол.-мин. наук. М., ЦНИГРИ, 187 с.

Павлова М.А., Каварзин П.В., Бушуев Я.Ю., Петров С.В. (2022) Коренная и россыпная золоторудная минерализация юго-западного обрамления Ульбейского гранитоидного массива. *Уральская минералогическая школа–2022*. Екатеринбург, ИГГ УрО РАН, УГГУ, УрО РМО, 124–126.

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

Столяров В.В. (2015) Состав, условия локализации и поисковые признаки оруденения золото-скарнового типа северного фланга Тырныаузского рудного поля (Кабардино-Балкарская республика). Дисс. на соиск. степ. канд. геол.-мин. наук. Ростов-на-Дону, ЮНЦ РАН, 24 с.

Шило Н.А. (2002) Учение о россыпях. Теория россыпеобразующих рудных формаций и россыпей. Владивосток, Дальнаука, 577 с.

Lalomov A., Grigorieva A., Kotov A., Ivanova L. (2023) Typomorphic features and source of native gold from the Sukhoi Log area placer deposits, Bodaibo gold-bearing district, Siberia, Russia. *Minerals*, 13(5), 707. <https://doi.org/10.3390/min13050707>

REFERENCES

Benevolsky B.I., Blinova E.V., Brazhnik A.V., Krivtsov A.I., Krytnya E.E., Lobach V.I., Mikhailova M.S., Myzenkova L.F., Novikov V.P., Storozhenko A.A., Chanyshev I.S. (2002) *Methodic guide on the assessment of forecast resources of diamonds, precious and non-ferrous metals. Issue "Gold"*. Moscow, TsNIGRI, 182 p. (in Russian)

Bratukhin Y.G., Yudina V.N. (1958) *Unpublished report of the Primorsky complex expedition of the Okhotsk party groups for 1958 about the works of the Sibegan detailed geological prospecting party on a scale of 1 : 50000*. Volume 1, 354 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. Scale 1 : 1 000 000 (third generation). Verkhoyansk-Kolyma series. Sheet R-54 Oymyakon. Explanatory note*. St. Petersburg, Kartograficheskaya fabrika VSEGEI, 400 p. (in Russian)

Kopchenova E.V. (1951) *Mineralogical analysis of heavy concentrates*. Moscow, Gosgeolizdat, 214 p. (in Russian)

Korobeynikov A.F. (1976) Garnets of gold-bearing skarns of the Sayan-Altai fold region. *Izvestia TPU (Proceedings of the Tomsk Polytechnic University)*, 289, 37–46 (in Russian)

- Kosterin A.V. (1972) *Minerals and heavy concentrates methods of prospecting for ore deposits*. Novosibirsk, Nauka, 127 p. (in Russian)
- Kuz'min V.K., Glebovitsky V.A., Rodionov N.V., Antonov A.V., Bogomolov E.S., Sergeev S.A. (2009) Main formation stages of the Paleoproterozoic crust of the Kukhtui inlier of the Okhotsk massif. *Stratigraphy. Geological Correlation*, 17(4), 3–22. <https://doi.org/10.1134/S0869593809040017>
- Lalomon A., Grigorieva A., Kotov A., Ivanova L. (2023) Typomorphic features and source of native gold from the Sukhoi Log area placer deposits, Bodaibo gold-bearing district, Siberia, Russia. *Minerals*, 13(5), 707. <https://doi.org/10.3390/min13050707>
- Levchenko E.N., Solenikova E.O. (2022) Morphostructural features of garnets of coastal-marine placers responsible for the technology of their processing. *Rudy i metally (Ores and Metals)*, (1), 94–105. (in Russian)
- Nikolaeva L.A. (1978) *Genetic features of native gold as criteria for searching and evaluation of ores and placers*. Moscow, Nedra, 54 p. (in Russian)
- Okulov A.V. (2017) *Position, geological structure and mineralogical and geochemical characteristics of gold objects of the Topolninsky ore field (Altai region)*. (Dissertation of Candidate of Geological-Mineralogical Sciences). Moscow, TsNIGRI, 187 p.
- Pavlova M.A., Kaverzin P.V., Bushuev Y.Y., Petrov S.V. (2022) Primary and alluvial gold mineralization of the southwestern frame of the Ulbey granitoid pluton. *Uralskaya mineralogicheskaya shkola-2022 (Urals Mineralogical School-2022)*. Yekaterinburg, IGG UrO RAN, UGGU, UrO RMO, 124–126. (in Russian)
- Pavlova M.A., Smirnov D.I., Guskov D.A., Petrov S.V., Rassomakhin M.A., Nefedova A.Y. (2023) Mineralogical and geochemical features of concentrates from streams of the northwestern tip of the Okhotsk terrane (Khabarovsk Territory). *Mineralogiya (Mineralogy)*, 9(4), 50–66 (in Russian) <https://doi.org/10.35597/2313-545X-2023-9-4-4>
- Petrovskaya N.V. (1973) *Native gold. General characteristics, typomorphism, and questions of genesis*. Moscow, Nauka 345 p. (in Russian)
- Stolyarov V.V. (2014) *Composition, localization conditions, and prospecting signatures of gold-skarn mineralization of the northern flank of the Tyrnyauz ore field (Kabardino-Balkarian Republic)*. (Dissertation of Candidate of Geological-Mineralogical Sciences). Rostov-on-Don, YuNTs RAN, 24 p. (in Russian)
- Shilo N.A. (2002) *A doctrine of placers. A theory of placer-forming ore complexes and placers*. Vladivostok, Dal'nauka, 577 p. (in Russian)
- Theodore T.G., Orris G.J., Hammerstrom J.M., Bliss J.D. (1991) Gold-bearing skarns. *USGS Publications Warehouse*, 6–7.
- Vakhrushev V.A. (1972) *Mineralogy, geochemistry and formation of skarn gold deposits*. Novosibirsk, Nauka, 241 p. (in Russian)
- Vorob'ev A.I., Khayrulina T.P., Zambrzhitskaya O.I., Viktorovich G.G. (1992) *Unpublished report of the Okhotsk geological exploration expedition of 1990 about the results of prospecting and exploration for placer gold of the middle reaches of the Ulbey-Kukhtui interfluve*. Okhotsk, 62 p. (in Russian)
- Winchell A.N., Winchell H. (1953) *Optical mineralogy*. M., Publishing of foreign literature, 561 p. (in Russian)
- Zambrzhitsky A.I., Dvoenko V.I., Khorfets Y.R., Khayrulina T.N., Zambrzhitskaya O.I., Safin R.G., Kozachuk L.V. (1992) *Unpublished report of the Okhotsk geological exploration expedition of 1991 about the results of geological exploration for placer gold*. Okhotsk, 53 p. (in Russian)
- Zuev M.V. (1985) *Unpublished report of the Okhotsk geological exploration expedition (Kava party) of 1981–1985 on prospecting for gold in the eastern part of the Okhotsk region*. Volume II. Okhotsk, 274 p. (in Russian)

Информация об авторах

Нефедова Александра Ярославовна – магистрант, Санкт-Петербургский государственный университет, sascha_nefedova@mail.ru

Котова Ирина Клавдиевна – кандидат геолого-минералогических наук, доцент, Санкт-Петербургский государственный университет, kotova_i@mail.ru

Павлова Милана Александровна – младший научный сотрудник, Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН, milana.a.pavlova@yandex.ru

Смирнов Дмитрий Игоревич – участковый геолог, ООО Полус Сухой Лог, smirnov.di.10@mail.ru

Гуськов Дмитрий Анатольевич – магистрант, Санкт-Петербургский государственный университет, Dmitry.A@yandex.ru

Петров Сергей Викторович – кандидат геолого-минералогических наук, доцент, Санкт-Петербургский государственный университет, petrov64@gmail.com

Information about the authors

Aleksandra Ya. Nefedova – master student, St. Petersburg State University, sascha_nefjedova@mail.ru

Irina K. Kotova – Candidate of Geological-Mineralogical Sciences, Associate Professor, St. Petersburg State University, kotova_i@mail.ru

Milana A. Pavlova – junior researcher, South Urals Federal Research Center of Mineralogy and Geology UB RAS, milana.a.pavlova@yandex.ru

Dmitry I. Smirnov – geologists, JSC Polyus Sukhoi Log, smirnov.di.10@mail.ru

Dmitry A. Guskov – master student, St. Petersburg State University, Guskov.Dmitry.A@yandex.ru

Sergey V. Petrov – Candidate of Geological-Mineralogical Sciences, Associate Professor, St. Petersburg State University, petrov64@gmail.com

МИНЕРАЛОГИЯ

Том 10 № 3 2024

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 27.08.2024. Дата выхода в свет: 00.00.2024

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

2024. Vol. 10. No. 3

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 27.08.2024.

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
