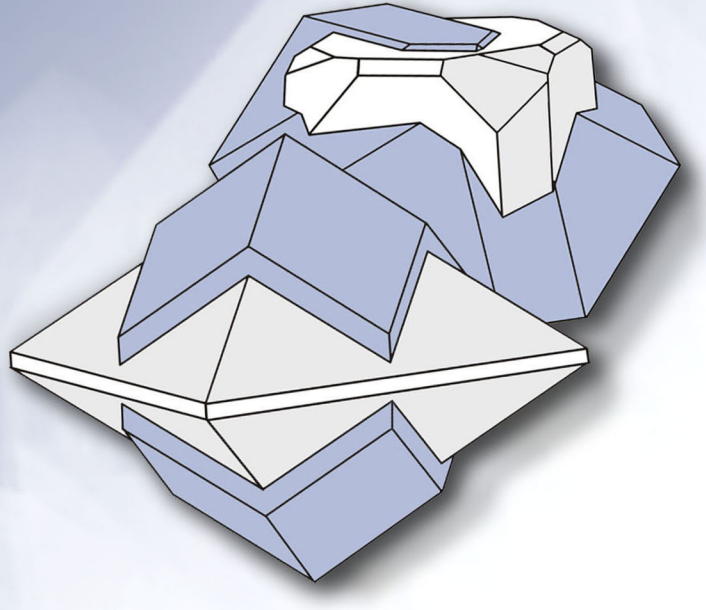
ISSN 2313-545X (Print)
ISSN 2782-2044 (Online)

МИНЕРАЛОГИЯ
MINERALOGY

Том 12 № 2 2026

Специальный выпуск,
посвященный методам исследований
в минералогии и геохимии



ISSN 2313-545X (Print)
ISSN 2782-2044 (Online)

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

МИНЕРАЛОГИЯ

Том 12 № 2 2026 г. Июнь

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 12 No 2 2026 June
Founded 2014
Issued 4 times a year

МИНЕРАЛОГИЯ, 2026. Том 12. № 2
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 минералогию и минерагению, минералогию полезных ископаемых, технологическую минералогию, онтогению минералов и топоминералогию, эко- и биоминералогию и археологическую минералогию. 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. Падуя, 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); В.Н. Удачин, ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН (г. Миасс, Россия); Р. Херрингтон, Музей естественной истории (г. Лондон, Великобритания); М.А. Юдовская, ИГЕМ РАН (г. Москва, Россия), Университет Витватерсранда (г. Йоханнесбург, ЮАР).

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

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

© ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН
© Авторы статей

MINERALOGY 2026. VOL. 12. NO. 2
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 archaealogical 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:
V. Maslennikov, SU FRC MG UB RAS, Miass, Russia
Co-Editor:
E. Belogub, SU FRC MG UB RAS, Miass, Russia

Editorial Board:
Askhab Askhabov (Institute of Geology KSC RAS, Syktyvkar, Russia); Aleksey Brusnitsyn (St. Petersburg State University, St. Petersburg, Russia); Irina Galuskina (University of Silesia, Sosnowiec, Poland); Richard Herrington (Natural History Museum, London, 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); Yury 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
Tel.: +7(3513)29-80-98
E-mail: journal-mineralogy@yandex.ru; *web-site:* www.journal.mineralogy.ru

СОДЕРЖАНИЕ

12(2), 2026

Предисловие
В.В. Масленников 5

МИНЕРАЛЫ И МИНЕРАЛЬНЫЕ АССОЦИАЦИИ

Как открывают и как утверждают новые минералы
А.В. Касаткин, Н.В. Чуканов 7

МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ СТРУКТУР МИНЕРАЛОВ

Структурный анализ новых минеральных видов: современное состояние и перспективы
Я. Плашил 25

Роль монокристальной рентгеновской дифракции в описании новых минеральных видов
Ф. Нестола 31

Применение метода дифракции отраженных электронов для решения петрологических задач (на примере ультрамафитов)
Д.Е. Савельев, Н.С. Власенко 36

МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА МИНЕРАЛОВ

Электронный микроанализ минералов: преимущества и ошибки волновой спектроскопии для характеристики минералов
Р. Шкода 52

Опыт применения метода ЛА-ИСП-МС в изучении минералогии микрофаций колчеданных месторождений
В.В. Масленников 58

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Методы изучения детритовых цирконов
Е.Е. Паленова, В.И. Вострецов 84

О влиянии погрешностей геохимических анализов на генетические геодинамические и геологические выводы
К.С. Иванов 118

МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В ГЕОЛОГОРАЗВЕДОЧНЫХ РАБОТАХ

Топоминералогическое прогнозирование гидротермального оруденения на примере Зирабулак-Зиаэтдинского района (Узбекистан)
В.Д. Цой, С.Е. Булин, А.В. Расулова 130

CONTENTS

12(1), 2026

Preface
V.V. Maslennikov 5

MINERALS AND MINERAL ASSEMBLAGES

How new minerals are discovered and how they are validated
A.V. Kasatkin, N.V. Chukanov 7

STRUCTURAL METHODS OF MINERAL STUDIES

Structure analysis of new mineral species: current state and perspectives
J. Plášil 25

The role of single-crystal X-ray diffraction in the description of new mineral species
F. Nestola 31

Application of electron backscattered diffraction to solving petrological problems on example of ultramafic rocks
Д.Е.Савельев, Н.С. Власенко 36

ANALYTICAL METHODS FOR CHEMICAL COMPOSITION OF MINERALS

Electron microanalysis of minerals: the advantages and pitfalls of wavelength-dispersive spectroscopy for mineral characterization
R. Škoda 52

Application of LA-ICP-MS method in study of mineralogy of microfacies of massive sulfide deposits
V.V. Maslennikov 58

GEOCHEMICAL RESEARCH METHODS

Methods of studying detrital zircons
E.E. Palenova, V.I. Vostretsov 84

Influence of errors of geochemical analyses on genetic geodynamic and geological conclusions
K.S. Ivanov 118

MINERALOGICAL METHODS IN GEOLOGICAL EXPLORATION

Topomineralogical forecast of hydrothermal mineralization in the Zirabulak-Ziaetdi region (Uzbekistan)
V.D. Tsoi, S.E. Bulin, A.V. Rasulova 130

Предисловие к специальному выпуску, посвященному методам исследований в минералогии и геохимии

Основой для фундаментальной и прикладной науки в области минералогии являются не только принципиально новые идеи и объекты исследований, но и непрерывно развивающиеся методы исследований. В конечном итоге, именно новизна подхода к исследованиям и определяет значимость полученного научного результата. Минералогия начинается с определения минералов, в том числе новых видов и разновидностей. Очень часто, особенно для микроминералов, определяется только их химический состав, а структурные и другие физические характеристики остаются не изученными. Это тормозит открытие и утверждение новых минеральных видов. В связи с этим, важнейшее значение для начинающих минералогов имеет статья А.В.Касаткина и Н.В. Чуканова, посвященная практическим советам, полезным для успешного прохождения пути от определения химического состава минерального индивида, его комплексного изучения до утверждения нового минерального вида Комиссией по новым минералам, номенклатуре и классификации Международной минералогической ассоциации (КНМНК ММА). Непременным условием подтверждения новизны выявленного минерального индивида является как можно более глубокий анализ его структуры. Это же касается и уточнения диагностики полиморфных модификаций.

В статье Я. Плашила рассмотрено современное состояние и перспективы развития структурного анализа минералов, преимущественно на основе методов рентгеновской дифракции, используемых в настоящее время для структурного исследования новых минералов с акцентом на монокристалльную дифрактометрию, которая остается наиболее широко используемым методом, и на развивающуюся область методов электронной дифракции. Статья акцентирует внимание на необходимости развития методов электронной дифракции, применение которых позволит расширить спектр новых открытий за счет микровключений минералов, химический состав которых уже известен. Продолжает тему статья Ф. Нестолы, в которой показана необходимость интеграции результатов изучения химического состава и структуры минералов комплексом методов для полноценного обоснования выделения новых минеральных видов. Подчеркивается важность метода дифрактометрии монокристаллов, применение которого позволило существенно расширить список новых минералов, обнаруженных на микроуровне.

В последнее время востребованным для изучения микростроения минеральных индивидов и их агрегатов стал метод дифракции обратно-рассеянных электронов (electron back-scattered diffraction, EBSD). В статье Д.Е. Савельева и Н.С. Власенко рассмотрены различные аспекты применения метода к природным образцам ультрамафитов, включая подготовку поверхности, получение первичных данных и их постобработку в программных пакетах HKL Channel 5 и MTEX. Показано, что метод EBSD дает возможность оценки вклада пластических деформаций и рекристаллизации в становление ультрамафитов. В статье обращается внимание на высокие требования, предъявляемые к подготовке поверхности препаратов.

Открытие новых минералов и описание уже известных невозможно без определения их точного химического состава. В статье Р. Шкоды рассматриваются преимущества и недостатки разновидностей электронно-микроскопического анализа, включающего энергодисперсионную (ЭДС) и волнодисперсионную (ВДС) спектроскопию. В отличие от широко используемого для диагностики минералов ЭДС, ВДС обеспечивает значительно лучшее спектральное разрешение, улучшенное соотношение пика к фону и более низкие пределы обнаружения (до десятков мг/г), однако, имеет свои недостатки, связанные с более высоким рабочим напряжением.

В статье В.В. Масленникова анализируется опыт применения масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и лазерной абляцией (LA-ICP-MS или ЛА-ИСП-МС) в минералогии сульфидных фаций и микрофаций колчеданных месторождений. В отличие от электронно-микроскопического анализа этот метод имеет большую чувствительность, что позволяет получить значимые содержания элементов-примесей в минералах. На примерах минералого-геохимической зональности труб курильщиков, оруде-

нелых биоморфоз методами точечного и ЛА-ИСП-МС микрокаритования оказалось возможным оценить условия формирования ассоциаций элементов-примесей в сульфидах применительно к различным рудно-формационным типам колчеданных месторождений. Анализ трендов импульсов позволяет выявить минеральные микровключения. Соотношения содержаний элементов на диаграммах в сравнении с стехиометрическими составами известных минералов позволяет в первом приближении судить о минералах, «скрытых» на микро- и наноуровне. Типохимизм пирита, гематита и магнетита, встречающихся в диагнеитах колчеданоносных горизонтов в сравнении с одноименными минералами безрудных горизонтов дает возможность разработать новые прогнозно-поисковые критерии.

Статья Е.Е. Паленовой и В.И. Вострецова содержит обзор методов исследования детритовых цирконов от отбора образцов до интерпретации геохронологических и геохимических данных. В статье охарактеризованы основные методы определения максимального возраста осадконакопления и статистической обработки геохронологических данных. В разделе «Редкие и редкоземельные элементы в цирконах» кратко охарактеризованы подходы к интерпретации происхождения циркона по составу РЗЭ, Th/U и других редких элементов, определению температуры кристаллизации по содержанию Ti и оценены возможности применения изотопии Lu-Hf и кислорода для цирконов.

В статье К.С. Иванова акцентируется внимание на влиянии погрешностей геохимических анализов на генетические геодинамические и геологические выводы. Показано, что вместо сравнения позиции отдельных точек на диаграммах необходимо сравнивать их поля из-за высокой погрешности, например, анализов получаемых методом ИСП-МС. Это предостережение подтверждено примерами ошибочных геодинамических построений, базирующихся только на геохимических данных.

Работа В.Д. Цоя с соавторами посвящена применению топоминералогического прогнозирования гидротермального оруденения, основанному на присутствии типоморфных минералов. Реализация этой методики представлена на примере гидротермального оруденения в Зирабулак-Зиаэтдинском районе республики Узбекистан.

В целом выпуск охватывает широкий спектр методов исследований структуры и состава минералов, необходимый не только для открытия новых минеральных видов и описания уже известных, но и несет генетическую нагрузку в виде новых подходов к интерпретациям условий минералообразования морфогенетических разновидностей минералов. Предполагается, что издание подобных методических выпусков будет периодическим, а этот выпуск будет полезен для начинающих минералогов, геохимиков и геологов.

В.В. Масленников

Главный редактор, член-корр. РАН, профессор

https://doi.org/10.35597/2313-545X-2026-12-2-1
УДК 549.02, 549.08

Как открывают и как утверждают новые минералы

А.В. Касаткин[1], Н.В. Чуканов[2]

[1] Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН, г. Москва, Ленинский пр-т 18-2, 119071 Россия; anatoly.kasatkin@gmail.com

[2] Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, проспект Академика Семенова 1, г. Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

Статья поступила в редакцию 13.03.2026 г., после доработки 23.03.2026 г., принята к печати 10.04.2026 г

Аннотация. В статье даются практические советы, как пройти путь от обнаружения неизвестной минеральной фазы до открытия нового минерального вида, официально утвержденного Комиссией по новым минералам, номенклатуре и классификации Международной минералогической ассоциации (КНМНК ММА). На первом этапе необходимо убедиться, что неизвестная фаза действительно новая и имеет природное происхождение, реалистично оценить шансы получить полный набор аналитических данных, необходимых для ее утверждения в качестве нового минерала, и подобрать команду профессионалов, которые будут проводить соответствующие аналитические работы. По результатам исследований составляется заявка на новый минерал, которая отправляется в КНМНК ММА для голосования. Эталонный образец потенциально нового минерала должен быть передан в профессионально курируемый профильный музей. В случае, если в голосовании принимают участие более половины членов КНМНК и более 75 % из них голосуют за новый минерал, он считается утвержденным. Далее авторский коллектив обязан в течение двух лет опубликовать статью о новом минерале, после чего он окончательно принимается научным сообществом. В статье приведены примеры из практики авторов, связанные с особенностями процесса изучения и последующей процедуры утверждения новых минералов.

Ключевые слова: новый минерал, Комиссия по новым минералам, номенклатуре и классификации Международной минералогической ассоциации, заявка на новый минерал.

Финансирование. Часть статьи написана в соответствии с темой государственного задания ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН (номер государственной регистрации 124013100858-3).

Благодарности. Авторы признательны И.В. Пекову за обсуждение материала, ценные комментарии и редакторскую правку.

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

Вклад авторов. А.В. Касаткин – разработка концепции, написание рукописи; Н.В. Чуканов – написание рукописи. Авторы одобрили финальную версию статьи перед публикацией.

Для цитирования: Касаткин А.В., Чуканов Н.В. Как открываются и утверждаются новые минералы. *Минералогия*, 2026, 12(2), 7–24. https://doi.org/10.35597/2313-545X-2026-12-2-1

How new minerals are discovered and how they are validated

A.V. Kasatkin[1], N.V. Chukanov[2]

[1] Fersman Mineralogical Museum RAS, Leninskiy pr. 18-2, Moscow, 119071 Russia; anatoly.kasatkin@gmail.com

[2] Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry RAS, pr. Akademika Semenova 1, Chernogolovka, Moscow region, 142432 Russia

Received 13.03.2026, revised 23.03.2026, accepted 10.04.2026

Abstract. This article provides practical advices on how to move from an unknown mineral phase to a valid new mineral species officially approved by the Commission on New Minerals, Nomenclature, and Classification of the International Mineralogical Association (IMA CNMNC). The first step is to make sure that the unknown phase is truly new and has natural

origin, realistically assess chances to obtain a complete set of analytical data required for its approval as a new mineral, and assemble a team of professionals to conduct the relevant analytical works. Based on the research results, a proposal ("check-list") for a new mineral is compiled and submitted to the IMA CNMNC for voting. The type specimen of a potential new mineral must be deposited to a scientifically curated museum. If more than half of the IMA CNMNC members participate in the vote and more than 75 % of them vote for the new mineral, it is considered the IMA-approved mineral species. The team of authors then has two years to publish a paper on the description of the new mineral, after which it is finally validated by the scientific community. The article provides examples from the authors' practice related to the specifics of the process of study and the subsequent approving procedure of new minerals.

Keywords: new mineral, Commission on New Minerals, Nomenclature and Classification of the International Mineralogical Association, new mineral proposal.

Funding. Part of this article was written in accordance with state contract of the Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry RAS no. 124013100858-3.

Acknowledgements. The authors are grateful to Igor V. Pekov for the discussion, constructive comments and edits that improved the manuscript.

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

Author contribution. A.V. Kasatkin – conceptualization, writing of the manuscript; N.V. Chukanov – writing of the manuscript.

For citation: Kasatkin A.V., Chukanov N.V. How new minerals are discovered and how they are validated. *Mineralogy*, 2026, 12(2), 7–24. https://doi.org/10.35597/2313-545X-2026-12-2-1

ВВЕДЕНИЕ

Открытие новых минералов – чрезвычайно важная составляющая минералогической науки. Этот процесс особенно интенсифицировался в последние пятнадцать лет. Если к середине 2000-х годов было известно около четырех тысяч минеральных видов, причем каждый год Комиссией Международной минералогической ассоциации (ММА), ответственной за утверждение новых минералов (ее название со временем менялось – см. ниже) одобрялось около 60 новых минеральных видов (Burke, 2005), то, начиная с 2011 г., эта цифра регулярно переваливает за 100, иногда весьма существенно. Рекордным является 2018 г., когда было утверждено 153 новых минерала. В результате по состоянию на январь 2026 г. число минеральных видов в официальном списке ММА достигло 6200 (https://cnmnc.units.it/files/editor/IMA_Master_List_(2026-01).pdf) и продолжает расти.

Очевидно, что интерес исследователей к этой теме не ослабевает. Среди профессиональных первооткрывателей новых минералов крупные российские и зарубежные ученые – И.В. Пеков, А.П. Хомяков, С.Н. Бритвин, Н.В. Зубкова, А.А. Агаханов, Д.И. Белаковский, С.В. Кривовичев (Россия), Э. Кампф, П. Данн (США), Ф. Хоторн, Дж. Грайс, Э. Робертс (Канада), Я. Плашил, Р. Шкода, И. Сейкора (Чехия), К. Бьяджони (Италия), С. Миллз (Австралия) и другие. Послужной список каждого из них насчитывает более сотни, а у И.В. Пекова и Э. Кампфа – более трех сотен новых минералов. Приятно отметить весомый вклад отечественных минералогов: ни один информационный лист (Newsletter) Комиссии по новым минералам, номенклатуре и классификации (КНМНК) ММА в последние годы не обходится без упоминания нескольких новых минералов, открытых с их участием. Например, в упомянутом выше 2018 г. российские ученые участвовали в качестве ведущих авторов или соавторов в открытии 54 из 153 минералов.

Вместе с тем, далеко не все исследователи вещества, кто напрямую работает с минералогическими образцами, досконально знакомы с процессом открытия нового минерала и дальнейшей процедурой его утверждения Комиссией. Авторы этой статьи знакомы с этим не понаслышке: за почти 15 лет А.В. Касаткиным открыто в качестве ведущего автора и соавтора 114 новых минералов, а Н.В. Чукановым за более чем четверть века – 275. К нам неоднократно обращались как российские, так и зарубежные коллеги с просьбой помочь довести до статуса официально признанного минерального вида найденные ими неизвестные минеральные фазы. Учитывая все это, редакция журнала «Минералогия» предложила нам обобщить накопленный опыт в виде настоящей статьи. Хотелось бы отметить, что данный очерк – это не научное пособие и не пошаговая инструкция для потенциальных первооткрывателей, а скорее набор советов и соображений, основанных на практическом опыте авторов в открытии новых минеральных видов.

Надеемся, что эти советы окажутся полезными для тех, кто хочет принять участие в этом интересном и, несомненно, творческом процессе, но пока не очень представляет, как именно. Важно также подчеркнуть, что официальные правила КНМНК ММА, а также и некоторые неформальные требования, предъявляемые к заявкам на новые минералы, регулярно меняются, поэтому советы авторов можно считать актуальными на момент их написания (февраль – март 2026 года).

КАК ОТКРЫВАЮТ НОВЫЕ МИНЕРАЛЫ

В 2006 г. вышла статья одного из ведущих российских специалистов в области минералогической кристаллографии Р.К. Расцветаевой с подобным названием: «Как открыть новый минерал» (Расцветаева, 2006). Многие ее положения не утратили актуальности и сегодня, в частности, описание основных аналитических методов, необходимых для исследования потенциально новых минералов, или подход к выбору названий для них. Однако если говорить о практических шагах, направленных на открытие нового минерала и способствующих его последующему утверждению Комиссией ММА, то за прошедшие 20 лет ситуация сильно изменилась. Даже принимающая решения о судьбе новых минеральных видов Комиссия стала другой. С 1959 г. (с момента создания) она называлась Комиссией по новым минералам и названиям минералов ММА, но в 2006 г. была объединена с созданной в 1980-е гг. Комиссией по классификации минералов, после чего приобрела свои нынешние название и статус (Hatert et al., 2017). Появилось множество новых нормативных актов КНМНК ММА, связанных с открытием новых минералов, существенно изменились требования к исследованию вещества и составлению заявок, изменилась процедура голосования и т. д. Поэтому рассмотрим вопрос, «как открыть новый минерал» с учетом сегодняшних реалий.

Итак, исследователь находит некую, по его мнению, неизвестную минералогической науке минеральную фазу. Обычно (но далеко не всегда) это происходит при изучении зерен, аншлифов, шлифов, иных препаратов с помощью электронно-зондового микроанализатора, сканирующего электронного микроскопа и т. д. На самом первом этапе очень важно убедиться, что найденная фаза действительно новая. На сайте КНМНК ММА (https://cnmnc.units.it/) можно ознакомиться с процедурами и руководящими принципами Комиссии в отношении критериев, применяемых к новому минеральному виду (procedures and guidelines of the IMA-CNMNC on the criteria for a new mineral species). В общем виде они изложены в работе Э. Никела и Дж. Грайса (Nickel, Grice, 1998), которая не утратила своей актуальности и в наши дни, и дополнены в других статьях руководителей и наиболее опытных членов Комиссии, размещенных на вышеуказанном веб-сайте.

Если есть основания полагать, что новая фаза может относиться к какой-то известной надгруппе или группе минералов, важно ознакомиться с номенклатурой этой надгруппы (группы): соответствующие отчеты Комиссии также можно найти на этом же сайте. Полезно отслеживать обновления в списке новых минеральных видов, ежемесячно утверждаемых КНМНК ММА и публикуемых в ее информационных бюллетенях (*Newsletters*). Через некоторое время новые минералы из бюллетеней переносятся и в упомянутый выше официальный список минералов ММА (IMA List of Minerals: https://cnmnc.units.it/files/editor/IMA_Master_List_(2026-01).pdf), дополняя и обновляя его. Хорошее подспорье оказывает поисковая система сайта www.mindat.org, в базу данных которого обычно оперативно заносится информация о новейших минеральных видах. В конце 2018 г. в практике первого автора настоящей статьи был случай, когда в образце из проявления минералов редкоземельных элементов месторождения Мочалин Лог на Южном Урале была обнаружена фаза, отвечавшая по составу новому на тот момент члену надгруппы амфиболов – калийгастингситу. Однако уже через месяц вышел очередной информационный бюллетень Комиссии, в котором сообщалось об утверждении точно такого же минерала, найденного в Китае. Оперативное обнаружение этой информации позволило не тратить время и аналитические ресурсы на изучение «потенциально нового» минерала, который уже был утвержден.

Важным моментом является критическое осмысление потенциальной новизны химического состава или иных аналитических данных, полученных исследователем. Даже если налицо совершенно новый набор химических элементов, или же новым является их соотношение, это не всегда свидетельствует о том, что перед нами потенциально новый минерал. Какие-то элементы, несмотря на их, казалось бы, значительное содержание, могут на самом деле оказаться не видообразующими,

а примесными, а пересчет эмпирической формулы на другой базис приведет к уже существующему минералу. В случае полученных новых соотношений между химическими элементами очень важно убедиться в отсутствии возможной аналитической ошибки.

Очень важно удостовериться, что новая фаза действительно является природной. В 2010-х – начале 2020-х гг. КНМНК ММА был утвержден целый ряд минералов, чье природное происхождение является, мягко говоря, дискуссионным. Среди них, например, иттриаит-(Y) Y_2O_3 (Mills et al., 2011) и «самородный» вольфрам W (Mills et al., 2021) из Приполярного Урала, делладжустаит $V^{2+}Al_2O_4$ из Аргентины (Cámara et al., 2018), многочисленные минералы, включая «природные квазикристаллы», найденные в т. н. метеорите Хатырка в Корякии (Bindi et al., 2011, 2014, 2015; Ma et al., 2017) или в «корунде» г. Кармель в Израиле (Griffin et al., 2018; Ma et al., 2023a, 2023b).

В научной литературе неоднократно приводились аргументы в пользу техногенного (антропогенного) характера этих «минералов» (например, Ivanova et al., 2017, 2018; Galuskin, Galuskina, 2023), однако для их дискредитации требуется переизучение эталонного материала, а он, по очевидным причинам, для этих целей часто бывает недоступен. В результате все вышеназванные минеральные виды остаются в настоящее время в числе утвержденных (*valid mineral species*). Тем не менее, КНМНК ММА не осталась в стороне от научных дискуссий вокруг природного происхождения отдельных минералов и выпустила в прошлом году «рекомендации по оценке природного геологического происхождения минералов» (Bosi et al., 2025). В них содержатся указания, направленные на повышение достоверности заявок на новые минералы в части их природного происхождения. Авторам заявок предлагается в спорных и сложных случаях давать максимально точное географическое и геологическое описание места первой находки минерала, информацию о его первооткрывателе и времени сбора, всех ассоциирующих минералах, приблизительном возрасте эталонного материала, генезисе минерала (гидротермальный, осадочный, гипергенный и т. д.), способах извлечения минерала из материнской породы (вручную, с применением бурения, взрывчатки и пр.), наличия синтетических аналогов минерала и др. Данные рекомендации КНМНК ММА не являются строго обязательными, но очевидно, что чем больше соответствующей информации будет включено в заявку, тем выше шансы на утверждение нового минерального вида.

На практике наиболее важными нам видятся два момента. Первый – материнская порода и ассоциирующие минералы. Отсутствие информации о них в заявке может выглядеть весьма подозрительно. Проиллюстрируем сказанное одним примером. В 2013 г. первый автор этой публикации получил от немецкого коллекционера небольшой фрагмент образца с этикеткой «манганолангбейнит» из Штасфуртского месторождения калийно-магниевых солей в Германии. Химический и рентгенографический анализы показали, что это не манганолангбейнит, а потенциально новый минерал $K_2Mn_3(SO_4)_4(H_2O)_5$. Его кристаллическая структура была очень быстро расшифрована, и перед тем, как приступить к остальным аналитическим работам, необходимым для составления заявки на новый минерал, у немецкого коллекционера была запрошена вся возможная информация о находке этого образца. Оказалось, что он представляет собой мономинеральный мелкокристаллический агрегат в стеклянной пробирке без материнской породы и ассоциирующих минералов и происходит из старой коллекции, хранившейся на территории бывшей ГДР. Информация о владельце этой коллекции и о том, кто и когда добыл этот конкретный образец, отсутствовала. Параллельно выяснилось, что существует синтетическая фаза с идентичными составом и структурой. Поскольку убедительные доказательства природного происхождения изученного материала не были получены, мы приняли решение отказаться от его дальнейшего исследования с целью «сделать» новый минерал.

Второй момент – это критическая оценка геологической обстановки и вероятности техногенного заражения изучаемого материала. Так, уже упомянутые иттриаит-(Y) и вольфрам найдены в тяжелых концентратах р. Большая Полья на Приполярном Урале в тесной ассоциации друг с другом. Иттриаит-(Y) описан в виде многочисленных включений до 6 мкм в зернах вольфрама до 5 мм (Mills et al., 2011, 2021). Однако хорошо известно, что вольфрам, упрочненный мелкодисперсным оксидом иттрия Y_2O_3, широко используется в качестве металлокерамики при производстве высокотемпературных нагревателей, плазменных компонентов ядерных реакторов, в космической отрасли в соплах и боеголовках ракет и т. д.

Еще один минерал – бахарияит $KMnO_4$ (IMA 2020-022; Miyawaki et al., 2020) – был обнаружен

на берегу водохранилища в одном из оазисов Египта. Здесь сразу бросается в глаза, что химический состав бахарияита идентичен синтетическому перманганату калия – сильному антисептику, широко применяемому, в том числе для дезинфекции и санитарной обработки водохранилищ и колодцев (Bosi et al., 2025). В этих примерах очевидно, что ни авторами указанных минералов, ни голосующими членами КНМНК ММА, ни рецензентами статей об иттриаите-(Y) и вольфраме (статья о бахарияите до настоящего времени не опубликована) не были критически рассмотрены доказательства их природного происхождения.

Еще один случай, хотя и не относится к новому минералу, но будет полезен в качестве примера техногенного заражения изучаемого материала. В 2011 г. чешскими специалистами описаны редкий минерал платины жакутингаит Pt_2HgSe_3, Pd-содержащее золото и ряд неназванных селенидов Pd в алевролитах каменноугольного возраста недалеко от станции Коштьялов в чешской Богемии (Malec et al., 2011). Данный объект хорошо известен своей медной минерализацией (сульфиды меди, малахит), но минералы Pt и Pd здесь ранее не находили. Однако авторов не насторожило ни это обстоятельство, ни то, что зерна платиновых минералов выглядели под сканирующим электронным микроскопом (СЭМ) как инородные включения в материнской породе, ни то, что в других аншлифах, изготовленных из того же каменного материала, но позднее, названные минералы обнаружены не были. В результате после выхода статьи выяснилось, что изученный аншлиф из Коштьялова был загрязнен в ходе пробоподготовки зернами синтетических соединений Pt и Pd, препараты с которыми готовились в той же лаборатории чуть ранее (Р. Шкода, устное сообщение).

Во избежание подобной ситуации исследователям при работе на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) или электронно-зондовом микроанализаторе рекомендуется критически оценивать химический состав потенциально новых фаз, их соответствие геологической обстановке и ассоциирующим минералам, а также соотношение с материнской породой. Зерна-«паразиты», принесенные вследствие загрязнения препарата при пробоподготовке, обычно забиваются в мелкие дыры и трещины в породе, но не имеют с ней контакта.

Следует отметить, что представления о том, какие фазы допустимо относить к природным (т. е. считать минералами), со временем изменялись. Вплоть до конца 1980-х гг. к минералам относили фазы, образовавшиеся в захороненных в море античных металлургических шлаках в районе г. Лаврион (Греция), а также из горелых угольных отвалов Челябинского угольного бассейна на Южном Урале. Впоследствии Комиссия ММА приняла решение, что происхождение подобных фаз техногенное (в англоязычной литературе обычно используется термин anthropogene/anthropogenic – антропогенное), и впредь они не могут утверждаться как новые минералы. Однако за уже утвержденными минералами (например, фидлеритом, нилитом и пенфильдитом из Лавриона или дмиштейнбергитом, рориситом и святославитом из Копейска на Южном Урале) в виде исключения сохранили статус минеральных видов.

В случае с минералами из горелых отвалов ситуация еще раз изменилась в противоположную сторону в 2020 г., когда КНМНК ММА приняла правила, существенно смягчающие требования к таким веществам (Parafiniuk, Hatert, 2020). Они снова стали рассматриваться как природные при соблюдении двух условий: (1) возникновении горения без участия человека (самовозгорание отвала и т. д.) и (2) не участии в процессе минералообразования «антропогенных материалов» (технический мусор, металлические предметы, оставленные человеком на отвале и т. п.). В результате процесс подачи заявок на такие минералы и их утверждение Комиссией возобновились. При этом, например, кристаллические фазы, образовавшиеся в историческое время на стенках горных выработок и в отвалах, которые не горели (post-mining mineral formation), рассматривались и продолжают рассматриваться как минеральные виды, их статус никогда сомнению не подвергался. Таким образом, приведенные выше примеры показывают, что четкая граница между минералами и техногенными (антропогенными) веществами фактически отсутствует.

Если сомнений в новизне и природном происхождении найденной фазы нет, следующий важный шаг – оценка перспектив будущих исследований этой фазы и ее последующего успешного утверждения Комиссией ММА в качестве нового минерального вида. В первую очередь, речь идет о количестве потенциально нового минерала и, что особенно важно, размере его зерен. Очевидно, чем больше имеется материала и чем он крупнее, тем больше исследований можно провести, и тем эффективнее будут достигнутые результаты. Поскольку важнейшим элементом процесса открытия ново-

го минерала является расшифровка его кристаллической структуры, желательно оценить наличие и качество материала для рентгеноструктурного анализа. Наиболее благоприятной является ситуация, когда зерен нового минерала много, есть монокристаллы, и можно их тестировать на монокристальном дифрактометре один за другим, добиваясь получения массива рефлексов наилучшего качества. В иных случаях, когда количество зерен достаточно, но их размер неудовлетворительно мал, приходится искать зерно для получения монокристальной рентгенограммы, пригодной для рентгеноструктурного анализа. Так было, например, с ауэрбахитом $MnTl_2As_2S_5$ из Воронцовского золоторудного месторождения на Северном Урале (Kasatkin et al., 2021). Несмотря на многочисленность зерен этой сульфосоли, их размер не превышал первые микрометры. Только после долгих поисков и просмотров под микрозондом многочисленных препаратов удалось обнаружить единственное зерно размером 15 мкм, которое впоследствии было извлечено для структурных исследований.

Кристаллическая структура другого минерала – лаахита $(Ca,Mn)_2Zr_2Nb_2TiFeO_{14}$ (Chukanov et al., 2014) изучена на пластинке размером около 10 мкм. Как правило, такие мелкие кристаллы могут использоваться для рентгеноструктурного анализа при наличии в минерале элементов с большими атомными номерами (в приведенных примерах – Tl и As, Zr и Nb), тогда как для минералов, состоящих только из легких элементов, требуются более крупные кристаллы, т. к. интенсивности их дифракционных отражений более низкие. Пониженные интенсивности рефлексов могут быть также связаны с частичной аморфизацией (в том числе метамиктизацией) минерала, а также деформациями кристалла вследствие внешнего воздействия или внутренних напряжений.

При отсутствии монокристальных зерен, пригодных для рентгеноструктурного анализа, допустимо использовать структурные данные, полученные методом Ритвельда (полнопрофильного анализа) для дифрактограммы порошка минерала. Однако возможности такого подхода ограничены, т. к. он применим практически только в случаях, когда кристаллическая структура исследуемого минерала относится к известному структурному типу.

Новый минерал камарицаит $Fe^{3+}_3(AsO_4)_2(OH)_3 \cdot 3H_2O$, утвержденный в 2008 г., первоначально описан без данных о его кристаллической структуре, т. к. несмотря на значительный размер его монокристальных агрегатов, достигающий нескольких сантиметров, размеры монокристальных индивидов этого минерала не превышали первые микрометры. На основании сходства порошковых рентгеновских дифрактограмм и идентичной стехиометрии камарицаита и тинтикита $Fe^{3+}_3(PO_4)_2(OH)_3 \cdot 3H_2O$, а также данных о микродифракции электронов сделан вывод о том, что эти минералы изоструктурны (Чуканов и др., 2009). При действующих в настоящее время правилах утверждения новых минералов этой аргументации было бы, скорее всего, недостаточно. Однако предположение об изоструктурности камарицаита и тинтикита подтвердилось, когда кристаллические структуры этих минералов были изучены методом Ритвельда (Kolitsch et al., 2016).

При изучении новой фазы необходимо контролировать воспроизводимость (повторяемость) на разных зернах получаемой аналитической информации, а именно, химического состава, параметров элементарной ячейки, порошковых рентгеновских данных. Если состав сильно меняется от одного зерна к другому, то предпочтительнее при прочих равных условиях выбрать для структурных исследований такое, которое ближе к предполагаемой идеальной формуле нового минерала. Если зерно на рентгеноструктурный анализ необходимо извлекать из материнской породы, то следует заранее оценить твердость вмещающего минерала: например, из кварца извлекать зерна неизмеримо сложнее, чем из кальцита и т. д. В любом случае, если речь идет о полированном препарате (аншлифе, шлифе или залитом в эпоксидную смолу образце), всегда имеет смысл поискать нужное зерно в его краевой части, так чтобы оно не полностью контактировало с вмещающей породой. В этом случае извлечение зерна не должно доставить больших проблем.

Практически ни один новый минерал в наши дни не открывается исследователем в одиночку, поэтому особое значение имеет подбор профессиональной команды исследователей для конкретных видов аналитических работ, поскольку от квалификации исполнителей напрямую зависит успех в открытии нового минерала. В общем случае процессом руководит первооткрыватель нового минерала (он же, чаще всего, будущий первый автор заявки). Он договаривается с конкретными исполнителями, контролирует и координирует работу членов своей команды, собирает информацию и аккумулирует аналитические данные для последующей заявки.

Базовый минимум аналитических работ для подачи заявки на новый минерал включает определение его физических, в том числе оптических свойств, химического состава, порошковую рентгеновскую дифрактограмму, рентгеноструктурный анализ и расшифровку кристаллической структуры минерала. Спектроскопические исследования (в первую очередь, инфракрасная спектроскопия (ИКС) и спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС), или рамановская спектроскопия), формально не являются обязательными, но для кислородсодержащих минералов их по возможности рекомендуется проводить. Информативные КР спектры получаются и у ряда бескислородных минералов, например, прозрачных и просвечивающих сульфидов и сульфосолей красного цвета (реальгар, киноварь, лорандит, гладковскиит и др.).

Подробное описание различных методов аналитических работ – это отдельная обширная тема, выходящая за рамки данной публикации. Отметим, что некоторые из этих методов (монокристальная рентгеновская съемка, рентгеноструктурный анализ, электронно-зондовый анализ с помощью волново-дисперсионной спектроскопии) описаны в этом специальном выпуске журнала в статьях наших коллег-соавторов по многим новым минералам (Nestola, 2026; Plášil, 2026; Škoda, 2026). Методы ИКС и КРС детально описаны во вводных главах справочника (Chukanov, 2014), главах «Sources of Errors and Artifacts in IR Spectroscopy of Minerals» и «Characteristic Bands in IR Spectra of Minerals» в книге (Chukanov, Chervonnyi, 2016, p. 1–10) и главе «Some Aspects of the Use of Raman Spectroscopy in Mineralogical Studies» книги (Chukanov, Vigasina, 2020, p. 721–740).

КАК УТВЕРЖДАЮТ НОВЫЕ МИНЕРАЛЫ

Итак, все запланированные аналитические работы выполнены, исследования неизвестной минералогической науке минеральной фазы завершены, ее новизна не вызывает сомнений. Какова же официальная процедура утверждения ее в качестве нового минерального вида? Для этого из членов авторского коллектива выбирается так называемый автор-корреспондент (corresponding author), в задачу которого входит составление заявки на новый минерал и последующее взаимодействие с Председателем КНМНК ММА, а, в будущем, в случае утверждения минерала, и с редакцией научного журнала, в котором планируется публикация статьи о минерале. Обычно автором-корреспондентом является руководитель всего проекта, он же ведущий автор, первый в списке авторов будущих заявки и статьи, хотя бывают и исключения. Грамотное составление заявки, или, в разговорной практике, так называемого чек-листа (check-list) – один из ключевых факторов успеха в утверждении нового минерала.

Шаблон заявки в формате Word доступен для скачивания на сайте КНМНК ММА (https://cnmnc.units.it/), однако ученые, у которых за плечами не один новый утвержденный минерал, могут использовать в качестве черновика одну из предыдущих своих заявок. Каждый из соавторов заполняет в заявке свой раздел или отправляет соответствующие данные автору-корреспонденту, который сводит их вместе: кристаллографы дают описание структуры, необходимые структурные таблицы и рисунки, зондовики – анализы химического состава, специалисты по спектроскопическим методам – данные ИКС, КРС, мёссбауэровской спектроскопии и т.д. Автор-корреспондент отвечает за сведение в рамках заявки всей совокупности аналитических результатов и полноту чек-листа. Очевидно, что далеко не всегда можно провести все исследования, указанные в чек-листе. Например, плотность или коэффициенты преломления нового минерала могут превышать показатели имеющихся тяжелых жидкостей, в связи с чем их измерение невозможно или сильно затруднено. В таких случаях в заявке допустимо ограничиться одним показателем расчетной плотности, а вместо коэффициентов преломления измерить коэффициенты отражения в оптическом диапазоне (получить спектр отражения и рассчитать коэффициенты отражения при стандартных длинах волн), как, например, для рудных минералов, или привести средний показатель преломления, оцененный из данных по плотности и химическому составу с использованием соотношения Гладстоуна-Дейла (см. ниже). Типичной является ситуация, когда часть физических, в том числе оптических свойств нового минерала не может быть установлена из-за мелкого размера зерен. Об этом также делается соответствующее пояснение в заявке, например: density could not be measured due to the tiny grain size (вариант: due to the very small volume of the mineral available).

Одним из важнейших разделов заявки является информация о химическом составе нового минерала. Состав обычно определяется на электронно-зондовом микроанализаторе с помощью мето-

дов ВДС (волновой дисперсионной спектроскопии) и/или ЭДС (энергодисперсионной спектроскопии) – у каждого из них есть свои преимущества и недостатки (Škoda, 2026). Однако если ранее КНМНК ММА равным образом относилась к выбору любого из них, то в последние пару лет наметилась явная тенденция к однозначному предпочтению ВДС, даже в ситуациях, когда в минерале нет перекрывающихся спектральных линий, или когда минерал неустойчив под электронным зондом (пучком) с относительно высоким значением силы тока (I = 10–30 нА), используемым при ВДС анализе. Более того, известны случаи, когда сразу несколько членов КНМНК голосовали против нового минерала только из-за того, что его химический состав был определен методом ЭДС. Такую позицию трудно признать обоснованной, но во избежание проблем с голосованием на сегодняшнем этапе рекомендуется определять данные химического состава методом ВДС.

Другой типичной проблемой является нехватка вещества для прямого определения валентности Fe, Mn, Cr, V, Sb и других элементов переменной валентности, а также для прямого измерения содержаний компонентов, которые практически невозможно определить методом рутинного микрозондового анализа (C, Li, Be, B, N), или даже вообще невозможно определить этим методом (H, а в результате – H_2O). В этих случаях допустимо привести расчетные значения этих компонентов, исходя из структурных данных (межатомных расстояний и баланса валентных усилий для ионов) и/или баланса зарядов в эмпирической формуле. Необходимо заметить однако, что и здесь подходы КНМНК в последнее время ужесточились, особенно если расчетные компоненты в новом минерале являются видообразующими. В частности, члены Комиссии стали нередко предлагать авторам заявок измерять их содержания с помощью таких методов, как масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой и лазерной абляцией, масс-спектроскопия вторичных ионов (ионное зондирование), лазерно-искровая эмиссионная спектроскопии и др. К сожалению, при всей ценности указанных методов их трудно отнести к доступным, поэтому их применение для целей описания новых минералов ограничено.

Кроме эмпирической формулы нового минерала, содержащей рассчитанные из экспериментальных данных формульные коэффициенты для всех компонентов, в общем случае нецелочисленные, в заявке необходимо привести упрощенную формулу и идеальную – так называемую формулу конечного члена, как правило, с целочисленными коэффициентами, относящимися к тем или иным позициям в кристаллической структуре. При этом формула, в которой каждой структурной позиции соответствует один доминирующий в ней катион, может оказаться не сбалансированной по зарядам. В таких случаях допускается наличие двух элементов не более чем для одной позиции или группы позиций. Бывают, однако, ситуации, когда эти правила не работают.

Рассмотрим простой гипотетический пример – оксид с четырьмя позициями металлов и эмпирической формулой $(Na_{1.1}Ca_{0.9})(Mg_{1.1}Fe^{3+}_{0.9})(Al_{1.1}Ti_{0.9})(Nb_{1.3}Ti_{0.7})O_{12}$ на элементарную ячейку. Упрощенная формула – $(Na,Ca)_2(Mg,Fe^{3+})_2(Al,Ti)_2(Nb,Ti)_2O_{12}$. Правила допускают пять вариантов формулы конечного члена: $Na_2Mg_2Al_2Nb_2O_{12}$, $(NaCa)Mg_2Al_2Nb_2O_{12}$, $Na_2(Mg,Fe^{3+})Al_2Nb_2O_{12}$, $Na_2Mg_2(AlTi)Nb_2O_{12}$ и $Na_2Mg_2Al_2(NbTi)O_{12}$. Все они не сбалансированы по зарядам. Формулы типа $Ca_2Mg_2Al_2Nb_2O_{12}$ сбалансированы по зарядам, но неверно отражают доминирование катионов в позициях кристаллической структуры (в приведенном примере – доминирования натрия в первой позиции). Еще хуже ситуация, когда в минерале в одной позиции находятся катионы, заряды которых различаются более чем на единицу (например, Ti и Mg, Li и Al, Mn^{2+} и Zr, Na и Ce^{3+}). В подобных случаях выбор формулы конечного члена становится формальностью. В приведенном выше примере формула $Ca_2Mg_2Al_2Nb_2O_{12}$ является наиболее адекватной, т. к. в первой позиции эмпирической формулы на кальций приходится больше положительного заряда, чем на натрий. При предварительном обсуждении заявки (до того как она будет разослана на голосование) председатель КНМНК может предложить свой вариант формулы конечного члена, а в статье с описанием нового минерала можно взять за основу упрощенную формулу: в приведенном примере это формула $(Na,Ca)_2(Mg,Fe^{3+})_2(Al,Ti)_2(Nb,Ti)_2O_{12}$ (Z = 1) или $(Na,Ca)(Mg,Fe^{3+})(Al,Ti)(Nb,Ti)O_6$ (Z = 2).

При подготовке заявки на новый минерал можно рекомендовать программу MINCALC, специально написанную в 1990-х гг. по заказу председателя Комиссии ММА на тот момент Дж. Мандарино. Ею пользуются многие минералоги, регулярно подающие заявки на новые минералы. Программа весьма проста: ее можно прислать по электронной почте, передать на обычном USB-накопителе и

просто скопировать на компьютер. Однако в связи с тем, что программа написана тридцать лет назад, она не совместима с современными версиями Windows, поэтому для ее инсталляции требуется, например, предварительная установка так называемой виртуальной машины, т. е. программной системы, эмулирующей аппаратное обеспечение старых версий. Программа MINCALC удобна в использовании, каждый шаг сопровождается подсказками. Для получения данных, необходимых для заявки, последовательно вводятся первичные экспериментальные данные о химическом составе минерала (для кислородсодержащих минералов – в форме оксидов, включая $(NH_4)_2O$), параметрах его элементарной ячейки и коэффициентах преломления. Выходная информация содержит, в частности, формульные коэффициенты в расчете на заданное количество анионов (т. е. атомов O и галогенов), плотность, межплоскостные расстояния и коэффициент сходимости по критерию Гладстоуна-Дейла.

В вопросе выбора названия для нового минерала актуальными остаются рекомендации, содержащиеся в статье (Nickel, Grice, 1998). В русском варианте они удачно обобщены Р.К. Расцветаевой (2006). В настоящее время по-прежнему самыми популярными остаются названия, данные в честь профессиональных ученых – минералогов, кристаллографов, геологов, первооткрывателей минералов, а также коллекционеров-любителей, по географическим объектам, химическому составу, физическим свойствам. Случаи из прошлого, когда минерал мог быть назван в честь человека, не имеющего отношения к минералогии или сопряженным наукам (к примеру, симонит в 1982 г. назван по имени сына первого автора), сейчас исключены. Во многих случаях названия диктуются имеющейся номенклатурой соответствующей надгруппы или группы минералов (турмалины, амфиболы и др.). Например, обнаруженный одним из авторов этих строк в образце из жилы Крутая Малханского пегматитового поля в Забайкалье новый член надгруппы турмалина с формулой $\square(Al_2Li)Al_6(Si_6O_{18})(BO_3)_3(OH)_3F$ является фтористым аналогом существующего минерала россманита и, согласно действующей номенклатуре надгруппы турмалина (Henry et al., 2011), не мог быть назван иначе, как фторроссманит (Kasatkin et al., 2024a). В другой ситуации авторы предлагали назвать новый член группы эвдиалита «карбофекличевитом» (по аналогии с карбокентбрукситом) как карбонатный аналог фекличевита, однако выяснилось, что новый минерал отличается от фекличевита не только видообразующим анионом CO_3^{2-}, но и инверсией доминирующих катионов в кристаллохимически близких позициях *M*3 и *M*4 (Si и Nb в фекличевите, Nb и Si в голышевите, соответственно), поэтому по настоянию Председателя КНМНК минерал получил название с новым корнем – голышевит (Чуканов и др., 2005).

Обратный пример: при голосовании за новый минерал зильберминцит-(La) из месторождения Мочалин Лог на Южном Урале с формулой $(CaLa_5)(Fe^{3+}Al_3Fe^{2+})[Si_2O_7][SiO_4]_5O(OH)_3$ (Kasatkin et al., 2024b) несколько членов КНМНК ММА не поддержали название, мотивируя это тем, что новый минерал является Fe^{3+}-аналогом радекшкодаита-(La) и поэтому должен быть назван «феррирадекшкодаитом-(La)» в соответствии с номенклатурой надгруппы гателита (Bonazzi et al., 2019). В своем ответе на эти замечания авторы минерала возразили, что хотя зильберминцит-(La) действительно близок структурно и химически к минералам надгруппы гателита, однако он не является непосредственно членом этой надгруппы, поэтому ее номенклатурные правила в части названий на него не распространяются. Этот аргумент был принят Председателем КНМНК, и за минералом было оставлено оригинальное авторское название зильберминцит-(La).

Члены КНМНК строго следят за созвучием предлагаемых новых названий уже имеющимся: появление похожих имен, типа пирита и перита или голландита, гейландита и гелландита, возможное в прошлом, в наши дни не допускается. В случае обнаружения близкого созвучия авторам предлагается дать другое название своему минералу, поэтому имеет смысл заранее проверить, не созвучно ли предлагаемое название нового минерала какому-то из уже существующих и в таком случае предложить в заявке другое.

Помимо самого чек-листа авторами нового минерала (обычно соавтором, отвечающим за структурную часть) готовятся файлы CIF и CheckCIF. Формат файла CIF (Crystallographic Information File) это стандартный текстовый формат, утвержденный Международным союзом кристаллографов для описания базовой кристаллографической информации, включая параметры элементарной ячейки, пространственную группу, координаты атомов и факторы структуры. CheckCIF это сервис Международного союза кристаллографов, используемый для проверки целостности и корректности данных в CIF-файле. Он представляет собой PDF-файл,

генерируемый специальной программой Platon. В случае обнаружения ошибок или несоответствий стандартам кристаллографии в CheckCIF-файле появляются оповещения (так называемые Alerts) разного уровня. Наиболее важными являются оповещения уровней A и B (Alert Level A, Alert Level B), указывающие на возможные критические ошибки или серьезные проблемы в структурной модели, и требующие обязательного комментария авторов в тексте заявки (в разделе «Авторские ремарки») или самом CheckCIF-файле. Подробнее об этом см. в статье (Nestola, 2026).

В старых правилах Комиссии ММА (которые формально никто не отменял), предполагалось, что минеральный вид может быть рентгеноаморфным, если он однороден по составу и свойствам. В списке минералов ММА таких минералов несколько (и даже есть жидкий – ртуть). Однако после открытия сантабарбараита в 2000 г. другие рентгеноаморфные минералы не утверждали, а файлы CIF и CheckCIF стали, по сути дела, обязательными дополнениями к любой заявке на новый минерал, структура которого решена.

Перед подачей заявки эталонный образец, т. е. оригинал исследования потенциально нового минерала, следует передать в профессионально курируемый музей минералогического или геологического профиля (scientifically curated museum), где ему присваивается индивидуальный номер. Этот номер в обязательном порядке указывается в заявке вместе с названием музея, куда образец передан. Также Председатель КНМНК ММА может попросить уточнить статус эталонного материала (это может быть голотип, котип, фрагмент голотипа и т. п.). Под голотипом обычно понимается образец, на котором выполнены наиболее важные исследования (в первую очередь, определение химического состава и кристаллической структуры), тогда как образец, на котором выполнена часть исследований, может рассматриваться как котип. Для некоторых потенциально новых минералов голотипа может не выделяться (например, в случае, когда на одном образце изучена кристаллическая структура и выполнены электронно-зондовые анализы части компонентов, а на другом, аналогичном определены полный химический состав и физические свойства, оба образца рассматриваются как котипы). Подробнее о статусе эталонных образцов – оригиналов первого исследования минерального вида (так называемый type specimens) см. в статье (Пеков, 2019).

Кроме файла CheckCIF желательно проверить внутреннюю непротиворечивость данных заявки с применением нескольких тестов. В частности, необходимо проверить соответствие экспериментальной порошковой рентгенограммы вычисленной из структурных данных, а также соответствие измеренной плотности рассчитанной из эмпирической формулы и объема элементарной ячейки. Эмпирическая формула минерала должна максимально соответствовать составу, рассчитанному из структурных данных. При наличии измеренных показателей преломления следует также убедиться, что индекс сходимости показателей преломления, химического состава и плотности по критерию Гладстоуна-Дейла не превышает по модулю 0.059, т. е. соответствует категориям «superior», «excellent» или «good» (подробнее об этом см. Mandarino, 1981). Если величина отклонения индекса сходимости от идеального значения 0.000 больше 0.059, т. е отвечает показателям «fair» и, тем более, «poor», в заявке должны быть приведены объяснения возможных причин этого факта.

Индекс сходимости по критерию Гладстоуна-Дейла для оксидов, оксосолей и галогенидов вычисляется по формуле $c = ½1 - k_p/k_c½$, где $k_p = (n - 1)/D$, n – средний показатель преломления минерала, D – его плотность, k_c – линейная комбинация содержаний компонентов (в весовых долях соответствующих оксидов) с присвоенными каждому компоненту эмпирическими коэффициентами. Величины этих коэффициентов и подробное описание процедуры расчета индекса сходимости приведены в работе (Mandarino, 1981). При наличии всех экспериментально определенных характеристик (химический состав, параметры элементарной ячейки, показатели преломления) индекс сходимости удобно вычислять с помощью программы MINCALC. Для некоторых химических классов или семейств минералов плохая сходимость по критерию Гладстоуна-Дейла может быть связана не с ошибками в аналитических данных, а с тем, что в ряде случаев, как установлено эмпирически, необходимо использовать специальные величины гладстоуновских коэффициентов для части компонентов. Количество таких исключений со временем увеличивается. Например, недавно выяснилось, что для силикатов, содержащих Ti^{4+} в координации квадратной пирамиды с короткой ковалентной связью Ti = O (титанильная группа), следует использовать гладстоуновский коэффициент 0.29 вместо стандартного для титана коэффициента, равного 0.393 (Chukanov et al., 2023a).

Готовую заявку на новый минерал в формате Word вместе с файлами CIF и CheckCIF автор-корреспондент отправляет по электронной почте действующему Председателю КНМНК ММА (в настоящий момент – проф. Фердинандо Бози из Университета Сапиенца в Риме, Италия). После ее рассмотрения (обычно в течение нескольких дней), тот дает свои комментарии, критические замечания и исправления, присваивает заявке очередной порядковый номер (номер ММА) и после окончательного согласования текста с автором-корреспондентом присылает PDF-файл, который затем рассылается членам КНМНК для голосования. В заявке устанавливаются два срока голосования с разницей в один месяц (deadline 1, deadline 2). Deadline 1 – внутренний срок только для членов Комиссии, deadline 2 – окончательный срок, когда голосование должно быть завершено, и именно на него ориентируются авторы заявки. Обычно он составляет 3–4 месяца, считая от месяца подачи, в зависимости от общего количества заявок на данный момент, т. е. от загруженности членов Комиссии. Вся информация, содержащаяся в PDF-файле с заявкой, является конфиденциальной, поэтому авторам до окончания голосования следует воздерживаться от передачи этого файла третьим лицам и тем более от публикации каких-либо результатов, изложенных в заявке.

Голосование проводится отдельно за сам минерал и за его название. До ноября 2024 г. действовали правила, установленные (Nickel, Grice, 1998), согласно которым новый минерал и его название считались утвержденными, если в голосовании приняло участие более половины всех членов КНМНК, из которых число голосов «за» составило более 2/3 и 1/2 соответственно. В ноябре 2024 г. порог необходимых голосов за новый минерал был повышен до 75 %. Таким образом, с учетом того, что в состав КНМНК в настоящее время входят 34 голосующих члена, для утверждения нового минерала необходимо, чтобы в голосовании приняли участие, как минимум, 18 человек (более 50 % от списочного состава), из которых более 75 % проголосуют «за». Что касается названия минерала, то из информации на веб-сайте Комиссии не очень понятно, распространяется новое правило о 75 % также и на него, или остаются в силе нормы о простом большинстве от числа проголосовавших членов.

О результатах голосования Председатель КНМНК уведомляет автора-корреспондента официальным письмом. Обычно это происходит в течение нескольких дней после завершения срока deadline 2. Помимо собственно результатов голосования, такое письмо содержит и комментарии членов Комиссии, которые приняли участие в голосовании. В случае положительного исхода голосования Председатель сообщает в данном письме об утверждении минерала и его названия, в случае отрицательного – об их отклонении. Если минерал не получил необходимого количества положительных голосов, то автоматически отклоняется и его название. В случае, если утвержден минерал, но отклонено его название, Председатель предлагает авторам выбрать альтернативное название (желательно сделать это быстро). Так было, например, с новым минералом из группы берилла, который изначально подавался авторами как «мьянмаит», но вследствие отрицательного голосования в отношении этого названия был оперативно переименован авторами в авдеевит (Агаханов и др., 2020).

Даже если за минерал или его название получено необходимое для их утверждения количество положительных голосов, Председатель может воспользоваться своим правом вето: он вправе единолично приостановить утверждение и попросить авторов, например, ответить по пунктам на все или какие-то отдельные, по своему усмотрению, замечания проголосовавших членов. Если объяснения и ответы авторов покажутся Председателю убедительными, он отменяет приостановление и присылает письмо об утверждении минерала и его названия. Выше уже приводился пример с зильберминцитом-(La): аргументы авторов минерала в пользу сохранения этого названия были признаны весомыми. Другой пример: Председатель КНМНК приостановил утверждение названия «боевскит» для нового минерала с Боевского месторождения на Южном Урале, мотивируя это тем, что сразу несколько членов Комиссии предложили вместо этого «боёвскит». Последние ссылались на ряд литературных источников, в которых месторождение, давшее название минералу, именуется не Боевским, а Боёвским. Не вдаваясь в споры вокруг названия самого месторождения, авторы боевскита (Kasatkin et al., 2025) в своем ответе выдвинули главный аргумент, согласно которому по орфографическим нормам русского языка буква «ё» в безударных слогах пишется как «е». Этот аргумент был доведен до Председателя, и название «боевскит» было одобрено.

Если же объяснения авторов не удовлетворяют Председателя, или на какие-то замечания невоз-

можно ответить оперативно (например, кто-то из членов Комиссии предлагает провести новую серию анализов или иные дополнительные исследования, и Председатель с этим соглашается), то заявке присваивается статус «приостановленная» (suspended). Приостановка утверждения может занять неопределенное время. Такая ситуация возникла, например, при голосовании за новый минерал группы вольфрамита дмитрийварламовит (Udoratina et al., 2024). В первоначальной заявке этот минерал был описан с идеальной формулой $Fe^{3+}NbO_4$ на основании структурных данных и химического состава зерна, использованного для рентгеноструктурного анализа. Несмотря на то, что заявка получила достаточное для утверждения минерала количество голосов «за», у части членов КНМНК возникли замечания к качеству структурных данных, в результате чего Председатель КНМНК присвоил ей статус «приостановленная» и порекомендовал переизучить структуру минерала на другом кристалле. После нескольких попыток удалось найти зерно, на котором были получены структурные данные лучшего качества, но по химическому составу это зерно несколько отличалось от первоначально изученного с незначительным преобладанием минала $Ti_2(Fe^{3+}Nb)O_8$ над $Fe^{3+}NbO_4$, что привело к изменению формулы конечного члена. В результате дмитрийварламовит утвержден только спустя четыре месяца после оглашения первых итогов голосования с формулой $Ti_2(Fe^{3+}Nb)O_8$.

Приостановка голосования по заявке на новый минерал может быть связана с неопределенностью статуса потенциально нового минерала среди минералов, близких к нему по кристаллической структуре, а именно, следует ли его считать новым минеральным видом, или он должен рассматриваться как разновидность уже известного минерала с какими-то особенностями химического состава. Также может возникнуть неопределенность с названием минерала – должно ли оно быть рациональным (с использованием уже известного корня и дополняющего суффикса или приставки) или оригинальным. В таком случае Председателем КНМНК может быть рекомендовано разработать номенклатуру и систематику соответствующей группы или надгруппы минералов.

Так, в 2021 г. почти одновременно в КНМНК разными авторами были поданы заявки на три новых Nb-доминантных минерала со структурой иксиолита. В этой структуре имеется единственная катионная позиция. В трех потенциально новых минералах присущая иксиолиту стехиометрия MO_2 реализовывалась за счет того, что заряд доминирующего в позиции M ниобия компенсировался тремя разными способами, что привело к упрощенным формулам $(Nb,Fe^{3+},Ti)O_2$, $(Nb,Fe^{2+})O_2$ и $(Nb,□)O_2$. Возник вопрос, следует ли считать эти минералы разновидностями одного минерального вида (ниобоиксиолита), или главный зарядокомпенсирующий катион тоже является видообразующим (species-defining). Следуя рекомендациям КНМНК, коллективом автором разработаны и затем утверждены Комиссией ММА номенклатура и классификация надгруппы колумбита, включающей группы иксиолита, вольфрамита, самарскита, колумбита и воджинита, члены которых относятся к единому структурно-топологическому типу, но отличаются законом упорядочения катионов (Chukanov et al., 2023b). После этого члены группы иксиолита с упрощенными формулами $(Nb,Fe^{3+},Ti)O_2$, $(Nb,Fe^{2+})O_2$ и $(Nb,□)O_2$ были утверждены с названиями ниобоиксиолит-(Fe^{3+}), ниобоиксиолит-(Fe^{2+}) и ниобоиксиолит-(□), соответственно.

Аналогичная ситуация имела место с цинкоринманитом-(Zn) $(Fe^{3+}{}_2Zn)Sb^{5+}ZnO_7(OH)$, в котором, в отличие от ринманита $(Fe^{3+}{}_2Mg)Sb^{5+}ZnO_7(OH)$, цинк играет видоопределяющую роль в двух структурных позициях. Утверждение цинкоринманита-(Zn) стало возможным после разработки и утверждения номенклатуры надгруппы ноланита, включающей группы ноланита, камиокита и ринманита с общими формулами входящих в их состав изоструктурных минералов $M1^{3+}{}_3M2^{3+}T^{3+}O_7(OH)$, $M1^{4+}{}_3M2^{2+}T^{2+}O_8$ и $(M1^{3+}{}_2M1^{2+})M2^{5+}T^{2+}O_7(OH)$, соответственно (Chukanov et al., 2025).

Отрицательные итоги голосования по заявке не следует воспринимать как окончательный приговор новому минералу. Во многих случаях авторам удается доработать заявку с учетом замечаний голосующих членов, привести новые аналитические данные, ликвидировать несоответствия и ошибки, после чего дополненная и исправленная заявка может быть подана снова. В этом случае за минералом сохраняется его изначальный номер ММА с прибавлением к нему латинской буквы «a». В случае неудачи повторной попытки, авторам не возбраняется подать заявку и в третий раз (к номеру добавляется буква «b») и т. д. В случаях, когда заявка подается не впервые, авторам необходимо подробно ответить на все замечания голосующих членов, особенно тех, кто до этого проголосовал против

или воздержался, указать, чем именно исправленная заявка отличается от предыдущей версии, что сделано, изменено, дополнено.

С 2021 г. всем минералам присваивается символ – уникальный набор из двух, но гораздо чаще из трех или четырех букв, имеющихся в английском названии минерала (например, Ab для **al**b**i**te, Brl для **be**r**yl** и т. д.). Это сделано для унификации сокращенных обозначений минералов в научной литературе. После утверждения нового минерала авторам предлагается придумать для него свой символ. Если все подходящие двух- и трехбуквенные комбинации заняты другими минералами, допускается символ из четырех букв. Список уже имеющихся символов приведен в статье (Warr, 2021); кроме того, он регулярно обновляется на сайте Комиссии ММА.

Приблизительно через месяц после утверждения нового минерала краткая информация о нем публикуется в очередном информационном бюллетене КНМНК ММА на сайте Комиссии, а также в журналах Mineralogical Magazine и European Journal of Mineralogy. В нем указываются номер ММА, название минерала, его идеальная формула, символ, место находки (первоначальное местонахождение: type locality), список авторов и адрес электронной почты автора-корреспондента, сведения о сингонии, пространственной группе, параметрах элементарной ячейки, сильные линии порошковой рентгеновской дифрактограммы, регистрационный номер эталонного материала (голотипа, котипа) и место его нахождения (название и адрес музея). Эта информация является официальным основанием для занесения нового минерального вида во все базы данных, на нее можно ссылаться в публикациях, но она ни в коем случае не подменяет полноценную, подробную научную статью о новом минерале.

В уведомлении об утверждении нового минерала сказано, что по правилам КМНМК ММА статья о нем должна быть опубликована в течение двух лет со дня получения такого уведомления, в противном же случае утверждение минерала и его названия отзываются. На практике эта декларируемая санкция носит скорее дисциплинирующий, чем реальный характер. Примеры, когда минерал публиковался с опозданием относительно указанного двухлетнего срока, не так уж и малочисленны, но авторам этих строк не известно ни одного случая отзыва нового минерала или его названия по причине такого опоздания. Понимая загруженность авторов текущей работой, Комиссия обычно допускает такие случаи, только в самых крайних случаях напоминая авторам об их обязательствах в части публикации. В качестве примера можно привести прюиттит $KPb_{1.5}ZnCu_6(SeO_3)_2O_2Cl_{10}$ – минерал из фумарол вулкана Толбачик на Камчатке, утвержденный в 2002 г. Его ведущий автор Р.Р. Шувалов вскоре после утверждения минерала ушел из науки, и публикация затянулась на долгие годы, пока в 2013 г. П. Вильямс, тогдашний Председатель КНМНК, не обратился к одному из авторов минерала С.В. Кривовичеву с настоятельной просьбой все-таки опубликовать статью. В итоге статья была написана С.В. Кривовичевым, хотя он был всего лишь пятым в списке авторов, а первым номинально остался Р.Р. Шувалов (Shuvalov et al., 2013). Тем не менее, очевидно, что исследователям надо стремиться к тому, чтобы не нарушать установленный Комиссией двухлетний срок.

Черновик статьи о новом минерале обычно пишется тем же автором-корреспондентом, что и заявка с подключением к работе остальных членов авторского коллектива. Хотя большинство информации в статье берется из заявки, однако авторам желательно не ограничиваться простым переписыванием последней, а по возможности максимально расширить ее содержание, дополнить описание и аналитические данные, развить обсуждение наиболее интересных результатов. Полезно учесть в статье конструктивные замечания голосующих членов КНМНК. Как и в случае с заявкой, координация процесса подготовки статьи и последующее общение с редакцией научного журнала – это задача автора-корреспондента. Он отправляет в выбранный журнал рукопись, рисунки, таблицы и другие файлы (включая CIF, CheckCIF и письмо КНИМНК ММА об утверждении минерала), ведет переписку с его ответственным редактором, отвечает на замечания рецензентов и загружает на сайт журнала исправленные варианты документов. Только после публикации такой статьи новый минерал считается окончательно принятым научным сообществом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, открытие нового минерала и последующее взаимодействие с КНМНК ММА это серьезный и длительный процесс, требующий от исследователей не только собственно научных знаний и навыков аналитической работы, но ответственности, дисциплины и умения выстраивать отношения с коллегами, Комиссией и редакцией

журнала. С другой стороны, это процесс, безусловно, творческий, он приносит вдохновение, открывает новые знания и горизонты, приводит к новым контактам и знакомствам. И, наконец, это увлекательнейший процесс, который затягивает! Исследователь, который успешно открыл и защитил один новый минерал, скорее всего, захочет открыть второй, а за ним третий, четвертый и т. д. Поэтому в заключение этого небольшого эссе хочется искренне пожелать всем заинтересованным коллегам успехов и достижений на нелегком пути открытия новых минералов!

ЛИТЕРАТУРА

Агаханов А.А., Степаненко Д.А., Зубкова Н.В., Паутов Л.А., Пеков И.В., Касаткин А.В., Карпенко В.Ю., Агаханова В.А., Шкода Р., Бритвин С.Н., Пущаровский Д.Ю. (2020) Авдеевит – Na-доминантный щелочной берилл: установление статуса минерального вида и новые данные. *Записки РМО*, 149(6), 1–19. https://doi.org/10.31857/S0869605520060027

Пеков И.В. (2019) В развитие некоторых вопросов музейного дела в области минералогии. II. О разных аспектах значимости минералогического образца. *Новые данные о минералах*, 53, 6–15.

Расцветаева Р.К. (2006) Как открыть новый минерал. *Природа*, 5, 31–38.

Чуканов Н.В., Моисеев М.М., Расцветаева Р.К., Розенберг К.А., Задов А.Е., Пеков И.В., Коровушкин В.В. (2005) Голышевит $(Na,Ca)_{10}Ca_9(Fe^{3+},Fe^{2+})_2Zr_3NbSi_{25}O_{72}(CO_3)(OH)_3 \cdot H_2O$ и моговидит $Na_9(Ca,Na)_6Ca_6(Fe^{3+},Fe^{2+})_2Zr_3\square Si_{25}O_{72}(CO_3)(OH,H_2O)_4$ – новые минералы группы эвдиалита из агпаитовых пегматитов Ковдорского массива, Кольский полуостров. *Записки РМО*, 134(6), 36–47.

Чуканов Н.В., Пеков И.В., Мёккель Ш., Муханова А.А., Белаковский Д.И. Левицкая Л.А., Бекенова Г.К. (2009) Камарицаит $Fe^{3+}_3(AsO_4)_2(OH)_3 \cdot 3H_2O$ – новый минерал, арсенатный аналог тинтикита. *Записки РМО*, 138(3), 100–108.

Bindi L., Steinhardt P.J., Yao N., Lu P.J. (2011) Icosahedrite, $Al_{63}Cu_{24}Fe_{13}$, the first natural quasicrystal. *American Mineralogist*, 96, 928–931. https://doi.org/10.2138/am.2011.3758

Bindi L., Yao N., Lin C., Hollister L.S., Andronicos C.L., Distler V.V., Eddy M.P., Kostin A., Kryachko V., MacPherson G.J., Steinhardt W.M., Yudovskaya M., Steinhardt P.J. (2015) Decagonite, $Al_{71}Ni_{24}Fe_5$, a quasicrystal with decagonal symmetry from the Khatyrka CV3 carbonaceous chondrite. *American Mineralogist*, 100, 2340–2343. https://doi.org/10.2138/am-2015-5423

Bindi L., Yao N., Lin C., Hollister L.S., MacPherson G.J., Poirier G.R., Andronicos C.L., Distler V.V., Eddy M.P., Kostin A., Kryachko V., Steinhardt W.M., Yudovskaya M. (2014) Steinhardtite, a new body-centered-cubic allotropic form of aluminum from the Khatyrka CV3 carbonaceous chondrite. *American Mineralogist*, 99, 2433–2436. https://doi.org/10.2138/am-2014-5108

Bonazzi P., Holtstam D., Bindi L. (2019) Gatelite-supergroup minerals: recommended nomenclature and review. *European Journal of Mineralogy*, 31, 173–181. https://doi.org/10.1127/ejm/2019/0031-2809

Bosi F., Hatert F., Meisser N., Pasero M., Mills S.J. (2025) IMA-CNMNC guidelines for assessing the natural geological origin of minerals. *European Journal of Mineralogy*, 37, 871–876. https://doi.org/10.5194/ejm-37-871-2025

Burke E.A.J. (2005) New minerals: help or hindrance? *Elements*, 1(3), 178.

Cámara F., Bindi L., Pagano A., Pagano R., Gain S., Griffin W. (2018) Dellagiustaite: A novel natural spinel containing V^{2+}. *Minerals*, 9(1), 4. https://doi.org/10.3390/min9010004.

Chukanov N.V. (2014) Infrared spectra of mineral species: extended library. Dordrecht-Heidelberg-New York-London, Springer, 1716 p. https://doi.org/10.1007/978-94-007-7128-4

Chukanov N.V., Chervonnyi A.D. (2016) Infrared spectroscopy of minerals and related compounds. Heidelberg-Dordrecht-New York-London, Springer, 1109 p. https://doi.org/10.1007/978-3-319-25349-7

Chukanov N.V., Gridchina V.M., Rastsvetaeva R.K., Zubkova N.V., Pekov I.V. (2025) Nolanite supergroup of minerals: nomenclature and classification. *European Journal of Mineralogy*, 37, 133–142. https://doi.org/10.5194/ejm-37-133-2025

Chukanov N.V., Kazheva O.N., Fischer R.X., Aksenov S.M. (2023a) Refinement of the crystal structure of fresnoite, $Ba_2TiSi_2O_8$, from Löhley (Eifel district, Germany): Gladstone-Dale compatibility, electronic polarizability and vibrational spectroscopy of minerals and inorganic compounds with pentacoordinated Ti(IV) and "titanyl" bond. *Acta Crystallographica Section B*: *Structural Science, Crystal Engineering and Materials*, B79, 184–194. https://doi.org/10.1107/S2052520622012045

Chukanov N.V., Krivovichev S.V., Pakhomova A.S., Pekov I.V., Schäfer Ch., Vigasina M.F., Van K.V. (2014) Laachite, $(Ca,Mn)_2Zr_2Nb_2TiFeO_{14}$, a new zirconolite-related mineral from the Eifel volcanic region, Germany. *European Journal of Mineralogy*, 26, 103–111. https://doi.org/10.1127/0935-1221/2013/0025-2343

Chukanov N.V., Pasero M., Aksenov S.M., Britvin S.N., Zubkova N.V., Yike L., Witzke T. (2023b) Columbite supergroup of minerals: nomenclature and classification. *Mineralogical Magazine*, 87, 18–33. https://doi.org/10.1180/mgm.2022.105

Chukanov N.V., Vigasina M.F. (2020) Vibrational (infrared and Raman) spectra of minerals and related compounds. Dordrecht, Springer, 1376 p. https://doi.org/10.1007/978-3-030-26803-9)

Galuskin E., Galuskina I. (2023) Evidence of the anthropogenic origin of the 'Carmel sapphire' with enigmatic super-reduced minerals. *Mineralogical Magazine*, 87, 619–630. https://doi.org/10.1180/mgm.2023.25

Griffin W., Gain S., Bindi L., Toledo V., Cámara F., Saunders M., O'Reilly S. (2018) Carmeltazite, $ZrAl_2Ti_4O_{11}$, a new mineral trapped in corundum from volcanic rocks of Mt Carmel, Northern Israel. *Minerals*, 8(12), 601. https://doi.org/10.3390/min8120601

Hatert F., Pasero M., Mills S.J., Hålenius U. (2017) How to define, redefine or discredit a mineral species? *Elements*, 13(3), 208.

Henry D.J., Novák M., Hawthorne F.C., Ertl, A., Dutrow B.L., Uher P., Pezzotta F. (2011) Nomenclature of the tourmaline-supergroup minerals. *American Mineralogist,* 96, 895–913. https://doi.org/10.2138/am.2011.3636

Ivanova M.A., Lorenz C.A., Borisovskiy S.E., Burmistrov A.A., Korost D.V., Korochantsev A.V., Logunova M.N., Shornikov S.S., Petaev M.I. (2017) Composition and origin of holotype Al-Cu-Zn minerals in relation to quasicrystals in the Khatyrka meteorite. *Meteoritics and Planetary Science*, 52, 869–883. https://doi.org/10.1111/maps.12839

Ivanova M.A., Lorenz C.A., Borisovskiy S.E., Korochantsev A.V., Logunova M.N., Petaev M.I. (2018) Reply to the comment by Andronicos et al. (2017) on "Composition and origin of holotype Al-Cu-Zn minerals in relation to quasicrystals in the Khatyrka meteorite" by Ivanova et al. (2017) *Meteoritics and Planetary Science*, 53, 2441–2442. https://doi.org/10.1111/maps.13116

Kasatkin A.V., Nestola F., Day M.C., Gorelova L., Škoda R., Vereshchagin O.S., Agakhanov A.A., Belakovskiy D.I., Pamato M.G., Cempírek J., Anosov M.Yu. (2024a) Fluor-rossmanite, $\square(Al_2Li)Al_6(Si_6O_{18})(BO_3)_3(OH)_3F$, a new tourmaline supergroup mineral from Malkhan pegmatite field, Western Siberia, Russia. *Mineralogical Magazine*, 88, 668–676. https://doi.org/10.1180/mgm.2024.34

Kasatkin A.V., Plášil J., Makovicky E., Chukanov N.V., Škoda R., Agakhanov A.A., Stepanov S.Y., Palamarchuk R.S. (2021) Auerbakhite, $MnTl_2As_2S_5$, a new thallium sulfosalt from the Vorontsovskoe gold deposit, Northern Urals, Russia. *Journal of Geosciences*, 66, 89–96. https://doi.org/10.3190/jgeosci.321

Kasatkin A.V., Zubkova N.V., Škoda R., Gurzhiy V.V., Nestola F., Biagioni C., Agakhanov A.A., Britvin S.N., Plášil J., Kuznetsov A.M. (2025) Boevskite, $Pb_4(TeO_3)_2(SO_4)(S_2O_3)$, the first mixed sulfate–thiosulfate mineral from the Boevskoe deposit, Southern Urals, Russia. *Mineralogical Magazine*, 89. https://doi.org/10.1180/mgm.2025.10143

Kasatkin A.V., Zubkova N.V., Škoda R., Pekov I.V., Agakhanov A.A., Gurzhiy V.V., Ksenofontov D.A., Belakovskiy D.I., Kuznetsov A.M. (2024b) The mineralogy of the historical Mochalin Log REE deposit, South Urals, Russia. Part V. Zilbermintsite-(La), $(CaLa_5)(Fe^{3+}Al_3Fe^{2+})[Si_2O_7][SiO_4]_5O(OH)_3$, a new mineral with ET2 type structure and a definition of radekškodaite group. *Mineralogical Magazine*, 88, 302–311. https://doi.org/10.1180/mgm.2024.17

Kolitsch U., Lengauer C.L., Giester G.(2016) Crystal structures and isotypism of the iron(III) arsenate kamarizaite and the iron(III) phosphate tinticite. *European Journal of Mineralogy*, 28, 71–81. https://doi.org/10.1127/ejm/2015/0027-2485

Ma C., Cámara F., Bindi L., Toledo V., Griffin W.L. (2023b) New minerals from inclusions in corundum xenocrysts from Mt. Carmel, Israel: magnéliite, ziroite, sassite, mizraite-(Ce) and yeite. *Materials*, 16(24), 7578. https://doi.org/10.3390/ma16247578

Ma C., Cámara F., Toledo V., Bindi L. (2023a) Griffinite, Al_2TiO_5: a new oxide mineral from inclusions in corundum xenocrysts from the Mount Carmel area, Israel. *Crystals*, 13(10), 1427. https://doi.org/10.3390/cryst13101427

Ma C., Lin C., Bindi L., Steinhardt P.J. (2017) Hollisterite (Al_3Fe), kryachkoite $(Al,Cu)_6(Fe,Cu)$, and stolperite (AlCu): three new minerals from the Khatyrka CV3 carbonaceous chondrite. *American Mineralogist*, 102, 690–693. https://doi.org/10.2138/am-2017-5991

Malec J. Veselovsky F., Böhmova V., Prouza V. (2011) Jacutingait, paladiové zlato a Pd-selenidy v Cu-zrudnění z karbonských sedimentù od Košťálova u Semil (podkrkonošská pánev). *Zprávy o geologických výzkumech v roce 2011, Mineralogie, petrologie a geochemie*, 189–192 (in Czech).

Mandarino J.A. (1981) The Gladstone-Dale relationship. IV. The compatibility concept and its application. *The Canadian Mineralogist*, 41, 989–1002.

Mills S.J., Kartashov P.M., Kampf A.R., Rumsey M.S., Ma C., Stanley C.J., Spratt J., Rossman G.R., Novgorodova M.I. (2021) Native tungsten from the Bol'shaya Pol'ya river valley and Mt. Neroyka, Russia. *Mineralogical Magazine*, 85, 76–81. https://doi.org/10.1180/mgm.2021.7

Mills S.J., Kartashov P.M., Ma C., Rossman G.R., Novgorodova M.I., Kampf A.R., Raudsepp M. (2011) Yttriaite-(Y): The natural occurrence of Y_2O_3 from the Bol'shaya Pol'ya river, Subpolar Urals, Russia. *American Mineralogist*, 96, 1166–1170. https://doi.org/10.2138/am.2011.3740

Miyawaki R., Hatert F., Pasero M., Mills S.J. (2020) IMA Commission on New Minerals, Nomenclature and Classification (CNMNC) – Newsletter 57. *European Journal of Mineralogy*, 32, 495–499. https://doi.org/10.5194/ejm-32-495-2020

Nestola F. (2026) The role of single-crystal X-ray diffraction in the description of new mineral species. *Mineralogy*, 12(2), 31–35. https://doi.org/10.35597/2313-545X-2026-12-2-3

Nickel E.H., Grice J.D. (1998) The IMA Commission on New Minerals and Mineral Names; procedures and

guidelines on mineral nomenclature. *The Canadian Mineralogist*, 36, 913–926.

Parafiniuk J., Hatert F. (2020) New IMA CNMNC guidelines on combustion products from burning coal dumps. *European Journal of Mineralogy*, 32, 215–217. https://doi.org/10.5194/ejm-32-215-2020

Plášil J. (2026) Structure analysis of new mineral species: current state and perspectives. Mineralogy, 12(2), 25–30. https://doi.org/10.35597/2313-545X-2026-12-2-2

Shuvalov R.R., Vergasova L.P., Semenova T.F., Filatov S.K., Krivovichev S.V., Siidra O.I., Rudashevsky N.S. (2013) Prewittite, $KPb_{1.5}Cu_6Zn(SeO_3)_2O_2Cl_{10}$, a new mineral from Tolbachik fumaroles, Kamchatka peninsula, Russia: Description and crystal structure. *American Mineralogist*, 98, 463–469. https://doi.org/10.2138/am.2013.4174

Škoda R. Electron microanalysis of minerals: the advantages and pitfalls of wavelength-dispersive spectroscopy for mineral characterization. *Mineralogy,* 2026, 12(2), 52–57. https://doi.org/10.35597/2313-545X-2026-12-2-5.

Udoratina O.V., Panikorovskii T.L., Chukanov N.V., Voronin M.V., Lutoev V.P., Agakhanov A.A., Isaenko S.I. (2024) Dmitryvarlamovite, $Ti_2(Fe^{3+}Nb)O_8$, a new columbite-supergroup mineral related to the wolframite group. *Mineralogical Magazine*, 88, 147–152. https://doi:10.1180/mgm.2023.95

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

REFERENCES

Agakhanov A.A., Stepanenko D.A., Zubkova N.V., Pautov L.A., Pekov I.V., Kasatkin A.V., Karpenko V.Yu., Agakhanova V.A., Škoda R., Britvin S.N., Pushcharovsky D.Yu. (2020) Avdeevite, a Na-dominant alkali beryl: determination as valid mineral species and new data. *Zapiski RMO (Proceedings of the Russian Mineralogical Society)*, 149(1), 1–19 (in Russian). https://doi.org/10.31857/S0869605520060027

Bindi L., Steinhardt P.J., Yao N., Lu P.J. (2011) Icosahedrite, $Al_{63}Cu_{24}Fe_{13}$, the first natural quasicrystal. *American Mineralogist*, 96, 928–931. https://doi.org/10.2138/am.2011.3758

Bindi L., Yao N., Lin C., Hollister L.S., MacPherson G.J., Poirier G.R., Andronicos C.L., Distler V.V., Eddy M.P., Kostin A., Kryachko V., Steinhardt W.M., Yudovskaya M. (2014) Steinhardtite, a new body-centered-cubic allotropic form of aluminum from the Khatyrka CV3 carbonaceous chondrite. *American Mineralogist*, 99, 2433–2436. https://doi.org/10.2138/am-2014-5108

Bindi L., Yao N., Lin C., Hollister L.S., Andronicos C.L., Distler V.V., Eddy M.P., Kostin A., Kryachko V., MacPherson G.J., Steinhardt W.M., Yudovskaya M., Steinhardt P.J. (2015) Decagonite, $Al_{71}Ni_{24}Fe_5$, a quasicrystal with decagonal symmetry from the Khatyrka CV3 carbonaceous chondrite. *American Mineralogist*, 100, 2340–2343. https://doi.org/10.2138/am-2015-5423

Bonazzi P., Holtstam D., Bindi L. (2019) Gatelite-supergroup minerals: recommended nomenclature and review. *European Journal of Mineralogy*, 31, 173–181. https://doi.org/10.1127/ejm/2019/0031-2809

Bosi F., Hatert F., Meisser N., Pasero M., Mills S.J. (2025) IMA-CNMNC guidelines for assessing the natural geological origin of minerals. *European Journal of Mineralogy*, 37, 871–876. https://doi.org/10.5194/ejm-37-871-2025

Burke E.A.J. (2005) New minerals: help or hindrance? *Elements*, 1(3), 178.

Cámara F., Bindi L., Pagano A., Pagano R., Gain S., Griffin W. (2018) Dellagiustaite: A novel natural spinel containing V^{2+}. *Minerals*, 9(1), 4. https://doi.org/10.3390/min9010004

Chukanov N.V. (2014) Infrared spectra of mineral species: extended library. Dordrecht-Heidelberg-New York-London, Springer, 1716 p. https://doi.org/10.1007/978-94-007-7128-4

Chukanov N.V., Chervonnyi A.D. (2016) Infrared spectroscopy of minerals and related compounds. Heidelberg-Dordrecht-New York-London, Springer, 1109 p. https://doi.org/10.1007/978-3-319-25349-7

Chukanov N.V., Gridchina V.M., Rastsvetaeva R.K., Zubkova N.V., Pekov I.V. (2025) Nolanite supergroup of minerals: nomenclature and classification. *European Journal of Mineralogy*, 37, 133–142. https://doi.org/10.5194/ejm-37-133-2025

Chukanov N.V., Kazheva O.N., Fischer R.X., Aksenov S.M. (2023a) Refinement of the crystal structure of fresnoite, $Ba_2TiSi_2O_8$, from Löhley (Eifel district, Germany): Gladstone-Dale compatibility, electronic polarizability and vibrational spectroscopy of minerals and inorganic compounds with pentacoordinated Ti(IV) and "titanyl" bond. *Acta Crystallographica Section B*: *Structural Science, Crystal Engineering and Materials*, B79, 184–194. https://doi.org/10.1107/S2052520622012045

Chukanov N.V., Krivovichev S.V., Pakhomova A.S., Pekov I.V., Schäfer Ch., Vigasina M.F., Van K.V. (2014) Laachite, $(Ca,Mn)_2Zr_2Nb_2TiFeO_{14}$, a new zirconolite-related mineral from the Eifel volcanic region, Germany. *European Journal of Mineralogy*, 26, 103–111. https://doi.org/10.1127/0935-1221/2013/0025-2343

Chukanov N.V., Moiseev M.M., Rastsvetayeva R.K., Rozenberg K.A., Zadov A.E., Pekov I.V., Korovushkin V.V. (2005) Golyshevite $(Na,Ca)_{10}Ca_9(Fe^{3+},Fe^{2+})_2Zr_3NbSi_{25}O_{72}(CO_3)(OH)_3 \cdot H_2O$, and Mogovidite, $Na_9(Ca,Na)_6Ca_6(Fe^{3+},Fe^{2+})_2Zr_3\square Si_{25}O_{72}(CO_3)(OH,H_2O)_4$, new eudialyte-group minerals from calcium-rich agpaitic pegmatites of the Kovdor massif, Kola Peninsula. *Zapiski RMO (Proceedings of the Russian Mineralogical Society)*, 134(6), 36–47. (in Russian)

Chukanov N.V., Pasero M., Aksenov S.M., Britvin S.N., Zubkova N.V., Yike L., Witzke T. (2023b) Columbite supergroup of minerals: nomenclature and classification. *Mineralogical Magazine*, 87, 18–33. https://doi.org/10.1180/mgm.2022.105

Chukanov N.V., Pekov I.V., Möckel S., Mukhanova A.A., Belakovsky D.I., Levitskaya L.A., Bekenova G.K. (2009) Kamarizaite, $Fe^{3+}_3(AsO_4)_2(OH)_3{\cdot}3H_2O$, a new mineral species, arsenate analogue of tinticite. *Zapiski RMO (Proceedings of the Russian Mineralogical Society)*, 138(3), 100–108. (in Russian)

Chukanov N.V., Vigasina M.F. (2020) Vibrational (infrared and Raman) spectra of minerals and related compounds. Dordrecht, Springer, 1376 pp. https://doi.org/10.1007/978-3-030-26803-9)

Galuskin E., Galuskina I. (2023) Evidence of the anthropogenic origin of the 'Carmel sapphire' with enigmatic super-reduced minerals. *Mineralogical Magazine*, 87, 619–630. https://doi.org/10.1180/mgm.2023.25

Griffin W., Gain S., Bindi L., Toledo V., Cámara F., Saunders M., O'Reilly S. (2018) Carmeltazite, $ZrAl_2Ti_4O_{11}$, a new mineral trapped in corundum from volcanic rocks of Mt Carmel, Northern Israel. *Minerals*, 8(12), 601. https://doi.org/10.3390/min8120601

Hatert F., Pasero M., Mills S.J., Hålenius U. (2017) How to define, redefine or discredit a mineral species? *Elements*, 13(3), 208.

Henry D.J., Novák M., Hawthorne F.C., Ertl, A., Dutrow B.L., Uher P., Pezzotta F. (2011) Nomenclature of the tourmaline-supergroup minerals. *American Mineralogist,* 96, 895–913. https://doi.org/10.2138/am.2011.3636

Ivanova M.A., Lorenz C.A., Borisovskiy S.E., Burmistrov A.A., Korost D.V., Korochantsev A.V., Logunova M.N., Shornikov S.S., Petaev M.I. (2017) Composition and origin of holotype Al-Cu-Zn minerals in relation to quasicrystals in the Khatyrka meteorite. *Meteoritics and Planetary Science*, 52, 869–883. https://doi.org/10.1111/maps.12839

Ivanova M.A., Lorenz C.A., Borisovskiy S.E., Korochantsev A.V., Logunova M.N., Petaev M.I. (2018) Reply to the comment by Andronicos et al. (2017) on "Composition and origin of holotype Al-Cu-Zn minerals in relation to quasicrystals in the Khatyrka meteorite" by Ivanova et al. (2017) *Meteoritics and Planetary Science*, 53, 2441–2442. https://doi.org/10.1111/maps.13116

Kasatkin A.V., Nestola F., Day M.C., Gorelova L., Škoda R., Vereshchagin O.S., Agakhanov A.A., Belakovskiy D.I., Pamato M.G., Cempírek J., Anosov M.Yu. (2024a) Fluor-rossmanite, $\square(Al_2Li)Al_6(Si_6O_{18})(BO_3)_3(OH)_3F$, a new tourmaline supergroup mineral from Malkhan pegmatite field, Western Siberia, Russia. *Mineralogical Magazine*, 88, 668–676. https://doi.org/10.1180/mgm.2024.34

Kasatkin A.V., Plášil J., Makovicky E., Chukanov N.V., Škoda R., Agakhanov A.A., Stepanov S.Y., Palamarchuk R.S. (2021) Auerbakhite, $MnTl_2As_2S_5$, a new thallium sulfosalt from the Vorontsovskoe gold deposit, Northern Urals, Russia. *Journal of Geosciences*, 66, 89–96. https://doi.org/10.3190/jgeosci.321

Kasatkin A.V., Zubkova N.V., Škoda R., Gurzhiy V.V., Nestola F., Biagioni C., Agakhanov A.A., Britvin S.N., Plášil J., Kuznetsov A.M. (2025) Boevskite, $Pb_4(TeO_3)_2(SO_4)(S_2O_3)$, the first mixed sulfate–thiosulfate mineral from the Boevskoe deposit, Southern Urals, Russia. *Mineralogical Magazine*, 89, https://doi.org/10.1180/mgm.2025.10143

Kasatkin A.V., Zubkova N.V., Škoda R., Pekov I.V., Agakhanov A.A., Gurzhiy V.V., Ksenofontov D.A., Belakovskiy D.I., Kuznetsov A.M. (2024b) The mineralogy of the historical Mochalin Log REE deposit, South Urals, Russia. Part V. Zilbermintsite-(La), $(CaLa_5)(Fe^{3+}Al_3Fe^{2+})[Si_2O_7][SiO_4]_5O(OH)_3$, a new mineral with ET2 type structure and a definition of radekškodaite group. *Mineralogical Magazine*, 88, 302–311. https://doi.org/10.1180/mgm.2024.17

Kolitsch U., Lengauer C.L., Giester G.(2016) Crystal structures and isotypism of the iron(III) arsenate kamarizaite and the iron(III) phosphate tinticite. *European Journal of Mineralogy*, 28, 71–81. https://doi.org/10.1127/ejm/2015/0027-2485

Ma C., Cámara F., Bindi L., Toledo V., Griffin W.L. (2023b) New minerals from inclusions in corundum xenocrysts from Mt. Carmel, Israel: magnéliite, ziroite, sassite, mizraite-(Ce) and yeite. *Materials*, 16(24), 7578. https://doi.org/10.3390/ma16247578

Ma C., Cámara F., Toledo V., Bindi L. (2023a) Griffinite, Al_2TiO_5: a new oxide mineral from inclusions in corundum xenocrysts from the Mount Carmel area, Israel. *Crystals*, 13(10), 1427. https://doi.org/10.3390/cryst13101427

Ma C., Lin C., Bindi L., Steinhardt P.J. (2017) Hollisterite (Al_3Fe), kryachkoite $(Al,Cu)_6(Fe,Cu)$, and stolperite (AlCu): three new minerals from the Khatyrka CV3 carbonaceous chondrite. *American Mineralogist*, 102, 690–693. https://doi.org/10.2138/am-2017-5991

Malec J. Veselovsky F., Böhmova V., Prouza V. (2011) Jacutingait, paladiové zlato a Pd-selenidy v Cu-zrudnění z karbonských sedimentù od Košťálova u Semil (podkrkonošská pánev). *Zprávy o geologických výzkumech v roce 2011, Mineralogie, petrologie a geochemie*, 189–192 (in Czech).

Mandarino J.A. (1981) The Gladstone-Dale relationship. IV. The compatibility concept and its application. *The Canadian Mineralogist*, 41, 989–1002.

Mills S.J., Kartashov P.M., Kampf A.R., Rumsey M.S., Ma C., Stanley C.J., Spratt J., Rossman G.R., Novgorodova M.I. (2021) Native tungsten from the Bol'shaya Pol'ya river valley and Mt. Neroyka, Russia. *Mineralogical Magazine*, 85, 76–81. https://doi.org/10.1180/mgm.2021.7

Mills S.J., Kartashov P.M., Ma C., Rossman G.R., Novgorodova M.I., Kampf A.R., Raudsepp M. (2011) Yttriaite-(Y): The natural occurrence of Y_2O_3 from the Bol'shaya Pol'ya river, Subpolar Urals, Russia. *American Mineralogist*, 96, 1166–1170. https://doi.org/10.2138/am.2011.3740

Miyawaki R., Hatert F., Pasero M., Mills S.J. (2020) IMA Commission on New Minerals, Nomenclature and Classification (CNMNC) – Newsletter 57. *European Journal of Mineralogy*, 32, 495–499. https://doi.org/10.5194/ejm-32-495-2020

Nestola F. (2026) The role of single-crystal X-ray diffraction in the description of new mineral species Mineralogy, 12(2), 31–35. https://doi.org/10.35597/2313-545X-2026-12-2-3.

Nickel E.H., Grice J.D. (1998) The IMA Commission on New Minerals and Mineral Names; procedures and guidelines on mineral nomenclature. *The Canadian Mineralogist*, 36, 913–926.

Parafiniuk J., Hatert F. (2020) New IMA CNMNC guidelines on combustion products from burning coal dumps. *European Journal of Mineralogy*, 32, 215–217. https://doi.org/10.5194/ejm-32-215-2020

Pekov I.V. (2019) Development of some issues of museum mineralogical science. II. About various aspects of the importance of a mineralogical sample. *Novye dannye o minerelakh (New Data on Minerals),* 53, 6–15. (in Russian)

Plášil J. (2026) Structure analysis of new mineral species: current state and perspectives. Mineralogy, 12(2), 25–30. https://doi.org/10.35597/2313-545X-2026-12-2-2

Rastsvetaeva R.K. (2006) How to discover a new mineral. *Priroda (Nature)*, 5, 31–38 (in Russian).

Shuvalov R.R., Vergasova L.P., Semenova T.F., Filatov S.K., Krivovichev S.V., Siidra O.I., Rudashevsky N.S. (2013) Prewittite, $KPb_{1.5}Cu_6Zn(SeO_3)_2O_2Cl_{10}$, a new mineral from Tolbachik fumaroles, Kamchatka peninsula, Russia: Description and crystal structure. *American Mineralogist*, 98, 463–469. https://doi.org/10.2138/am.2013.4174

Škoda R. Electron microanalysis of minerals: the advantages and pitfalls of wavelength-dispersive spectroscopy for mineral characterization. *Mineralogy,* 2026, 12(2), 52–57. https://doi.org/10.35597/2313-545X-2026-12-2-5.

Udoratina O.V., Panikorovskii T.L., Chukanov N.V., Voronin M.V., Lutoev V.P., Agakhanov A.A., Isaenko S.I. (2024) Dmitryvarlamovite, $Ti_2(Fe^{3+}Nb)O_8$, a new columbite-supergroup mineral related to the wolframite group. *Mineralogical Magazine*, 88, 147–152. https://doi:10.1180/mgm.2023.95

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

Информация об авторах

Касаткин Анатолий Витальевич – ведущий специалист, Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН, г. Москва, Россия; anatoly.kasatkin@gmail.com

Чуканов Никита Владимирович – доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник, Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, г. Черноголовка, Московская обл., Россия; nikchukanov@yandex.ru

Information about the authors

Anatoly V. Kasatkin – Leading Researcher, Fersman Mineralogical Museum RAS, Moscow, Russia; anatoly.kasatkin@gmail.com

Nikita V. Chukanov – Doctor Sci. (Phys.-Math.), Key Researcher, Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry RAS, Chernogolovka, Moscow region, Russia; nikchukanov@yandex.ru

**МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ СТРУКТУР МИНЕРАЛОВ /
METHODS OF STUDYING THE STRUCTURES OF MINERALS**

https://doi.org/10.35597/2313-545X-2026-12-2-2
УДК 548.73

Structure analysis of new mineral species: current state and perspectives

J. Plášil
Institute of Physics of the Czech Academy of Sciences, Na Slovance 2, Prague 8, 18200 Czech Republic; plasil@fzu.cz

Received 28.04.2026, revised 10.05.2026, accepted 20.05.2026

Abstract. A brief overview of X-ray diffraction techniques currently used for the structural investigation of new minerals is provided, focusing mostly on X-ray diffraction from single crystals, which remains the most widely used method, and on the emerging field of electron diffraction methods that are expected to overtake, to some extent, the role of X-ray diffraction methods.

Keywords: new minerals, crystal structures, structure determination, X-ray diffraction, electron diffraction, symmetry, nomenclature.

Acknowledgements. I want to express my gratitude 1) to the people who were my mentors, and without them, I would not have become so interested in the crystal structures of minerals, namely Ivana Císařová (Charles University in Prague), who gave me my first more rigorous insights into crystal structures during my master's studies, the late Jiří Čejka (National Museum in Prague), who made me all the time even more interested in crystal chemistry of uranium, and to Michal Dušek and Václav Petříček (both from Institute of Physics of the CAS in Prague), without whom I would not have a chance to grow scientifically and 2) to colleagues and friends, without their cooperation, my scientific studies would not be possible: Anatoly Kasatkin, Fabrizio Nestola, Nicolas Meisser, Stefan Ansermet, Jiří Sejkora, Radek Škoda, František Laufek, Vladislav Gurzhyi, Peter Burns, Ivan Němec, Simon Philippo, Travis Olds, and many others.

Conflict of interest. The author declares that he has no conflicts of interest.

For citation: Plášil J. Structure analysis of new mineral species: current state and perspectives. *Mineralogy*, 2026, 12(2), 25–30. https://doi.org/10.35597/2313-545X-2026-12-2-2

Структурный анализ новых минеральных видов: современное состояние и перспективы

Я. Плашил
Институт физики Чешской Академии наук, ул. На Слованце 2, Прага 8, 18200 Чехия; plasil@fzu.cz

Статья поступила в редакцию 28.04.2026 г., после доработки 10.05.2026 г., принята к печати 20.05.2026 г

Аннотация. В работе представлен краткий обзор методов рентгеновской дифракции, используемых в настоящее время для структурного исследования новых минералов, в основном, с акцентом на монокристальную рентгеновскую дифрактометрию, которая остается наиболее широко используемым методом, и на развивающиеся методы электронной дифракции, которые в некоторой степени вытесняют методы рентгеновской дифракции.

Ключевые слова: новые минералы, кристаллические структуры, определение структуры, рентгеновская дифракция, электронная дифракция, симметрия, номенклатура.

Благодарности. Выражаю благодарность 1) моим наставникам, без которых я бы не так заинтересовался кристаллическими структурами минералов: Иване Цисаровой (Карлов университет, г. Прага, Чехия), благодаря которой я получил первые представления о кристаллических структурах в магистратуре, покойному Иржи Чейке

(Национальный музей, г. Прага, Чехия), который постоянно подогревал мой интерес к кристаллохимии урана, а также Михалу Душеку и Вацлаву Петржичеку (Институт физики Чешской Академии наук, г. Прага, Чехия), без которых не было бы моего научного развития, а также 2) коллегам и друзьям, без сотрудничества с которыми были бы невозможны мои научные исследования: Анатолию Касаткину, Фабрицио Нестоле, Николасу Мейссеру, Стефану Ансермету, Иржи Сейкоре, Радеку Шкоде, Франтишеку Лауфеку, Владиславу Гуржию, Питеру Бернсу, Ивану Немецу, Саймону Филиппо, Трэвису Олдсу и многим другим.

Конфликт интересов. Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов, связанных с рукописью.

Для цитирования: Плашил Я. Структурный анализ новых минеральных видов:современное состояние и перспективы. *Минералогия*. 2026, 12(2), 25–30. https://doi.org/10.35597/2313-545X-2026-12-2-2

INTRODUCTION

In the past, the crystal structures of new minerals were only barely determined, or more specifically, determinations were limited only to "reasonably large" crystals that could be used for single-crystal X-ray diffraction studies. "Reasonably large" crystals are somewhat of an arbitrary term. Methods used in modern crystallography also employ reasonably large crystals. The reasonability correlates with the size of the crystal, with the characteristics of the incident beam used for diffraction (such as brilliance, flux, and diameter), and the properties of the detector used. Fifty years ago, with proportional or scintillation counters (point detectors) and a 1 mm-diameter beam from conventional X-ray tubes, the use of crystals, which can be called giants, compared to those used nowadays, was possible. And of course, the major factor is the experimenter's impatience. This is, certainly, much higher today than before. In the past, the calculation of the structure factors required ages, making the experimenter comfortable with waiting and humble enough to wait. Old times are gone, anyway, and since the early 2000s, when CCD detectors have massively outpaced CCDs in experimental devices (and the computational power of personal computers has advanced significantly), structure analysis has seen significant development. The mineral sciences (usually considered a Cinderella of Science) witnessed similar development. I refer to Burns (1998), which documents the coming revolutionary era. Today, the submission to the Commission of the New Minerals, Names and Nomenclature of the International Mineralogical Association, lacking the structure determined, has only a slim chance of success. In the following brief contribution, I will focus on the most recent developments in diffraction techniques for describing new minerals.

X-RAY DIFFRACTION METHODS

Single-crystal X-ray diffraction

Single-crystal X-ray diffraction has played a prominent role in structure determination in the past and remains the most widely used technique today (for fundamentals of crystallography, I refer to the book by Giacovazzo et al., 2011), even though numerous structure determinations are also carried out using electron-diffraction techniques. The structure determination benefits nowadays from the availability of extremely powerful in-lab sources that enable scientists to work with crystals as small as a few microns (~10–8 microns). The production of X-ray tubes by Incoatec (used in Bruker diffractometers) and the rotation anodes by Rigaku-Oxford Diffraction both expanded the possibilities. Each of those two types of sources (generalized) has advantages and disadvantages that will not be reviewed here; nonetheless, both have significant cons. And this is the fact that to obtain perfect diffraction data from a tiny microcrystal, you do not need to apply for the synchrotron beam time; plus one great advantage – in the case of the in-lab diffractometer, you are not usually limited by the queue of impatient users knocking at the beamline doors, but only your impatient colleagues, with whom you usually find a way how to negotiate about the beam-time schedule. The limits of what is nowadays possible can be shortened to the following: **1)** the ability of the crystal to diffract, and **2)** the ability of the experimenter to extract a small crystal. Ad 1) stemming from the size of the crystal and nature of the crystal – its diffraction ability, manifested by F_{000} *vs.* absorption and other factors – presence of stacking faults, defects, poor crystallinity, or general instability of the compound at given conditions.

In general, when there is enough material and the crystal diffracts well, data collection is reduced to tens of minutes or a few hours to obtain high-quality

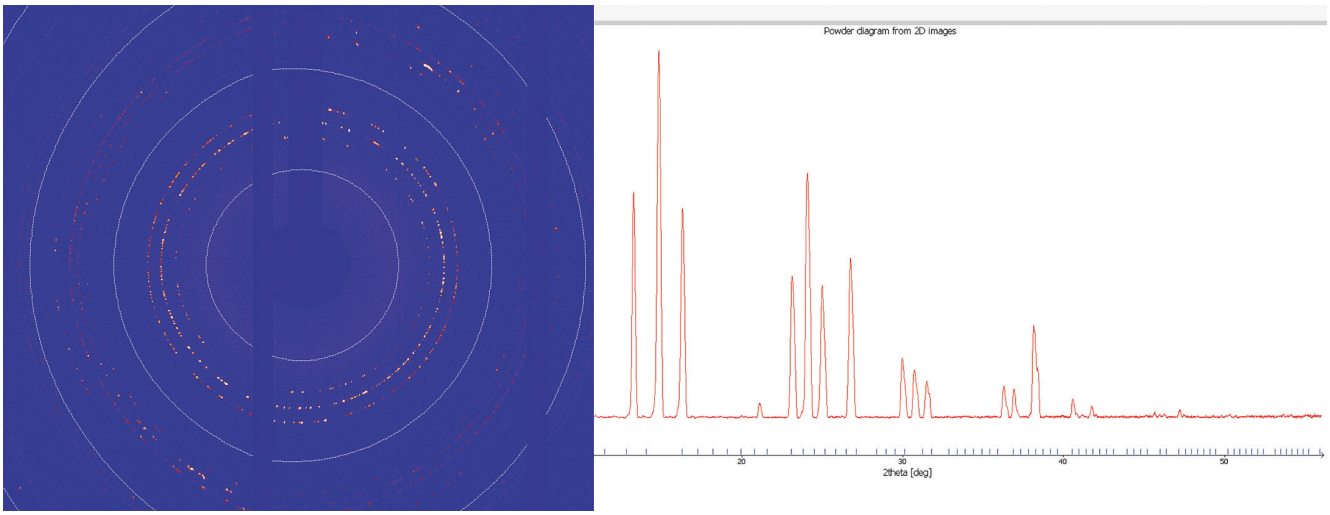


Fig. 1. Powder-like diffraction pattern (left) obtained by pseudo-Gandolfi movement of the kappa-goniometer from the 0.085 × 0.048 × 0.028 mm large crystal of theuerdankite (Plášil et al. 2024) and powder profile extracted from the data by routine in CrysAlis software. The average *FWHM* is ~0.11° 2θ. The diffractometer resolution was tuned by setting the primary optics (refining the beam divergence) to 0.3 mRad.

datasets (in terms of redundancy and statistics, as reflected by [$I/\sigma(I)$]), namely when a new generation of X-ray sources is used. Nevertheless, the actual size of new minerals decreases over time, relatively to those in the past. We are mostly working with smaller amounts of material as most new minerals occurring in large crystals have already been discovered (with exceptions, such as saltonseaite; Kampf et al. 2013).

Powder diffraction from single crystals: pseudo-Gandolfi method on four-circle diffractometers

The great advantage of nowadays laboratory high-flux sources and large sensitive area detectors is the possibility to obtain powder diffraction data from (the only) single-crystal (you may have), from which you obtained 3-D intensity data for the structure determination. At least, I have good experience with both the "old" Rigaku R-speed Axis, using an imaging plate detector, and the newer Rigaku/Oxford Diffraction devices, such as the SuperNova or Synergy XtLab diffractometers, both operating under the CrysAlis software (Rigaku). The acquisition of powder data via pseudo-Gandolfi movement is quick and reliable; the system offers several distinct algorithms for sampling (extraction) and correcting the 2D data to make a 1D powder profile (Fig. 1). I refer to it as "pseudo" since the original Gandolfi camera allowed for even greater coverage; to some extent, it can be nearly achieved using modern analysis by involving both positive and negative θ positions and opposite κ settings.

Moreover, one can obtain powder data using pseudo-Gandolfi movements, even with non-ideal geometry. That means using irregular crystalline aggregates (of minute size) instead of loading the powder into a capillary. It must be emphasized that data quality is limited compared to conventional or dedicated powder diffractometers with focusing geometry (using curved Göbel mirrors and narrow Soller slits); the data is inferior. Nevertheless, with careful handling and an understanding of limits, some valuable results can be achieved (see, for instance, Kasatkin et al., 2023), particularly in situations where material is scarce for other methods or instrumentation.

ELECTRON DIFFRACTION: AN OLD METHOD IN A NEW COAT

Electron diffraction has undergone a transition from the sparse niche-method to a "user-friendly and widely used" method (Palatinus et al., 2017). This has been enabled once due to the development of both instrumental and theoretical backgrounds. The evolution of the electron diffraction methods, including precession electron diffraction, PED (Palatinus et al., 2015), 3D electron diffraction, 3D ED (Gemmi, Lanza, 2019), and the possibility to refine the structures from the electron data using dynamic theory of diffraction (Palatinus et al., 2015a, b, 2019), all those made dreams come true for many crystallographers around the world. Along with the automation of the data-collection routines and user-friendly interfaces, such as the XtalLAB Synergy-ED electron diffractometer from

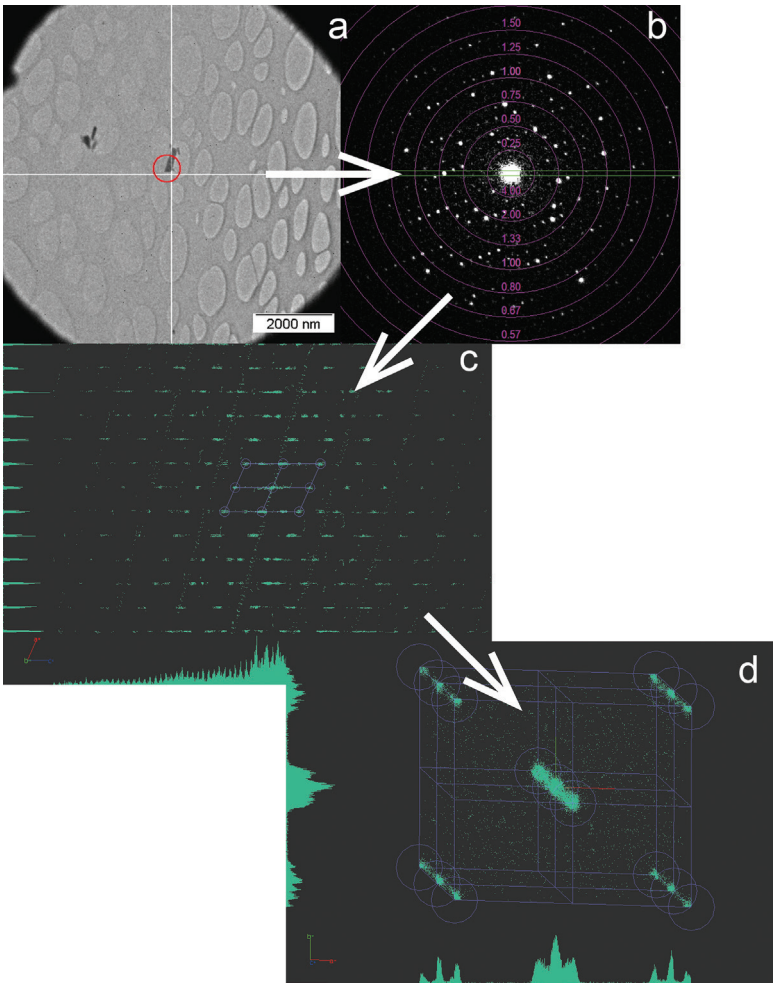


Fig. 2. Diffraction data from 3D electron diffraction and the workflow (arrows): a – the lath-like arsenuranylite crystal used for data collection on a carbon grid; b – the typical "single-crystal" frame obtained from that crystal; c – the indexing routine in PETS 2.0 software (showing the outline of the unit-cell and all the reflections, including those unindexed); d – the somewhat inclined projection of the reflections with the arsenuranylite unit cell (4 × 4).

Rigaku, the electron diffraction will become an even more accessible and widely used technique. Nowadays, the determination of unit-cell parameters benefits from applicable corrections, thereby improving their accuracy (Brázda et al., 2022). Nonetheless, we still should be aware of several disadvantages or limitations of the method: 1) measurements are done in a high vacuum; 2) the data are usually collected at 100K; 3) the *R*-indices, or general, the statistical agreement factors of the refinements (for most structures) are comparable to those obtained, e.g., from X-ray diffraction, but still are higher namely for the crystals of the large mosaicity, i.e. far-from-perfect crystals (and it does not mean that the structure models obtained from them are incorrect). However, despite the challenges posed by beam-sensitive materials or highly hydrated compounds, such studies can be conducted (e.g., Banihashemi et al., 2020; Steciuk et al., 2021; Gurung et al., 2025) (Fig. 2). The limitation of the 100K lies mostly in a possible phase transition that the studied material can undergo. The main benefit of the technique is the ability to obtain accurate structural parameters or the entire crystal structure from a material/mineral of minute size, otherwise inaccessible by other techniques. When employing SEM-FIB devices as well, the lower limit is about 100 nm to micrometer-sized lamellae (e.g., Mikuš et al., 2023; Majzlan et al., 2024). I, in person, can speak to a true jump in the method's accessibility, when comparing the suite of experimental and computational techniques in statu nascendi during the structure study of uranyl carbonate mineral widenmannite (Plášil et al., 2014), one of the first complex mineral structures determined using PED, and the methods used nowadays (e.g., Plášil et al., 2025a, b). Personally, I expect that the number of new minerals whose structures will be determined by electron diffraction methods will increase steadily.

FUTURE… (REMAINS UNWRITTEN)

As nobody, forty, but maybe even ten years ago, had any idea of the current state and development of computational power and experimental possibilities,

we cannot predict how science, mineralogy, or mineralogical crystallography will develop. It is quite normal to consider the current level of development the highest achievable, but this is simply a matter of our position in time and space.

I wish mineralogical crystallography a long, prosperous life, of course. However, I am realistic and, with a bit of sadness, witness a slight decrease in the interest of decision-makers responsible for education and research management, and, consequently, a corresponding disrespect for this traditional and still valuable solid-state science, at least, in Europe. Nevertheless, what makes every discipline forth is being less formalistic and more provocative. Mineralogical crystallography and structure analysis can be like that. We should focus our efforts on difficult topics, and we should not waste time on solving every structure of a new mineral, just because it is a new mineral (and the structure is, for instance, known, at least for the synthetic counterpart, or apparently related phase). The theoretical background and fundamentals of chemistry and physics describing chemical bonds are well understood and accessible: see, for instance, a great recent paper by Hawthorne (2026). Modern structure analysis offers us extremely powerful methods and tools that a handy scientist can turn into a highway to success (heaven).

REFERENCES

Banihashemi F., Bu G., Thaker A., Williams D., Lin J.Y.S., Nannenga B.L. (2020) Beam-sensitive metal-organic framework structure determination by microcrystal electron diffraction. *Ultramicroscopy*, 216, 113048. https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2020.113048

Brázda P., Klementová M., Krysiak Y., Palatinus L. (2022) Accurate lattice parameters from 3D electron diffraction data. I. Optical distortions. *International Union of Crystallography Journal*, 9, 1–21. https://doi.org/10.1107/S2052252522007904

Burns P.C. (1998) CCD area detector of X-rays applied to the analysis of mineral structures. *The Canadian Mineralogist*, 36, 847–853.

Gemmi M., Lanza A.E. (2019) 3D electron diffraction techniques. *Acta Crystallographica*, B75, 495–504. https://doi.org/10.1107/S2052520619007510

Gemmi M., Mugnaioli E., Gorelik T.E., Kolb U., Palatinus L., Boullay P., Hovmöller S., Abrahams J.P. (2019) 3D electron diffraction: The nanocrystallography revolution. *ACS Central Science*, 5, 1315–1329. https://doi.org/10.1021/acscentsci.9b00394

Giacovazzo C., Monaco H.L., Artioli G., Viterbo D., Milaneso M., Ferraris G., Gilli G., Gilli P., Zanotti G., Catti M. (2011) Fundamentals of crystallography. C. Giacovazzo (ed.), 3rd edition, IUCr/Oxford University Press, 842 p.

Gurung K., Uran E., Motaln K., Brázda P., Radan K., Palatinus L. (2025) A simple cryotransfer method for 3D electron diffraction measurements of highly sensitive samples. *Journal of Applied Crystallography*, 58, 1079–1084. https://doi.org/10.1107/S1600576725002456

Hawthorne F.C. (2026) Crystal chemistry: new rules for the 21st century. *Mineralogical Magazine*. https://doi.org/doi:10.1180/mgm.2026.10215

Kampf A.R., Mills S.J., Nestola F., Ciriotti M.E., Kasatkin A.V. (2013) Saltonseaite, $K_3NaMn^{2+}Cl_6$, the Mn analogue of rinneite from the Salton Sea, California. *American Mineralogist*, 98(1), 231–235. https://doi.org/10.2138/am.2013.4214

Kasatkin A.V., Pekov I., Škoda R., Chukanov N., Nestola F., Agakhanov A., Kuznetsov A., Koshlyakova N., Plášil J., Britvin S. (2023) Fluorpyromorphite, $Pb_5(PO_4)_3F$, a new apatite-group mineral from Sukhovyaz Mountain, Southern Urals, and Tolbachik volcano, Kamchatka. *Journal of Geosciences*, 68, 81–93. https://doi.org/10.3190/jgeosci.368

Majzlan J., Ozdín D., Sejkora J., Steciuk G., Plášil J., Rößler Ch., Matthes Ch. (2024) Zipserite, a new bismuth chalcogenide $Bi_5(S,Se)_4$ from Nagybörzsöny in Hungary with a *R*-3*m*(*00γ*)*00* modulated structure. *Mineralogical Magazine*, 88(4), 482–492. https://doi.org/10.1180/mgm.2024.37

Mikuš T., Vlasáč J., Majzlan J., Sejkora J., Steciuk G., Plášil J., Rößler Ch., Matthes Ch. (2023) Argentotetrahedrite-(Cd), $Ag_6(Cu_4Cd_2)Sb_4S_{13}$, a new member of the tetrahedrite group from Rudno nad Hronom, Slovakia. *Mineralogical Magazine*, 87(2), 262–270. https://doi.org/10.1180/mgm.2022.138

Palatinus L., Petříček V., Correâ C.A. (2015a) Structure refinement using precession electron diffraction tomography and dynamical diffraction: Theory and implementation. *Acta Crystallographica*, A71, 235–244. https://doi.org/10.1107/S2053273315001266

Palatinus L., Corrêa C.A., Steciuk G., Jacob D., Roussel P., Boullay P., Klementová M., Gemmi M., Kopeček J., Domeneghetti M.C., Cámara F., Petříček V. (2015b) Structure refinement using precession electron diffraction tomography and dynamical diffraction: tests on experimental data. *Acta Crystallographica*, B71, 740–751. https://doi.org/10.1107/S2052520615017023

Palatinus L., Gemmi M., Klementová M. (2017) Electron crystallography. https://doi.org/10.1180/EMU-notes.19.4.

Palatinus L., Brázda P., Jelínek M., Hrdá J., Steciuk G., Klementová M. (2019) Specifics of the data processing of precession electron diffraction tomography data and their implementation in the program PETS2.0. *Acta Crystallographica*, B75, 512–522. https://doi.org/10.1107/S2052520619007534

Plášil J., Palatinus L., Rohlíček J., Houdková L., Klementová M., Goliáš V., Škácha P. (2014) Crystal structure

of lead uranyl carbonate mineral widenmannite: Precession electron-diffraction and synchrotron powder-diffraction study. *American Mineralogist*, 99(2–3), 276–282. https://doi.org/10.2138/am.2014.4671

Plášil J., Sejkora J., Dolníček Z., Petříček V., Désor J., Majzlan J., Gross M., Möhn G., Schürmann Ch. (2024) Theuerdankite, Ag_3AsO_4, a new mineral from the Alter Theuerdank Mine, St. Andreasberg, Germany. *Mineralogical Magazine*, 88(5), 557–564. https://doi.org/10.1180/mgm.2024.44

Plášil J., Steciuk G., Sejkora J., Kampf A.R., Uher P., Ondrejka M., Škoda R., Dolníček Z., Philippo S., Guennou M., Meisser N., Rohlíček J., Mees F. (2025) Extending the mineralogy of U^{6+} (I): Crystal structure of lepersonnite-(Gd) and a description of the new mineral lepersonnite-(Nd). *Mineralogical Magazine*, 89(5), 549–565. https://doi.org/10.1180/mgm.2025.29

Plášil J., Steciuk G., Škoda R., Sejkora J., Dolníček Z., Meisser N., Ansermet S., Slotta C. (2025) Extending the mineralogy of U^{6+} (II): Barronite, a new uranyl silicate related to weeksite from Menzenschwand, Germany. *Mineralogical Magazine*, 89(5), 638–649. https://doi.org/10.1180/mgm.2025.10081

Steciuk G., Sejkora J., Čejka J., Plášil J., Hloušek J. (2021) Krupičkaite, $Cu_6[AsO_3(OH)]_6 \cdot 8H_2O$, a new copper arsenate mineral from Jáchymov (Czech Republic). *Journal of Geosciences*, 66, 37–50. https://doi.org/10.3190/jgeosci.318

Information about the author

Jakub Plášil – Doctor Sci., Senior Researcher, Institute of Physics, Czech Academy of Sciences, Prague, Czech Republic; plasil@fzu.cz

Информация об авторе

Плашил Якуб – доктор наук, старший научный сотрудник, Институт физики Чешской Академии наук, г. Прага, Чехия; plasil@fzu.cz

CC BY

https://doi.org/10.35597/2313-545X-2026-12-2-3
УДК 548.73

The role of single-crystal X-ray diffraction in the description of new mineral species

F. Nestola
Department of Geosciences, University of Padova, Via G. Gradenigo 6, Padova, I-35131 Italy; fabrizio.nestola@unipd.it
Received 13.03.2026, revised 01.04.2026, accepted 10.04.2026

Abstract. The discovery and formal approval of a new mineral species require the integration of chemical, crystallographic, and structural information. Among the available analytical techniques, single-crystal X-ray diffraction (hereafter SCXRD) remains the most powerful method for determining the crystal structure of crystalline materials and, in turn, of minerals. In recent decades, advances in instrumentation and analytical methods have greatly expanded the capability of SCXRD, allowing reliable structure determination even from extremely small crystals and this is impacting the number of new mineral species that every year the mineralogical community is able to discover. Here, after an experience of around 20 years with SCXRD focused on new mineral discoveries and with about 80 new minerals collaboration, I will shortly describe how we apply SCXRD technique within the complex scientific procedure of the new mineral discovery and description.

Keywords: single-crystal X-ray diffraction, Commission on New Minerals, Nomenclature and Classification of the International Mineralogical Association, new mineral species, crystal structure, structure refinement, crystallographic data.

Conflict of interest. The author declares that he has no conflicts of interest.

For citation: Nestola F. The role of single-crystal X-ray diffraction in the description of new mineral species. *Mineralogiya*, 2026, 12(2), 31–35. https://doi.org/10.35597/2313-545X-2026-12-2-3

Роль монокристальной рентгеновской дифракции в описании новых минеральных видов

Ф. Нестола
Факультет Наук о Земле, Университет Падуи, ул. Г. Градениго 6, г. Падуя, I-35131 Италия; fabrizio.nestola@unipd.it

Статья поступила в редакцию 13.03.2026 г., после доработки 01.04.2026 г., принята к печати 10.04.2026 г

Аннотация. Открытие и официальное утверждение нового минерального вида требует объединения химической, кристаллографической и структурной информации. Среди доступных аналитических методов монокристальная рентгеновская дифрактометрия остается наиболее мощным методом определения структуры кристаллических материалов, к которым относятся и минералы. В последние десятилетия достижения в области приборов и аналитических методов значительно расширили возможности монокристальной рентгеновской дифрактометрии, позволяя надежно определять структуру даже чрезвычайно мелких кристаллов, что влияет на количество ежегодно открываемых новых минеральных видов. В настоящей статье на основе примерно 20-летнего опыта работы с монокристальной рентгеновской дифрактометрией, в результате чего было утверждено около 80 новых минералов, кратко описано применение метода в рамках сложной процедуры открытия и описания новых минеральных видов.

Ключевые слова: рентгеновская дифракция на монокристаллах, Комиссия по новым минералам, номенклатуре и классификации Международной минералогической ассоциации, новые виды минералов, кристаллическая структура, уточнение структуры, кристаллографические данные.

Конфликт интересов. Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов, связанных с рукописью.

Для цитирования: Нестола Ф. Роль монокристальной рентгеновской дифракции в описании новых минеральных видов. *Минералогия*, 2026, 12(2), 31–35. https://doi.org/10.35597/2313-545X-2026-12-2-3

INTRODUCTION

The importance of crystallographic information in mineral characterization has increased significantly in recent years. The Commission on New Minerals, Nomenclature and Classification (CNMNC) of the International Mineralogical Association applies strict requirements for the approval of new mineral species, and in most cases a solved crystal structure is considered essential (Bosi et al. 2025). Consequently, SCXRD has become a fundamental step in the study and description of potential new minerals. Following, I will report all main steps that are usually followed to apply SCXRD for new mineral discover and description.

Extraction of grains and sample preparation

The first step in the crystallographic investigation of a potential new mineral consists of extracting suitable grains from polished sections or from mineral separates or directly from a massive matrix. It is crucial that these grains are typically identified on the basis of chemical data obtained previously through electron microprobe analysis or other microanalytical techniques. The best approach is to study by SCXRD exactly the same grain that was analysed previously through electron microprobe analysis.

The grain extraction is performed in most of the cases manually under a binocular microscope using fine tools such as tungsten needles and requires a significant experience especially when the grains to be studied are really rare crystals. The aim is to isolate a grain that can be mounted on a glass fiber (Fig. 1) or micromount and subsequently analyzed by SCXRD.

The size of the crystal is not necessarily the most critical factor for successful structure determination. Although larger crystals are easier to manipulate and generally produce stronger diffraction signals, crystal quality and structural order are much more important than size. Well-ordered crystals only a few tens of micrometers in size can result in high-quality diffraction data when analyzed using modern instrumentation. In practice, crystals in the range of 10–50 μm are often sufficient for single-crystal diffraction experiments but in general we try to collect crystals with size between 100 and 200 μm.

Preliminary diffraction screening

Once a grain has been extracted and mounted, a preliminary diffraction screening is performed. This step allows rapid evaluation of the diffraction quality and determination of whether the sample behaves as a single crystal or as a polycrystalline aggregate. This procedure, with modern instrumentation, can take no more than a few minutes.

During the screening, a small number of diffraction frames are collected to examine the reflection pattern. If the reflections are sharp and well separated, the grain can be considered a suitable single crystal (Fig. 2). In contrast, if the diffraction pattern consists of rings or diffuse reflections, the sample is likely to be polycrystalline or poorly crystalline (Fig. 3).

Even if this preliminary step is very quick test, however it is essential because it determines the most appropriate strategy for subsequent data collection, e.g., powder diffraction versus single crystal diffraction data collection.

Powder diffraction and Rietveld refinement

If the extracted grain does not behave as a single crystal but rather as a powder or microcrystalline aggregate, single-crystal structure determination is not possible. However, structural information can still be obtained through X-ray powder diffraction. In such cases, a high-quality powder dataset can be collected and analyzed using the Rietveld refinement method. This approach is particularly effective when the structure type of the mineral is already known or can be inferred from chemically similar compounds or synthetic analogues. Although powder diffraction "generally" provides less detailed structural information than single-crystal diffraction, it can nevertheless confirm structural relationships and refine crystallographic parameters. This method can therefore still contribute significantly to the characterization of a new mineral species when suitable single crystals are unavailable.

Single-crystal data collection

If the screening confirms that the grain is an actually a single crystal with adequate diffraction quality, a complete diffraction dataset is collected. The duration of data collection depends on several factors, including the size and quality of the crystal, the symmetry of the structure, the desired resolution and completeness of the dataset, the type of instrumentation used. In practice, collection times may range from a few hours to a couple of days to more than one week in very rare cases, depending on experimental conditions



Fig. 1. Typical gem-quality single crystal mounted through super glue on a borosilicate glass fiber for single-crystal X-ray diffraction data collection.

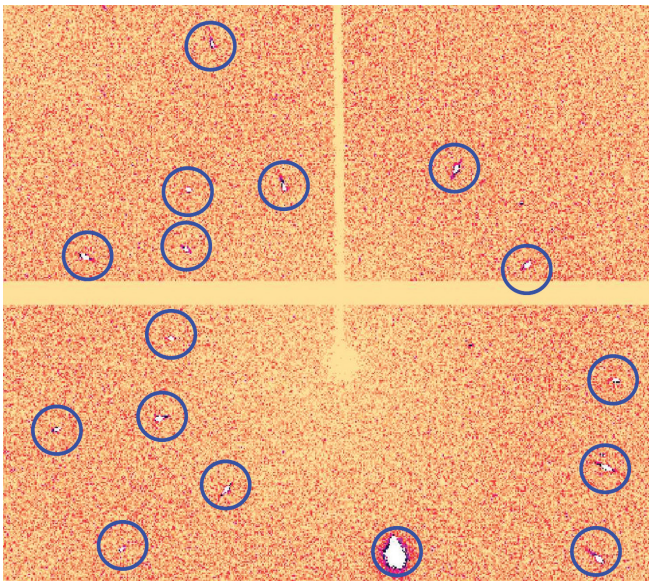


Fig. 2. Typical image collected at a single-crystal diffractometer and showing within the blue circles a series of diffraction spots (in this case the crystal is an olivine) indicating that the sample analysed is a single crystal.

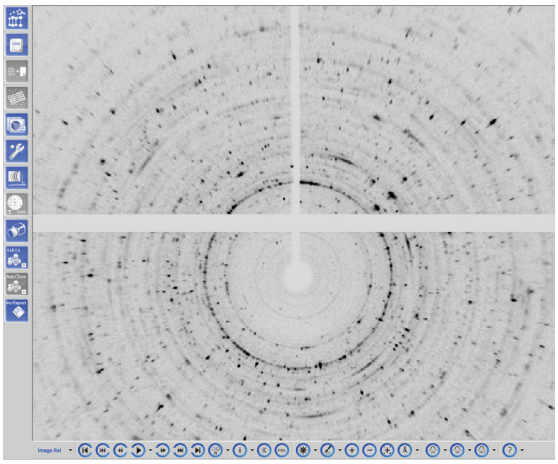


Fig. 3. Typical image collected at a single-crystal diffractometer and showing that the sample analysed is a polycrystalline material and cannot be studied by single-crystal X-ray diffraction.

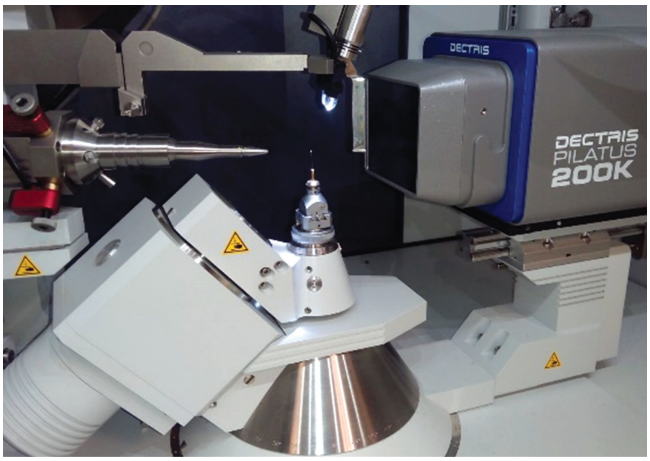


Fig. 4. Rigaku Oxford Diffraction Supernova equipped with a Dectris Pilatus 200K detector at the Department of Geosciences, University of Padova.

and the complexity of the structure. Parameters such as exposure time, detector distance, and rotation strategy are optimized to obtain the best possible dataset. Higher redundancy and completeness generally improve the statistical quality of the data and facilitate a reliable structure refinement.

Advantages of modern instrumentation

The crystallographic investigations described here that I carry out in my laboratory is thanks to a Rigaku Oxford Diffraction SuperNova diffractometer equipped with a Dectris Pilatus 200K detector (Fig. 4). This type of instrument resulted to be one of the best instruments internationally and offers several advantages compared with traditional laboratory diffractometers.

One of the main advantages is the high sensitivity and rapid readout of the hybrid pixel detector, which enables efficient data collection from very small crystals. This capability is particularly important right in mineralogical research, where potential new minerals

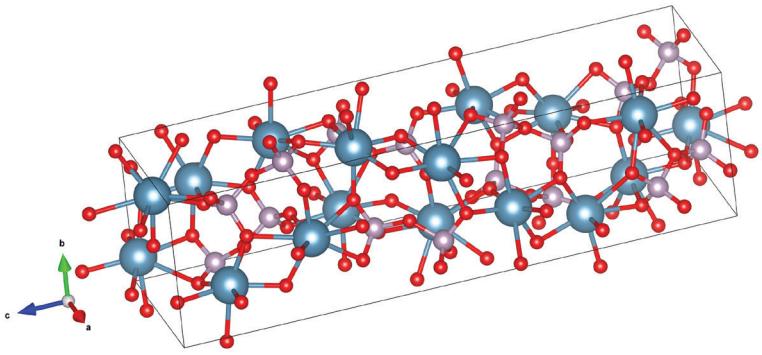


Fig. 5. Typical example of a figure representing the crystal structure of a mineral. In this case, I have reported the crystal structure of the recent discovered mineral grahampearsonite, $Ca_2P_2O_7$ (Wang et al. 2026). The structure is plotted along a perspective view with the three axes reported on the left side. The red spheres are oxygens, whereas the violet spheres are phosphorus and the bluish ones are calcium. The solid lines represent the unit cell of the mineral. The structure was plotted using Vesta software (Momma, Izumi, 2011).

often occur as microscopic grains within complex mineral assemblages. I usually have no problems in measuring crystals of 10-15 μm in size using this instrumentation.

Another significant advantage is the ability to collect diffraction data from crystals enclosed within host minerals, including transparent phases such as diamond (see Angel et al. 2022 for an extensive review). This capability allows the study of mineral inclusions without the need to destroy the host crystal, which is particularly valuable in the investigation of high-pressure mineral assemblages and meteoritic materials. The instrument is also highly versatile, allowing both single-crystal and powder diffraction experiments to be performed. This flexibility is extremely useful when dealing with mineral samples that may exhibit variable crystallinity.

Structure solution and refinement

Once a satisfactory dataset has been obtained, the diffraction data are processed and the crystal structure is solved. Structure solution is typically followed by iterative refinement, during which the structural model is optimized to achieve the best agreement between observed and calculated diffraction intensities. One of the most important indicators of refinement quality is what in crystallography is called R factor, which quantifies the difference between observed and calculated structure factors. For a well-refined and publishable structure, the R factor should be reasonably low (e.g., < 5 % for a typical X-ray diffraction measurement on a good quality crystal), and all refinement parameters should be physically meaningful. Additional indicators, such as displacement parameters, residual electron density, and the goodness-of-fit index, are also evaluated to ensure that the final structural model accurately represents the crystal structure. The quality of the structure refinement however does not depend only on the crystal quality, instrumentation, and data collection procedure. In order to get the best possible data, the crystallographer must face also problems with the site occupancies, which in turn are strongly related to the displacement parameters and possible cation and anion vacancies; Angel and Nestola (2016) wrote a review article dedicated to about 100 years of crystal structure data focusing on important aspects that should be considering when a crystal structure is refined.

Preparation of crystallographic data

After the refinement has been completed, the crystallographic results must be organized and documented for publication and for inclusion in the mineral proposal that must be submitted to the CNMNC. This documentation typically includes structure tables, such as unit-cell parameters, atomic coordinates, equivalent displacement parameters, and selected bond lengths and bond angles.

In addition, a CIF (Crystallographic Information File) is prepared. The CIF is a standardized file format that contains all crystallographic data required to reproduce and validate the structure determination. A checkCIF report is also generated. This automated validation procedure analyzes the CIF file and evaluates the consistency and quality of the crystallographic data, identifying potential problems or unusual features in

the dataset. The CIF file and the checkCIF report must be included within the proposal and submitted to the CNMNC. To be remarked that the final CIF file is also required by all scientific magazine that will accept the publication of the new mineral. During the validation process, the checkCIF report may generate "alerts", which indicate potential issues in the crystallographic dataset or refinement. Alerts are classified according to their severity. The most important ones, known as "A-level alerts", correspond to issues that may significantly affect the reliability of the structure determination. If such alerts occur, they must be carefully examined and properly explained. In mineral descriptions, these alerts are usually addressed either directly in the CIF file or within the mineral proposal submitted to the CNMNC.

In addition to all information reported above, structure figures – such as polyhedral representations or projections of the atomic arrangement – are also prepared to illustrate the main structural characteristics of the mineral (Fig. 5).

Cases where a structure cannot be directly determined

In some cases, it may not be possible to determine a crystal structure directly from an extracted grain. This may occur when crystals are extremely small, poorly crystalline, or affected by structural disorder that prevents reliable diffraction measurements. Nevertheless, a new mineral proposal may still be submitted if it can be demonstrated convincingly that the phase has the same crystal structure as an already known mineral or synthetic compound. Structural equivalence can be established through powder diffraction data, chemical composition, micro-Raman spectroscopy, and comparison with known structural models. This situation is relatively common for minerals occurring as extremely small inclusions in meteorites or in complex mineral assemblages, where suitable single crystals may not be available.

CONCLUSIONS

Single-crystal X-ray diffraction is one of the most powerful tools available for the characterization of new mineral species. The technique provides direct information about atomic arrangement and allows precise determination of structural parameters. Thanks to modern instrumentation and improved analytical methods, it is now possible to solve crystal structures from extremely small crystals, greatly expanding the range of mineral phases that can be studied. As the requirements for mineral approval continue to evolve, the ability to obtain reliable structural data will remain central to the discovery and description of new minerals.

REFERENCES

Angel R.J., Nestola F. (2016) A century of mineral structures: How well do we know them? *American Mineralogist*, 101, 1036–1045. https://doi.org/10.2138/am-2016-5473

Angel R.J., Alvaro M., Nestola F. (2022) Crystallographic methods for non-destructive characterization of mineral inclusions in diamonds. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 88, 257–306. https://doi.org/10.2138/rmg.2022.88.05

Bosi F., Hatert F., Meisser M., Pasero M., Mills S. (2025) IMA-CNMNC guidelines for assessing the natural geological origin of minerals. *European Journal of Mineralogy*, 37, 871–876. https://doi.org/10.5194/ejm-37-871-2025

Wang Y., Nestola F., Day M.C., Jalowitzki T., Novais Rodrigues E., Gervasoni F., Grings Cedeño D., William da Silva S., Fuck R.A., Nava J., Santello S., Pamato M.G., Novella D., Innocenzi F., Curtolo A., La Fortezza M., Qu K. (2026) Grahampearsonite, $Ca_2P_2O_7$, a new mineral found in a super-deep diamond from Juína, Brazil Free. *American Mineralogist*, https://doi.org/10.2138/am-2025-10072

Momma K., Izumi F. (2011) VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of Applied Crystallography*, 44, 1272–1276.

Information about the author

Fabrizio Nestola – Doctor Sci., Full Professor, University of Padova, Padova, Italy; fabrizio.nestola@unipd.it

Информация об авторе

Нестола Фабрицио – доктор наук, профессор, Университет Падуи, г. Падуя, Италия; fabrizio.nestola@unipd.it

https://doi.org/10.35597/2313-545X-2026-12-2-4
УДК 552.321.6

Применение метода дифракции отраженных электронов для решения петрологических задач (на примере ультрамафитов)

Д.Е. Савельев[1], Н.С. Власенко[2]
[1]Институт геологии Уфимского федерального научного центра РАН, ул. К. Маркса 16/2, г. Уфа, 450077 Россия; savl71@mail.ru
[2]Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб. 7/9, г. Санкт-Петербург, 199034 Россия

Статья поступила в редакцию 03.02.2026 г., после доработки 28.05.2026 г., принята к печати 10.06.2026 г

Аннотация. Дифракция обратно-рассеянных электронов (electron back-scattered diffraction, EBSD) – современный прецизионный метод, который используется для изучения микроструктурных особенностей кристаллических материалов. В статье рассмотрены различные аспекты применения метода к природным образцам ультрамафитов, включая подготовку поверхности, получение первичных данных и их постобработку в программах HKL Channel 5 и MTEX. Проведено сравнение с классическим методом микроструктурного изучения прозрачных минералов на универсальном Федоровском столике. Главные достоинства метода EBSD – локальность, высокая скорость получения первичных данных, автоматизация, объективность. Основные сложности заключаются в повышенных требованиях к качеству поверхности образцов и необходимости изучения значительных площадей для получения представительной информации для зерен крупного размера. На примере свежих дунитов из массива Урало-Аляскинского типа продемонстрированы возможности метода, включая анализ предпочтительной кристаллографической ориентировки оливина, определение активных систем скольжения, оценку внутризерновой разориентировки, определение размеров субзерен и рекристаллизованных зерен (необластов). Показано, что современные инструменты получения и обработки данных EBSD дают возможность объективно оценить относительный вклад в формирование горных пород таких факторов, как пластическая деформация и рекристаллизация, и оценить режим пластического течения геоматериалов в литосфере.

Ключевые слова: EBSD, пластическая деформация, рекристаллизация, предпочтительная кристаллографическая ориентировка, порфирокласт, необласт, ультрамафиты, оливин, хромшпинелид.

Финансирование. Работа выполнена в рамках государственного задания по теме FMRS-2025-0014, а также при поддержке Санкт-Петербургского государственного университета, шифр проекта 124032000029-9.

Благодарности. Авторы благодарны рецензенту В.В. Шиловских и редакторам журнала, чьи ценные замечания позволили значительно улучшить текст рукописи. Авторы также признательны И.И. Мусабирову за помощь в проведении EBSD исследований, которые были выполнены на базе ЦКП ИПСМ РАН «Структурные и физико-механические исследования материалов» (г. Уфа, Россия), а также М.С. Ложкину (РЦ «Наноконструирование фотоактивных материалов» Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург, Россия) за травление образцов.

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

Вклад авторов. Д.Е.Савельев, Н.С. Власенко – разработка концепции, проведение исследований, написание рукописи.

Для цитирования: Савельев Д.Е., Власенко Н.С. Применение метода дифракции отраженных электронов для решения петрологических задач (на примере ультрамафитов). *Минералогия*, 2026, 12(2), 36–51. https://doi.org/10.35597/2313-545X-2026-12-2-4

Application of electron backscattered diffraction to solving petrological problems on example of ultramafic rocks

D.E. Saveliev[1], N.S. Vlasenko[2]

[1] *Institute of Geology, Ufa Federal Scientific Center, Russian Academy of Sciences, ul. K. Marksa 16/2, Ufa, 450077 Russia; savl71@mail.ru*

[2] *St.Petersburg State University, Universitetskaya nab. 7/9, St. Petersburg, 199034 Russia*

Received 03.02.2026, revised 28.05.2026, accepted 10.06.2026

Abstract. Electron backscatter diffraction (EBSD) is a modern high-precision method for studying the microstructural features of a wide range of crystalline materials. This paper examines EBSD application for natural ultramafic rocks including surface preparation, analysis, and post-processing in HKL Channel and MTEX software. The EBSD data are compared with those measured using classical microstructural study of transparent minerals on a universal Fedorov stage. The main EBSD advantages include high localization and rapid data acquisition, automation, objectivity, and a wide range of the studied materials. The main challenges are related to strict requirements for sample surface quality and necessary study of large areas to obtain representative information because of the large grain size of rock. Using fresh Uralian-Alaska-type dunites as example, we showed the EBSD possibilities including the analysis of preferred crystallographic orientation of olivine, identification of active slip systems, assessment of intragranular misorientation, and determination of sizes of subgrains and recrystallized grains (neoblasts). It is shown that modern tools for obtaining and processing EBSD data enable an objective assessment of relative contributions of plastic deformation and recrystallization to rock formation and estimation of a plastic flow regime of geomaterials in the lithosphere.

Keywords: EBSD, plastic deformation, recrystallization, lattice preferred orientation, porphyroclast, neoblast, ultramafic rock, olivine, chromite.

Funding. This work was supported by state contracts nos. FMRS-2025-0014 (Institute of Geology, Ufa Federal Scientific Center, Russian Academy of Sciences, Ufa, Russia) and 124032000029-9 (St. Petersburg State University, St. Petersburg, Russia).

Acknowledgements. The authors are grateful to reviewer V.V. Shilovskikh and editors of the journal, whose valuable comments allowed significant improvement of the manuscript. The authors are also grateful to I.I. Musabirov for assistance with EBSD studies at the Center for Collective Use "Structural and Physicomechanical Studies of Materials" of the Institute for Superplasticity Problems of Metals, Russian Academy of Sciences (Ufa, Russia) and to M.S. Lozhkin (Research Center "Nanoengineering of Photoactive Materials" of the St. Petersburg State University, St. Petersburg, Russia) for sample etching.

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

Author contribution. D.E. Saveliev, N.S. Vlasenko – concept development, research, writing the manuscript.

For citation: Saveliev D.E., Vlasenko N.S. Application of electron backscattered diffraction to solving petrological problems on example of ultramafic rocks. *Mineralogiya*, 1 2026, 2(2), 36–51. https://doi.org/10.35597/2313-545X-2026-12-2-4

ВВЕДЕНИЕ

Внутренняя структура минеральных индивидов (зерен), слагаемых ими агрегатов и горных пород является их важнейшей характеристикой наряду с химическим составом. Однако до недавнего времени микроструктуры горных пород количественно могли быть оценены только петрографами высочайшего уровня, что объясняет превалирование работ, посвященных только химическим и минералогическим характеристикам геологических материалов. Традиционно микроструктурные исследования в науках о Земле проводились петрографическими методами и ограничивались использованием измерения оптических характеристик прозрачных анизотропных минералов на универсальном столике Федорова. Чаще всего такие работы выполнялись при исследовании метаморфических комплексов на основе исследований кварца, кальцита, слюд и, в меньшей степени, полевых шпатов и амфиболов. Одним из первых этот метод применил Б. Зандер в начале XX века (Саранчина, Кожевников, 1985; Казаков, 1987).

Начиная с 1960-х годов петроструктурный метод стали использовать петрологи, изучающие ультрамафиты мантийных разрезов офиолитовых комплексов. Именно благодаря петрографическому подходу впервые была доказана высокотемпературная тектонитовая природа лерцолитов и гарцбургитов и показано, что они формировались в ходе пластического течения при подъеме мантийных диапиров в зонах декомпрессии под рифтогенными структурами Земли (Carter, Ave Lallement, 1970;

Carter, 1976; Nicolas et al., 1971; Poirier, 1985; Гончаренко, 1989; Щербаков, 1990; Денисова, 1989, 1990; Чернышов, 2001).

На рубеже XX–XXI веков на смену петроструктурному методу пришел более продуктивный и объективный метод изучения микроструктуры кристаллических материалов – дифракция отраженных (обратно-рассеянных) электронов на базе сканирующей электронной микроскопии (electron back-scattered diffraction, EBSD) (Метод…, 2014; Даниленко и др., 2012; Варюхин и др., 2014; Prior et al., 1999; 2009; Spiess et al., 2001). По сравнению с оптическим методом, EBSD может применяться к непрозрачным и изотропным минералам. Этот метод является полностью инструментальным, т. е. в отличие от петрографического, где первичные данные считывались и записывались оператором по лимбам и дужкам столика Федорова, EBSD сканирование проводится в автоматическом режиме и данные обрабатываются компьютерными алгоритмами, что во многом исключает субъективность измерений. Кроме того, при помощи EBSD можно получить более разнообразную информацию по сравнению с Федоровским методом.

Данные, полученные методом EBSD, разделяются на три класса: 1) карты, 2) текстуры деформации (fabric, или петроструктурные диаграммы в терминологии петроструктурного анализа), 3) функции распределения ориентировок (ФРО – orientation distribution function, ODF), к которым относится графическое или цифровое представление интенсивности проявления текстуры. Все перечисленное можно применить к изучению ультрамафитов.

Основной целью проведенных нами EBSD исследований ультрамафитов являлось определение количественных характеристик микроструктуры пород для выявления роли различных петрогенетических процессов, включая магматизм, пластическое течение, рекристаллизацию и метаморфизм, в становлении массивов. Цель настоящей статьи – обобщить накопленный авторами опыт в применении метода EBSD для расшифровки микроструктурных особенностей образцов ультрамафитов Урала. Несомненно, любой обзор на эту тему не может быть исчерпывающим, но мы надеемся, что наша работа поможет начинающим исследователям сориентироваться в подходах к подготовке препаратов, проведению съемки и обработке первичных данных.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Ниже рассмотрены методические аспекты подготовки образцов, получения первичных данных и их постобработки в различных программных продуктах (HKL Channel 5, Aztec Crystal, MTEX).

Пробоподготовка. Подготовка образцов ультрамафитов для микроструктурных исследований начинается еще при изучении обнажений или керна в полевых условиях. По возможности, следует выбирать образцы, наименее затронутые наложенными (вторичными по отношению к изучаемому) процессами. В случае с ультрамафитами наиболее распространенный наложенный процесс – серпентинизация, которая затушевывает структуры, возникшие при высокотемпературной деформации (пластическом течении) мантийного материала. Второй важный аспект – отбор образцов с максимально выраженными макроскопическими структурными характеристиками, к которым традиционно относятся минеральная уплощенность (foliation, schistosity – *S*), которая часто совпадает с первичной полосчатостью, и линейность (lineation – *L*). Линейность обычно выражена удлинением минеральных зерен и/или агрегатов в плоскости полосчатости/минеральной уплощенности.

В идеальном случае отобранный образец разрезается перпендикулярно плоскости *S*, а направление *L* направлено вдоль его длинной стороны на плоскости среза. В структурной геологии принято сопоставлять направление *L* с осью *X*, перпендикуляр к нему, лежащий в плоскости *S*, является осью *Y*, а нормаль к *S* – осью *Z*. Определенное неудобство в дальнейшем связано с тем, что в системе координат микроскопа оси *Y* и *Z* меняются местами.

Размер и ориентировка препарата должны соответствовать решаемой задаче, однако в большинстве случаев области исследования ограничены площадью порядка 1 мм^2, хотя методы автоматизации и позволяют увеличить это значение. Максимальный размер анализируемой области обычно не превышает 15 × 10 мм в связи с геометрическими ограничениями существующей аппаратуры для EBSD.

Дальнейшая пробоподготовка проводится стандартными для электронной микроскопии методами с дополнительными финальными шагами ультрамикрополировки на коллоидных суспензиях или ионного травления, причем выбор зависит от характеристик образца и часто требует экспериментального подбора. Особые требования к поверхно-

сти обусловлены малой глубиной получения сигнала для EBSD (10–30 нм). Соответственно, механически деформированный слой, полученный при полировке образца, должен быть полностью удален.

При изучении образцов в Ресурсном центре (РЦ) «Геомодель» Санкт-Петербургского государственного университета (СПбГУ, г. Санкт-Петербург, Россия) съемка проводилась на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Hitachi S-3400N с энерго-дисперсионным детектором Oxford Instruments HKL NordlysNano. Травление образцов проводилось на установке для ионного травления Oxford Instruments IonFab-300 направленным потоком ионов аргона высокой плотности (0.5–0.6 мА/см2) в РЦ «Нанофотоника» (СПбГУ).

При изучении препаратов в Институте проблем сверхпластичности металлов (ИПСМ РАН, г. Уфа, Россия) деформированный слой с полированных препаратов удалялся на суспензиях «0.04 μm – Colloidal Silica Suspension, Non-Stick/Rinsable» и «0.02 – Colloidal Silica Suspension, Non-Crystallizing» (Allied High Tech Products Inc.). После образец тщательно промывался в проточной воде и обрабатывался спиртом с обдувкой сжатым воздухом (азотом).

Перед изучением поверхность препаратов может быть покрыта тонким слоем углерода (0.5–1.5 нм). Режим напыления для каждого набора условий, специфичных для применяемого оборудования, следует подбирать опытным путем.

Перед EBSD исследованиями необходимо изучить препарат в режиме BSE/EDS, чтобы иметь представление о его макроструктуре, фазовом и химическом составе. Желательно предварительно разметить участки образца, поскольку съемка а режиме EBSD производится на наклонном препарате, и навигация в этом режиме затруднена.

Основы метода. Метод EBSD основан на локальном анизотропном Брэгговском рассеянии электронов на кристаллической решетке. Отраженные электроны регистрируются плоским двумерным детектором. В случае дифракции на кристаллической решетке фиксируются дифракционные полосы (полосы Кикучи), соответствующие кристаллографическим плоскостям с определенными hkl индексами. Каждая кристаллическая решетка имеет уникальную структуру и набор полос Кикучи. Конфигурация набора полос в каждом случае определяется ориентировкой кристаллической структуры минерала к плоскости образца. Подробно физические основы данного метода описаны в соответствующих руководствах и обзорных работах (Метод…, 2009; Даниленко и др., 2012; Варюхин и др., 2014).

Доля отраженных электронов зависит как от характера исследуемого материала, так и от условий съемки. Так как доля дифрагировавших относительно общего количества отраженных электронов зависит от качества поверхности кристалла и его общей дифракционной способности, первый измеряемый параметр – контраст дифракционных полос (band contrast). Контраст полос нельзя напрямую сравнивать для различных по составу фаз, но он чувствителен к локальному совершенству кристаллической структуры и хорошо оконтуривает деформации, диффузионные каймы, блочность и т. д.

Картина Кикучи выглядит как набор диффузных прямых линий, каждая из которых соответствует определенной плоскости кристаллической решетки. Картины Кикучи несут информацию о симметрии и параметрах элементарной ячейки, но их прямая расшифровка сложна, а для низкосимметричных соединений невозможна при настоящем уровне развития технологий. Поэтому полученные картины обычно индицируются методом сравнения с теоретическими картинами, построенными на основе структурных данных. Суммарное угловое расхождение экспериментальной и теоретической картин (Mean Angle Deviation, MAD) служит мерой качества индицирования, и в общем случае для 12 полос должно быть ниже 1°.

Дальнейший анализ текстур и структур с применением метода EBSD состоит в интерпретации индицированных картин, соответственно, при неверном индицировании все результаты последующей обработки могут оказаться ошибочными. Во избежание этого, при подготовке к EBSD анализу следует как можно более полно определить список фаз-кандидатов, теоретические картины Кикучи для которых будут использоваться в качестве фаз сравнения.

Для визуализации ориентировки зерен существует два основных метода, каждый из которых имеет свои недостатки: 1) цветовая кодировка в углах Эйлера соответствует последовательному вращению кристаллического тела относительно заранее выбранных направлений (системы координат) в трех плоскостях, причем каждое вращение отдельно кодируется в цветовой палитре RGB; 2) кодировка в цветах полюсных фигур предполагает сравнение ориентировки одной из осей системы координат с кристаллографическими осями

кристалла и, соответственно, для полной картины требуется построение трех карт. В случае вынесения всех измеренных ориентаций на сетку Вульфа можно построить полюсные фигуры как наглядное представление текстурных данных.

Важно понимать, что EBSD – метод сравнения, т. е. полученные наборы полос Кикучи программа сравнивает с предварительно выбранными из базы вариантами и предлагает варианты, исходя из количества совпавших полос и MAD. Для надежного определения фазы 10–12 полос должны совпадать с теоретической картиной для фазы сравнения, MAD должен быть < 1. Чем больше полос и меньше MAD, тем выше точность определения. В случае если фазы нет в предустановленной базе программы, ее можно ввести вручную, воспользовавшись блоком Twist пакета HKL Channel.

При использовании метода EBSD первая информация, которую мы получаем – степень раскристаллизованности фазы. Аморфное вещество или вещество со значительно нарушенным поверхностным слоем полос давать не будет. Затем уточняется правильность диагностики фаз в пределах выбранного поля – количество совпадающих полос и MAD. Перед получением карты задаются перечень фаз, шаг и поле картирования. Процедура в зависимости от шага может занимать до 8 ч. После окончания картирования получаются несколько основных карт: карта контраста полос BC (band contrast) в режиме «градации серого цвета», отражающая качество получаемых полос Кикучи для каждой фазы; карта фаз, иллюстрирующая взаимоотношения разных фаз; и карты распределения в углах Эйлера и отдельно по осям *X*, *Y* и *Z*, которые показывают ориентировку кристаллической структуры для каждого отдельного зерна по отношению к плоскости образца. Эти карты лежат в основе построения прямых и обратных полюсных фигур.

Методические аспекты EBSD сканирования. Нами EBSD сканирование проводилось с использованием двух различных программ: блок Flamenco из пакета HKL Channel 5 (ИПСМ РАН) и AzTec (СПбГУ). Геологу важно предварительно выяснить, какие фазы входят в состав образца и одновременно имеются в базе программы на данном микроскопе. Их необходимо выбрать из списка и проконтролировать корректность идентификации. Обычно считается, что для этого достаточно определить 10 точек на зерно. Поскольку геологические образцы отличаются крупным размером зерна (от 10 мкм до первых миллиметров), для получения представительных обзорных карт рекомендуется шаг 10–20 мкм, а для особенно крупнозернистых (в рассматриваемом случае – массивные хромититы, дуниты) – до 30–40 мкм. На участках детализации (структура отдельных зерен) шаг может составлять 1–10 мкм, в наиболее современном оборудовании достигнута локальность определения с шагом 50 нм. Если предметом исследования являются тонкие структурные характеристики, например, внутризеренные деформации, рекомендуется выбирать минимальный шаг сканирования.

Крупнозернистая структура геологических материалов обуславливает еще один важный нюанс. Минимальное увеличение, при котором возможно EBSD сканирование на СЭМ Tescan Mira, составляет ×90, что соответствует участку сканирования 2.5 × 2.5 мм. Для получения представительных данных о микроструктуре ультрамафитов необходимо изучить не менее 100 зерен, а значит исследовать минимум шесть таких участков. Для объединения (сшивания) частных карт можно применить блок MapStitcher из пакета HKL Channel 5. Нужно иметь в виду, что карты с различным шагом сканирования объединить невозможно. Кроме того, при больших отклонениях от нормали к поверхности образца могут проявляться геометрические аберрации, которые требуют дополнительной корректировки.

Методика обработки данных. Обработка данных делится на первичную и постобработку. К первичной можно отнести очистку изображения от случайных точек (wild spikes), удаление шума, сшивание нескольких участков. Первичная обработка проводится в программах AzTec Crystal и HKL Channel 5 и является частью стандартной процедуры подготовки данных для пользователя, обычно проводится на месте проведения анализа.

Дальнейшая обработка предполагает построение карт, текстурных диаграмм и функций определения ориентировок. В пакете HKL Channel 5 для этого используются блоки Tango + MapSticher, Mambo и Salsa, соответственно. Альтернативным инструментом для обработки данных EBSD является программа MTEX, работающая в среде MatLab* (Bachmann et al., 2010a). Далее мы будем ссылаться на оба ресурса.

Процедура обработки в нашем случае включает следующее. После сканирования участка (блок Tango в пакете HKL Channel 5) производится фильтрация шума (Noise reduction). На первом этапе применяется инструмент удаления заведомо отклоняющихся решений Wild Spikes, а затем экс-

траполяция нулевых решений с использованием соседних ненулевых решений (обычно 6–8). Оставшиеся «шумы» можно осторожно убрать вручную, присваивая им «нулевые решения», в качестве завершающего шага можно опять экстраполировать решения. Следует помнить, что злоупотребление искусственной экстраполяцией данных приводит к ухудшению общего результата. Для многих материалов характерно возникновение систематической ошибки индексации, в частности, в оливине и хромите. Для оливина это связано с наличием псевдогексагональной симметрии и выражается в появлении ложных двойниковых границ с осью [100] и углом 60°. Обычно это выглядит как хаотическая пикселизация границ внутри зерен. Исправить ошибочную индексацию позволяет применение следующей последовательности действий: 1) автоматический поиск и определение зерен, введение правила игнорирования disregarded для оси разориентировки угла фазы ромбической сингонии; 2) в блоке Project Manager удаляется систематическая ошибка индексирования (Remove Systematic Misindexing, вкладка “Edit”), после чего на карте исчезнут все или большая часть пикселизированных границ.

После очистки всех данных, они могут быть сшиты в блоке MapSticher, а результат сохраняется под новым именем. Рекомендуется открыть его снова в программе Tango и провести окончательную корректировку изображений, чтобы удалить артефакты сшивки.

Основное преимущество программного пакета HKL Channel 5 – это удобный графический интерфейс. В частности, удаление шума и экстраполяция (заполнение) пустых ячеек («нулевых решений») здесь проводится постепенно и после каждого шага можно оценить результат. В программе MTEX эти процедуры выполняются из командной строки (например, (Hielscher et al., 2019)), и пользователь имеет дело уже с готовым результатом. В каждом варианте есть свои плюсы и минусы. Наилучший результат получается при оптимальном комплексировании двух указанных программ.

Текстурные диаграммы. Наиболее часто в литературе используются круговые диаграммы, или прямые полюсные фигуры (ППФ – pole figures, PF). Полюсная фигура – это совокупность стереографических проекций определенной кристаллографической плоскости [hkl] для всех зерен выбранного участка. В плоскости обычно представляют проекцию одной полусферы. Часто для большей наглядности полюсные фигуры представляют в виде карты плотности значений. Эти диаграммы дают представление о предпочтительной ориентировке той или иной фазы.

Обычно система координат образца задается относительно плоскости S и направления L, и в этом случае диаграммы плотности ППФ отражают предпочтительную ориентировку кристаллической решетки минералов относительно этих заранее заданных направлений. Для описания текстурных закономерностей в литературе употребляются термины «предпочтительная кристаллографическая ориентировка»: crystallographic preferred orientation (CPO) или lattice preferred orientation (LPO). Диаграммы плотности ППФ часто используются для определения действующих систем скольжения, например, в оливине. Поскольку поведение оливина при пластической деформации хорошо изучено экспериментально (Jung, 2017), то полученные данные обычно сравнивают с типовыми CPO и делают вывод о характере деформации, а также PT условиях.

Обратные полюсные фигуры (ОПФ) и карты в цветовой кодировке ОПФ. В отличие от ППФ, ОПФ строятся в координатной системе кристалла, и для этого используется такой фундаментальный сектор, где любая иная точка соответствует единственной точке внутри этого сектора при применении операций симметрии точечной группы кристалла. Полное представление об ориентировке кристалла задается тремя ортогональными ОПФ (для каждой из кристаллографических осей), но часто для наглядности достаточно единственной ОПФ для оси Z (ось Y в координатной системе структурной геологии). Цветовая схема ОПФ задается при помощи градиентного закрашивания фундаментального сектора и соответствует проекции заданной оси на образец.

Оба представления ориентировки зерен входят в функционал программных пакетов HKL Channel 5, AzTec и MTEX.

Оценка интенсивности предпочтительной кристаллографической ориентировки. В петрологии ультрамафитов и метаморфических пород принято оценивать интенсивность текстуры, или же меру отличия полученных картин предпочтительной кристаллографической ориентировки минералов от теоретически случайной, которая имеет определенной вид для каждой сингонии. Оценку интенсивности развития текстуры (fabric strength), о которой принято сообщать в геологических публикациях, можно провести двумя способами.

Первый вариант подразумевает расчет индекса *J* (Bunge, 1982; Skemer et al., 2005), который принимает значения от 0 для случайной текстуры до бесконечности, которая характеризует монокристаллическое состояние. Для его расчета можно использовать программу Salsa, где производится расчет ФРО/ODF. Используется следующий путь: Edit/ New ODF, затем выбирается приближение Гаусса с разрешением 16 × 16 × 16 и полушириной 5°.

Другой вариант заключается в расчете индекса *M* (Skemer et al., 2005), который принимает значения от 0 (случайная ориентировка) до 1 (монокристалл). Для этого сначала необходимо построить гистограмму распределения некоррелированных, т. е. случайно выбранных точек из любых зерен исследованного участка. При этом «коррелированными» считаются точки из контактирующих между собой зерен. Данная диаграмма строится из вкладки Edit/ Misorientation histogramm блока Project Manager (Salsa). В появившемся окне следует поставить галочку в окне Uncorrelated и Theoretical curve. Расчет производится по формулам (Skemer et al., 2005; Jung et al., 2006), практическое выполнение которой легко воспроизводится в таблице Excel.

ПРИМЕР РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ

Ниже на нескольких примерах будут продемонстрированы результаты EBSD изучения ультрамафитов Уральского подвижного пояса. Петрологические аспекты рассмотрим на примере образца свежего дунита, отобранного из карьера по добыче огнеупорного сырья на Кытлымском массиве Платиноносного пояса Урала (обр. KN-2020).

На рис. 1 показаны примеры карт, сшитых в программе MapSticher. Первая карта, возникающая в процессе исследований – карта контраста полос Кикучи, или карта качества дифракции (рис. 1а). Затем приведена схема сшивки отдельных участков (рис. 1б), карта фазового состава демонстрирует пространственное взаимоотношение фаз (рис. 1в) и две ориентационные карты – в цветовой кодировке углов Эйлера (рис. 1г) и цветовой кодировке ОПФ (рис. 1д), в нижнем правом углу даны цветовые ключи к ним (рис. 1е, ж). Анализируя приведенные изображения, можно заметить, что несмотря на значительную обработку первичных данных, карты имеют довольно «зашумленную» структуру зерен и субзерен. Помимо этого, на картах выделяются артефакты сшивания, особенно отчетливо они видны в нижней левой части изображения.

Рисунки 2а–д иллюстрируют автономное применение алгоритмов программы MTEX к тем же первичным данным, сшитым в программе MapSticher без предварительной обработки инструментами программы Tango. Прямая обработка алгоритмами MTEX дает хороший результат без необходимости применять трудоемкую очистку данных (Noise Reduction + Extrapolation) в программе Tango. Ощутимым минусом является отсутствие простого механизма исправления систематических ошибок индексации, связанной с псевдосимметрией: на рис. 2г хорошо видны несколько зерен с интенсивно развитыми внутренними границами, которые вероятно являются ошибочно индексированными двойниками, на изображениях карт в программе Tango они обычно выглядят как пикселизированные изображения.

Основываясь на отмеченных выше особенностях рассмотренных программных продуктов, мы рекомендуем первоначально проводить обработку первичных данных инструментами программы Tango, а конечные результаты получать с использованием алгоритмов MTEX. Две подобные карты с указанием различных типов границ оливина (рис. 2д, е) демонстрируют результат следующего этапа работы в программе MTEX без предварительного исправления «псевдосимметрии» (рис. 2д) и с внесенными исправлениями (рис. 2е).

Дальнейшая обработка данных заключается в оценке сложных структурных эффектов. На карте (рис. 2 д, е) черным цветом показаны большеугловые границы (БУГ), разделяющие домены с величиной разориентировки более 15°, которые и являются собственно границами зерен, а синим цветом – малоугловые границы (МУГ) с величиной разориентировки менее 15°, или субзеренные границы. Такая карта обычно строится для одной фазы, для которой задаются граничные величины угла разориентировки, причем для МУГ однозначно определена дислокационная природа. Прямолинейные МУГ часто представляют собой полосы пластического излома в порфирокластах, значение которых очень велико при анализе активных систем скольжения данного минерала (Добржинецкая, 1989; Щербаков, 1990.). В нашем примере хорошо видны крупные удлиненные под малым углом к горизонтальному направлению порфирокласты с обильными МУГ.

В программе MTEX можно оценить относительную разориентировку внутри зерен в градусах, которая дает представление о доле рекристаллизо-

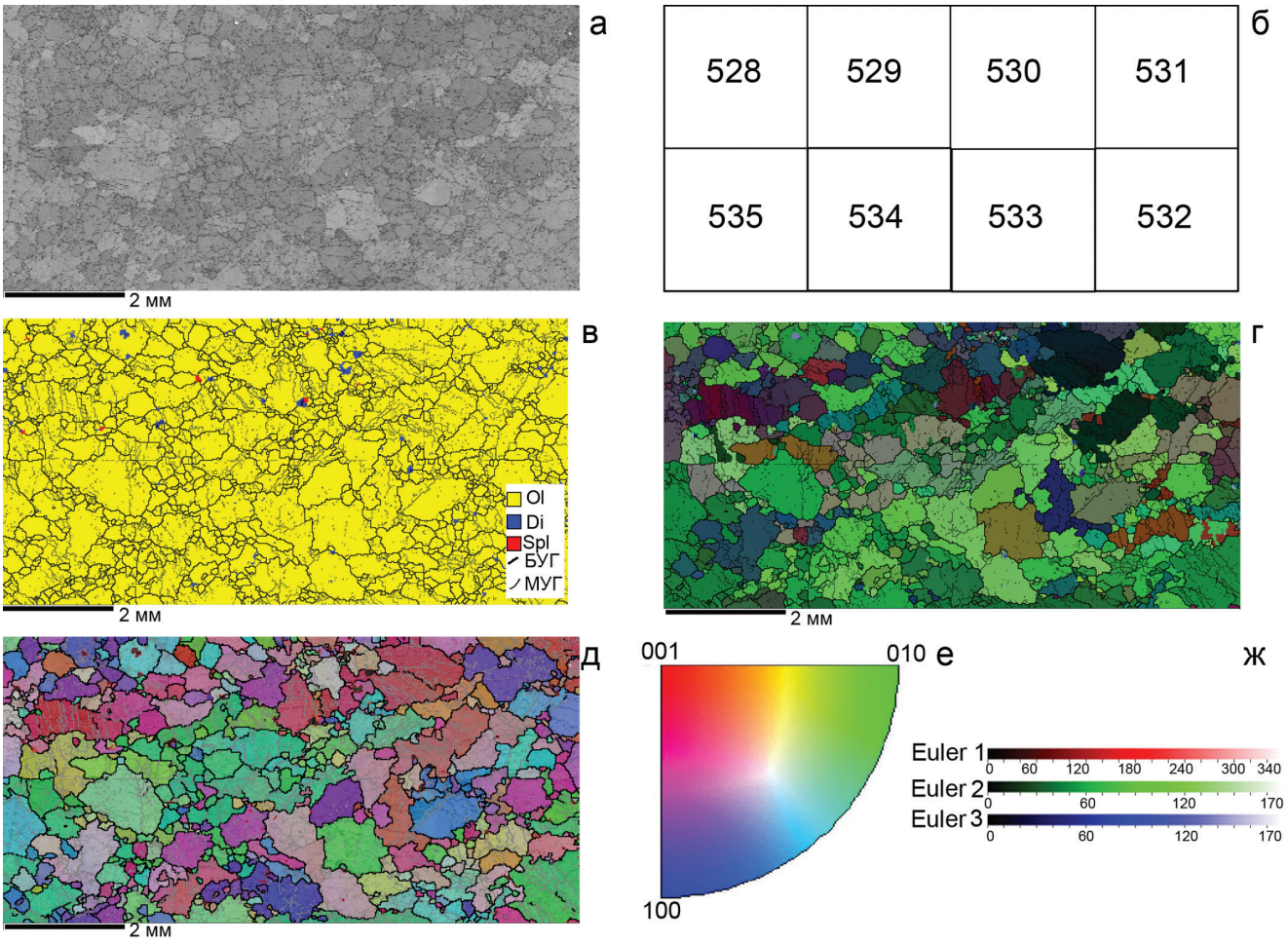


Рис. 1. EBSD карты образца KN-2020, полученные в программе Tango и сшитые инструментом MapSticher: а – карта контраста полос Кикучи (BC = band contrast); б – схема сшивания участков; в – карта фазового состава (Ol – оливин, Di – диопсид, Spl – хромшпинелид, БУГ – границы зерен, МУГ – границы субзерен); г, д – ориентационные карты в цветовой кодировке: г – углов Эйлера, д – обратных полюсных фигур (ОПФ□Z здесь и далее); е, ж – легенды для карт в ОПФ и углах Эйлера, соответственно.

Fig. 1. EBSD maps of sample KN-2020 produced in the Tango program and stitched using the MapSticher tool: a – Kikuchi band contrast map (BC = band contrast); б – stitching scheme of the sections; в – phase composition map (Ol – olivine, Di – diopside, Spl – chromian spinel, БУГ – grain boundaries, МУГ – subgrain boundaries); г, д – orientation maps: г – in Euler angle color coding; д – in inverse pole figure (IPF□Z) color coding; е, ж – legend for the IPF and Euler angle maps, respectively.

ванных зерен (необластов), которые образовались путем динамической рекристаллизации в наиболее искаженных участках структуры. Для этой цели в программе MTEX предусмотрены алгоритмы KAM (kernel average misorientation – средняя разориентация ядра) (рис. 2е), GROD (grain reference orientation deviation – разориентация между отдельной точкой внутри зерна и средней ориентировкой для данного зерна) и GOS (grain orientation spread – внутризеренный разброс ориентировок) (рис. 2ж). Алгоритм KAM показывает разориентацию между соседними пикселями, при условии, что она не превышает заданного порогового значения (в данном случае 5°). Ядро представляет собой набор точек заданного размера, окружающих интересующую точку сканирования. Если пластическая деформация возникает в результате скольжения дислокаций и вращения кристаллической решетки, этот подход позволяет количественно оценить локальные градиенты пластической деформации (Bachman et al., 2010б). Алгоритм GOS это среднее отклонение ориентации между каждой точкой в зерне и рассчитанной средней ориентацией зерна. Его результатом будет категоризация и окрашивание зерен соответственно

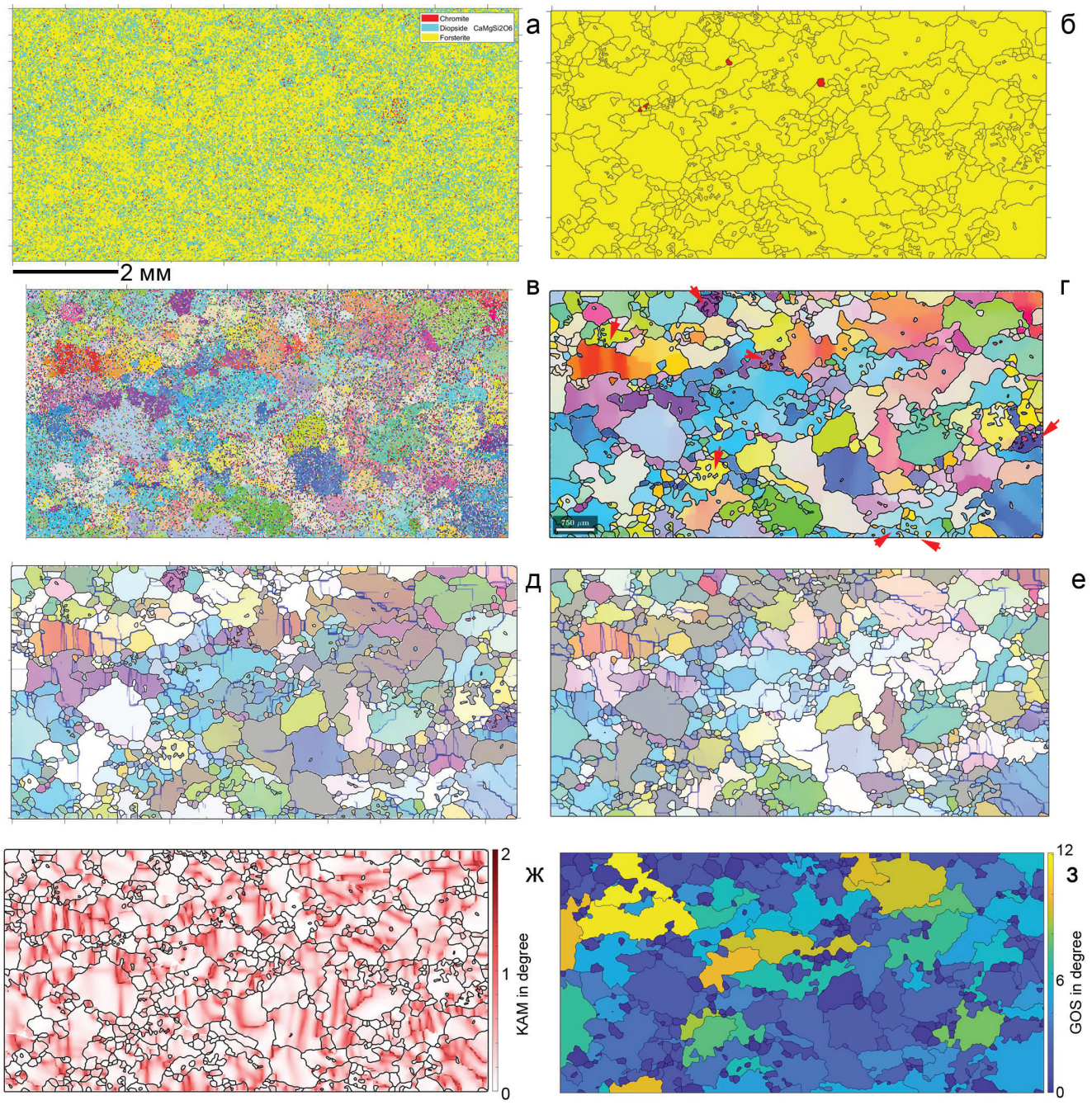


Рис. 2. Различные карты, полученные в программе MTEX: а – карта фазового состава без удаления шума; б – то же после удаления шума и заполнения зерен алгоритмами MTEX; в – карта в цветовой кодировке ОПФ без удаления шума; г – то же после удаления шума и заполнения зерен алгоритмами MTEX (стрелками показаны зерна оливина с пикселизированными внутренними границами, обусловленными наличием ошибок в индексации – псевдосимметрии с осью [100] и углом 60° (Systematic Misindexing)); д – карта в цветах ОПФ с выделенными синим цветом малоугловыми границами в оливине; е – аналогичная карта с предварительным удалением шума (Noise Reduction) и псевдосимметрии инструментами Tango (HKL Channel 5); ж – карта в цветовой градации KAM (наиболее насыщенные цвета указывают области повышенной плотности дислокаций); з – карта в цветовой градации GOS.

Fig. 2. Various maps produced in the MTEX program: a – phase composition map without noise reduction; б – the same after noise reduction and grain filling using MTEX algorithms; в – map in IPF color coding without noise reduction; г – the same after noise reduction and grain filling using MTEX algorithms (arrows indicate olivine grains with pixelated internal boundaries caused by indexing errors – pseudosymmetry with the [100] axis and an angle of 60° (Systematic Misindexing)); д – map in IPF colors with low-angle boundaries in olivine highlighted in blue; е – similar map with noise and pseudosymmetry reduction in the Tango tools (HKL Channel 5); ж – map in KAM color gradation (the most saturated colors indicate areas of higher dislocation density); з – map in GOS color gradation.

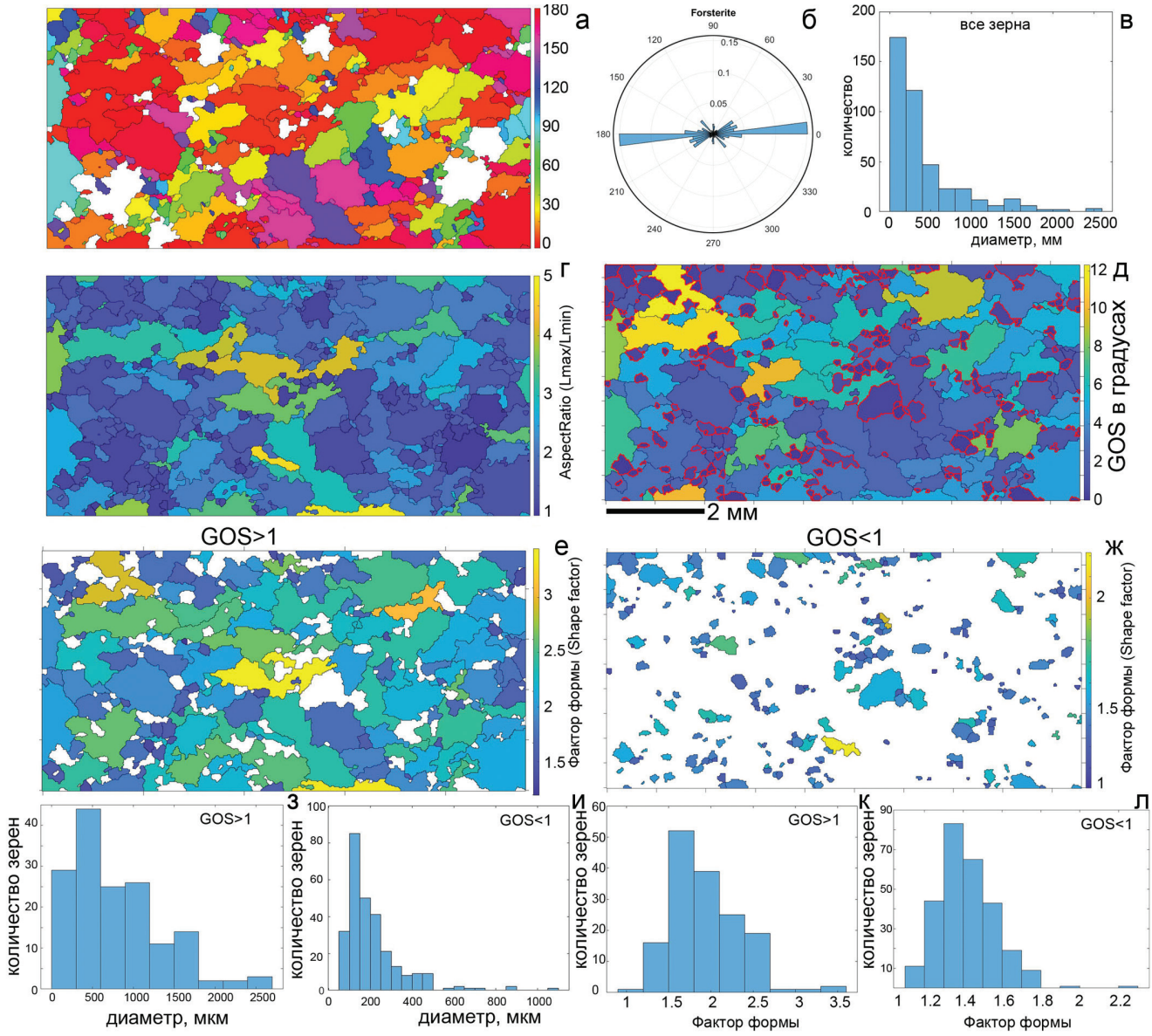


Рис. 3. Некоторые морфометрические характеристики зерен оливина из образца дунита KN-2020: а – карта в цветовой кодировке ориентации длинных осей зерен оливина относительно оси X (0–180°); б – роза-диаграмма, демонстрирующая преимущественную ориентировку по форме зерен оливина (SPO = shape preferred orientation); в – гистограмма распределения зерен по диаметру для всей выборки зерен; г – карта в цветовой градации величины отношения длинных и коротких осей зерен (AspectRatio); д – карта в цветовой градации GOS с выделенным подмножеством однородных зерен (GOS < 1°); е, ж – карты в цветовой градации величины фактора формы зерен для неоднородных (GOS >1°) и однородных (GOS < 1°) зерен, соответственно; з–л – гистограммы распределения зерен по диаметру (ferret-diameter) (з, и) и величине фактора формы (к, л) для неоднородных и однородных зерен, соответственно.

Fig. 3. Some morphometric characteristics of olivine grains from the dunite sample KN-2020: a – color-coded map of the orientation of long axes of olivine grains relatively to X axis (0–180°); б – rose diagram demonstrating the preferred orientation by shape of olivine grains (SPO = shape preferred orientation); в – histogram of grain diameter distribution for the entire grain sampling; г – color-coded map of the ratio of long and short grain axes (AspectRatio); д – color-coded map of the GOS with highlighted subset of homogeneous grains (GOS < 1°); е, ж – color-coded maps of the Form Factor value for inhomogeneous (GOS > 1°) and homogeneous (GOS < 1°) grains, respectively; з–л – histograms of grain distribution by ferret-diameter (з, и) and the value of the Form Factor (к, л) for heterogeneous and homogeneous grains, respectively.

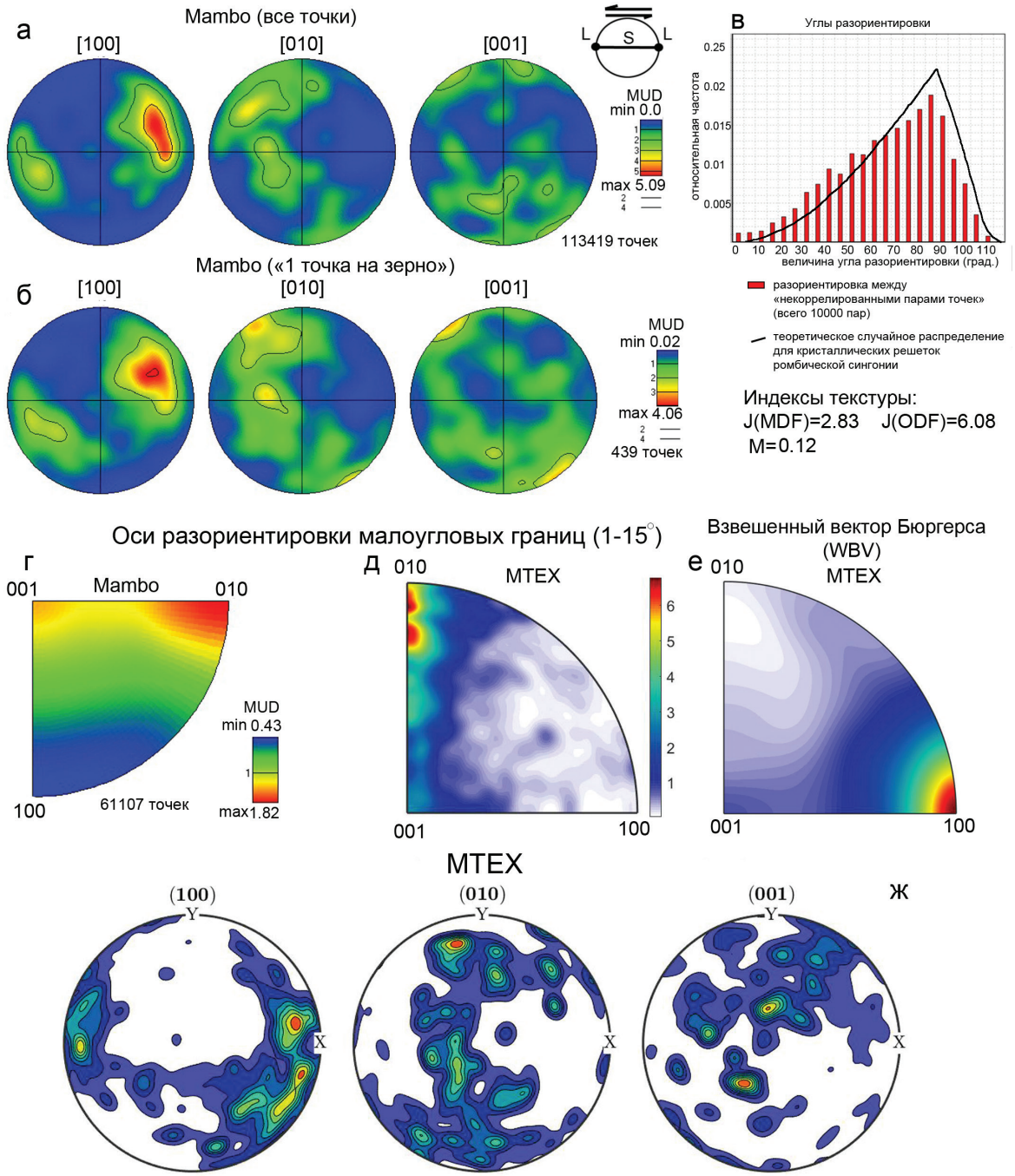


Рис. 4. Текстурные характеристики образца дунита KN-2020: а, б – прямые полюсные фигуры для оливина, полученные в программе Mambo (равноплощадная проекция на верхнюю полусферу, полуширина 20°): а – обработаны все точки; б – режим «1 точка на зерно»; в – гистограмма распределения углов разориентировки для пар некоррелированных (случайно выбранных) точек, ниже приведены рассчитанные в программах Salsa индексы J по параметрам ODF и MDF, а также индекс M по формуле из работы (Skemer et al., 2005); г, д – диаграммы плотности для распределения осей разориентировки малоугловых границ (г – Mambo; д – MTEX); е – диаграммы плотности для распределения направления взвешенного вектора Бюргерса (WBV) для дислокаций в оливине, рассчитанные по алгоритму MTEX; ж – прямые полюсные фигуры для оливина, полученные в программе MTEX (равноплощадная проекция на нижнюю полусферу)

Fig. 4. Textural characteristics of the dunite sample KN-2020: a, б – direct pole figures for olivine produced in the Mambo program (equal-area projection on the upper hemisphere, half-width 20°): a – all points processed; б – "1 point per grain" mode; в – histogram of the distribution of misorientation angles for pairs of uncorrelated (randomly selected) points, below are the J indices calculated in the Salsa programs for the ODF and MDF parameters, as well as the M index using the formula from (Skemer et al., 2005); г, д – density diagrams for the distribution of misorientation axes of low-angle boundaries

(г – Mambo; д – MTEX); е – density diagrams for the distribution of the weighted Burgers vector (WBV) direction for dislocations in olivine calculated in the MTEX algorithm; ж – straight pole figures for olivine produced in the MTEX program (equal-area projection on the lower hemisphere).

степени их деформации (Bachman et al., 2010б). На рис. 2ж наиболее густо окрашенные зерна в синие тона обладают наименьшей внутренней разориентировкой и представляют собой рекристаллизованные зерна.

Другой подход к оценке ориентировки зерен по форме (shape preferred orientation, SPO) основан на оценке соотношения пропорций зерна. Для образца дунита KN-2020 определена интенсивная предпочтительная ориентировка зерен по форме и их преимущественное удлинение вдоль оси *X* образца (рис. 3а, б). Предварительная оценка гранулометрического состава показала, что преобладают мелкие зерна размером в срезе менее 0.5 мм (рис. 3в). Обычно для измерения зерен используются такие параметры, как ferret diameter либо эквивалентный диаметр круга, что зависит от конкретной программы. Далее для краткости мы будем использовать термин «диаметр».

Используя алгоритм GOS, все зерна разделены на зерна с однородной внутренней структурой (GOS < 1) и неоднородным строением (GOS > 1) и оценены раздельно. Результат выделения зерен с GOS < 1 показан на рис. 3д. Отдельно выделены подмножества зерен с GOS > 1 и GOS < 1, и для каждого из них построены карты фактора формы, который показывает относительное отклонение формы зерна от окружности (рис. 3е, ж). Также отдельно для обоих подмножеств измерены диаметр зерен и отношение длинных и коротких сторон. Некоторые результаты продемонстрированы на рис. 3з–л, а подробный анализ проведен в Обсуждении.

Одним из важнейших вопросов, которые решает метод EBSD, является режим деформации (пластического течения) материалов, выведенный из их структуры. В этом смысле, одним из главных результатов является определение текстур деформации (ППФ), а из них – активных систем скольжения. Для определения ППФ в пакете HKL Channel 5 служит блок Mambo, а в программе MTEX предусмотрены соответствующие алгоритмы. На рис. 4а, б, ж приведены результаты построения ППФ оливина изученного образца дунита различными методами. Здесь также приведены гистограмма распределения углов разориентировки в 10 000 парах случайных (некоррелированных) точек и рассчитанные индексы интенсивности текстуры, диаграммы плотности для распределений осей поворота (разориентировки) малоугловых границ, направлений взвешенного вектора Бюргерса дислокаций в оливине.

Оси разориентировки (misorientation axes) – важная характеристика МУГ, т. е. границ субзерен (ГСЗ – subgrain boundary, SGB). Плотность осей разориентировки субграниц может быть построена как в координатах образца, так и в координатах кристалла. В первом случае диаграмма плотности строится на основе стереографической проекции, во втором – в фундаментальном секторе (рис. 4г, д). Основное приложение диаграммы – определить одно из направлений в триаде «направление скольжения – плоскость скольжения – ось разориентировки», и тем самым методом исключения определить нормаль к плоскости скольжения. Направление скольжения обычно определяется по максимуму, совпадающему с удлинением зерен, или же с предпочтительной ориентировкой по форме (SPO). В частности, для оливина существует два возможных направления скольжения – [100] и [001]. В случае образца KN-2020 оно совпадает с осью [100] минерала.

Направление скольжения может быть также определено независимо от SPO и более точно с использованием алгоритма вычисления взвешенного вектора Бюргерса (WBV), как это описано в работах (Wheeler et al., 2009, 2024) и реализовано в программе MTEX. Применение данного алгоритма к МУГ образца KN-2020 показало, что интенсивный максимум соответствует направлению [100] оливина (рис. 4е). В целом, это согласуется с предпочтительной ориентировкой зерен по форме (SPO) и расположением макроскопических структурных элементов, в частности, линейностью зерен оливина и агрегатной линейностью хромшпинелидов.

ПЕТРОЛОГИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ДАННЫХ

Полученные в ходе EBSD сканирования и постобработки данных результаты позволяют извлечь важную информацию о поведении геологи-

ческих материалов в условиях высоких температур и давлений в области субсолидуса. В частности, образец KN-2020 дунита урало-аляскинского типа сложен зернами оливина, претерпевшими интенсивную пластическую деформацию и частичную динамическую рекристаллизацию в условиях высоких температур и давлений. Не отрицая первично кумулятивной природы оливина (Иванов, 1997; Шмелев, Филиппова, 2010; Степанов, 2018), полученные данные показывают, что первично магматические характеристики породы были полностью переработаны наложенными высокотемпературными тектоническими процессами, что соответствует предположениям, высказанным в работах (Ефимов, 2010).

Данные EBSD демонстрируют интенсивную предпочтительную кристаллографическую ориентировку оливина, как это следует из значений текстурных индексов (для изученного образца J = 2.83–6.08, M = 1.12) и резких максимумов на круговых полюсных диаграммах. Зеренная структура породы имеет отчетливо бимодальный состав, образованный двумя классами зерен: 1) крупными и преимущественно удлиненными порфирокластами и 2) мелкими и преимущественно изометричными необластами (рекристаллизованными зернами). Два класса зерен имеют контрастные основные характеристики. Для порфирокластов характерны размеры 0.8–3.0 мм, высокие значения отношения длинных осей к коротким (Aspect Ratio = 2–5), высокие значения фактора формы (1.5–3.0) и значительные величины внутренней разориентировки (GOS > 1). Необласты характеризуются мелкими размерами (0.1–1.0 мм), малым значением Aspect Ratio (1–2), фактор формы также близок к 1, минимальны значения GOS (< 1).

Обильные прямолинейные МУГ в порфирокластах указывают на их принадлежность к полосам пластического излома, сформированным геометрически необходимыми дислокациями. Анализ распределения осей разориентировок МУГ и взвешенного вектора Бюргерса дислокаций позволяет определить, что ведущую роль при формировании пород играло пластическое течение в режиме дислокационной ползучести, когда активной системой скольжения являлась {0kl} [100]. Средние размеры рекристаллизованных зерен (около 150 мкм) позволяют провести оценки стресса в диапазоне 30–50 МПа, используя известные соотношения экспериментальных пьезометров (Karato et al., 1980; Van Der Wal et al., 1993).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования позволяют сформулировать следующие основные выводы. Микроструктурные методы исследования дают дополнительную информацию о механизмах образования ультрамафитов, включая как офиолитовые комплексы, так и дунитовые тела массивов Урало-Аляскинского типа, поскольку геохимические методы не позволяют охарактеризовать динамические факторы, которые могли играть определяющую роль не только в формировании структуры, но и в перераспределении минеральных фаз (а значит – и химических элементов) в недрах. Показано, что метод дифракции обратно-рассеянных электронов не ограничен прозрачными и анизотропными минералами, является количественным, дает повышенную точность и локальность; анализ может проводиться на сохраненных данных и, в случае необходимости, повторяться с новыми параметрами. Современные инструменты получения и обработки данных дают возможность объективно оценить относительный вклад в формирование горных пород таких факторов, как динамическая рекристаллизация и пластическая деформация, включая определение активных систем скольжения.

ЛИТЕРАТУРА

Варюхин В.Н., Пашинская Е.Г., Завдовеев А.В., Бурховецкий В.В. (2014) Возможности метода дифракции обратно-рассеянных электронов для анализа структуры деформированных материалов. Киев, Наукова думка, 106 с. https://doi.org/10.13140/2.1.5016.6720

Гончаренко А.И. (1989) Деформация и петроструктурная эволюция альпинотипных гипербазитов. Томск, Изд-во Томского ун-та, 404 с.

Даниленко В.Н., Миронов С.Ю., Беляков А.Н., Жиляев А.П. (2012) Применение EBSD анализа в физическом материаловедении (обзор). *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*, 78(2), 28–46.

Денисова Е.А. (1989) Складчатая структура ультраосновных тектонитов массивов Южного Урала. *Геотектоника*, 4, 52–62.

Денисова Е.А. (1990) Строение и деформационные структуры офиолитовых массивов с лерцолитовым типом разреза. *Геотектоника*, 2, 14–27.

Добржинецкая Л.Ф. (1989) Деформации магматических пород в условиях глубинного тектогенеза. М., Наука, 288 с.

Ефимов А.А. (2010) Итоги столетнего изучения Платиноносного пояса Урала. *Литосфера*, 5, 134–153.

Иванов О.К. (1997) Концентрически-зональные пироксенит-дунитовые массивы Урала. Екатеринбург, Изд-во Уральского университета, 488 с.

Казаков А.Н. (1987) Динамический анализ микроструктурных ориентировок минералов. Л., Наука, 272 с.

Метод дифракции отраженных электронов в материаловедении /под. ред. А. Шварца, М. Кумара, Б. Адамса, Д. Филда (перевод с англ.). (2014) М., Техносфера, 544 с.

Пушкарев Е.В., Аникина Е.В., Гарути Дж., Заккарини Ф. (2007) Хром-платиновое оруденение нижнетагильского типа на Урале: Структурно-вещественная характеристика и проблема генезиса. *Литосфера*, 3. 28–65.

Саранчина Г.М., Кожевников В.Н. (1985) Федоровский метод (определение минералов, микроструктурный анализ). Л., Недра, 208 с.

Степанов С.Ю. (2018) Структурно-вещественные закономерности проявления хромит-платинового оруденения в клинопироксенит-дунитовых массивах Среднего Урала. Дис. на соиск. степ. канд. геол.-мин. наук. Санкт-Петербург. 174 с.

Чернышов А.И. (2001) Ультрамафиты (пластическое течение, структурная и петроструктурная неоднородность). Томск, Чародей, 215 с.

Шмелев В.Р., Филиппова С.Д. (2010) Структура и механизм формирования Нижнетагильского дунит-клинопироксенитового массива (Средний Урал). Геотектоника, 4, 65–86.

Щербаков С.А. (1990) Пластические деформации ультрабазитов офиолитовой ассоциации Урала. М., Наука, 120 с.

Bachmann F., Hielscher R., Schaeben H. (2010a) Texture analysis with MTEX- Free and open source software toolbox. *Solid State Phenomena*, 160, 63–68. doi:10.4028/www.scientific.net/SSP.160.63

Bachmann F., Hielscher R., Jupp P.E., Pantleon W., Schaeben H., Wegert E. (2010б) Inferential statistics of electron backscatter diffraction data from within individual crystalline grains. *Journal of Applied Crystallography*, 43, 1338–1355. https://doi.org/10.1107/S002188981003027X

Bunge H. (1982) Texture Analysis in Materials Science: Mathematical Models. Butterworths, London. 593 p.

Carter N.L. (1976) Steady state flow of rocks. *Reviews of Geophysics and Space Physics*, 14, 301–360.

Carter N.L., Ave Lallemant H.G. (1970) High temperature deformation of dunite and peridotite. *Geol. Soc. Am. Bull.*, 81, 2181–2202.

Hielscher R., Silbermann C., Schmidl E., Ihlemann J. (2019) Denoising of Crystal Orientation Maps. *Journal of Applied Crystallography*, 52, 984–996. https://doi.org/10.1107/S1600576719009075

Jung H., Katayama I., Jiang Z., Hiraga T., Karato S. (2006) Effect of water and stress on the lattice-preferred orientation of olivine. *Tectonophysics*, 421, 1–22. https://doi.org/ 10.1016/j.tecto.2006.02.011

Karato S.I., Toriumi M., Fujii T. (1980). Dynamic recrystallization of olivine single crystals during high temperature creep. *Geophysical Research Letters*, 7(9), 649–652. https://doi.org/10.1029/GL007i009p00649

Nicolas A., Bouchez J.L., Boudier F., Mercier J.C. (1971) Textures, structures and fabrics due to solid state flow in some European lherzolites. *Tectonophysics,* 12, 55–86. https://doi.org/10.1016/0040-1951(71)90066-7

Poirier J.-P. (1985) Creep of crystals. High-temperature deformation processes in metals, ceramics and minerals. Cambridge University Press, 287 p.

Prior D.J., Boyle A.P., Brenker F., Cheadle M.J., Day A., Lopez G., Peruzzo L., Potts G.J., Reddy S.M., Spiess R., Timms N.O., Trimby P.W., Wheeler J., Zetterstrom L. (1999) The application of electron backscattered and orientation contrast imaging in the SEM to textural problems in rocks. *American Mineralogist*, 84, 1741–1749. https://doi.org/0003-004X/99/1112–1741$05.00

Prior D.J., Mariani E., Wheeler J. (2009) EBSD in the Earth Sciences: applications, common practice and challenges. In: Electron Backscatter Diffraction in Materials Science: 2nd Edition. Editors Schwartz A.J., Kumar M., Adams B.L., Field D.P. Springer. 345–357.

Skemer Ph., Katayama I., Jiang Z., Karato S.-I. (2005) The misorientation index: Development of a new method forcalculating the strength of lattice-preferred orientation. *Tectonophysics*, 411, 157–167. https://doi.org/10.1016/j.tecto.2005.08.023

Spiess R., Peruzzo L., Prior D.J., Wheeler J. (2001) Development of garnet porphyroblasts by multiple nucleation, coalescence and boundary misorientation-driven rotations. *Journal of metamorphic geology*, 19, 269–290. https://doi.org/10.1046/j.1525-1314.2001.00311.x

Van der Wal D., Chopra P., Drury M., FitzGerald J. D. (1993). Relationships between dynamically recrystallized grain size and deformation conditions in experimentally deformed olivine rocks. *Geophysics Research Letters*, 20(14), 1479–1482. https://doi.org/10.1029/93GL01382

Wheeler J., Mariani E., Piasolo S., Prior D.J., Trimby P., Drury M.R. (2009) The weighted Burgers vector: a new quantity for constraining dislocation densities and types using electron backscatter diffraction on 2D sections through crystalline materials. *Journal of Microscopy*. https://doi.org/10.1111/j.1365-2818.2009.03136.x

Wheeler J., Piazolo S., Prior D.J., Trimby P.W., Tielke J.A. (2024) Using crystal-lattice distortion data for geological investigations: the weighted Burgers vector method. *Journal of Structural Geology*, 179, 105040. https://doi.org/10.1016/j.jsg.2023.105040

REFERENCES

Bachmann F., Hielscher R., Schaeben H. (2010a) Texture analysis with MTEX- Free and open source software toolbox. *Solid State Phenomena*, 160, 63–68. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.160.63

Bachmann F., Hielscher R., Jupp P.E., Pantleon W., Schaeben H., Wegert E. (2010б) Inferential statistics of electron backscatter diffraction data from within individual crystalline grains. *Journal of Applied Crystallography*, 43, 1338–1355. https://doi.org/ 10.1107/S002188981003027X

Bunge H. (1982) Texture Analysis in Materials Science: Mathematical Models. Butterworths, London. 593 p.

Carter N.L. (1976) Steady state flow of rocks. *Reviews of Geophysics and Space Physics*, 14, 301–360.

Carter N.L., Ave Lallemant H.G. (1970) High temperature deformation of dunite and peridotite. *Geol. Soc. Am. Bull.*, 81, 2181–2202.

Chernyshov A.I. (2001) Ultramafites (plastic flow, structural and petrostructural heterogeneity). Charodey, Tomsk, .215 p. (in Russian)

Denisova E.A. (1989) [A folded framework of ultramafic tectonites from massifs of the Southern Urals] *Geotektonika (Geotektonics)*, 4, 52–62. (in Russian)

Denisova E.A. (1990) [Building and deformation structures of the lherzolite-type ophiolite massifs]. *Geotektonika (Geotektonics)*, 2, 14–27 p. (in Russian)

Dobrzhinetskaya L.F. (1989) Deformations of igneous rocks at the condition of deep tectogenesis. Moscow: Nauka, 288 p. (in Russian)

Efimov A.A. (2010) Results of a Centenary Study of the Ural Platinum Belt. *Litosvera (Lithosphere)*, 5, 134–153. (in Russian)

Goncharenko A.I. (1989) Deformation and petro structural evolution of alpinotype ultrabasites. Tomsk, Izd-vo Tomskogo university, 404 p. (in Russian)

Hielscher R., Silbermann C., Schmidl E., Ihlemann J. (2019) Denoising of Crystal Orientation Maps. *Journal of Applied Crystallography*, 52, 984–996. https://doi.org/10.1107/S1600576719009075

Ivanov O.K. (1997) Concentrically Zoned Pyroxenite-Dunite Massifs of the Urals. Yekaterinburg, Izd-vo Uralskogo university, 488 p. (in Russian)

Jung H., Katayama I., Jiang Z., Hiraga T., Karato S. (2006) Effect of water and stress on the lattice-preferred orientation of olivine. *Tectonophysics*, 421, 1–22. https://doi.org/ 10.1016/j.tecto.2006.02.011

Karato S.I., Toriumi M., Fujii T. (1980). Dynamic recrystallization of olivine single crystals during high temperature creep. *Geophysical Research Letters*, 7(9), 649–652. https://doi.org/10.1029/GL007i009p00649

Nicolas A., Bouchez J.L., Boudier F., Mercier J.C. (1971) Textures, structures and fabrics due to solid state flow in some European lherzolites. *Tectonophysics,* 12, 55–86. https://doi.org/ 10.1016/0040-1951(71)90066-7

Poirier J.-P. (1985) Creep of crystals. High-temperature deformation processes in metals, ceramics and minerals. Cambridge University Press, 287 p.

Prior D.J., Boyle A.P., Brenker F., Cheadle M.J., Day A., Lopez G., Peruzzo L., Potts G.J., Reddy S.M., Spiess R., Timms N.O., Trimby P.W., Wheeler J., Zetterstrom L. (1999) The application of electron backscattered and orientation contrast imaging in the SEM to textural problems in rocks. *American Mineralogist*, 84, 1741–1749. https://doi.org/ 0003-004X/99/1112–1741$05.00

Prior D.J., Mariani E., Wheeler J. (2009) EBSD in the Earth Sciences: applications, common practice and challenges. In: Electron Backscatter Diffraction in Materials Science: 2nd Edition. Editors Schwartz A.J., Kumar M., Adams B.L., Field D.P. Springer,. 345–357.

Pushkarev E.V., Anikin E.V., Garuti G., Zaccarini F. (2007) Nizhny Tagil-Type Chrome-Platinum Mineralization in the Urals: Structural and Compositional Characteristics and the Problem of Genesis. *Litosvera (Lithosphere)*, 3. 28–65. (in Russian)

Schwartz J., Kumar M., Adams B.L., Field D.P. (2009) Electron backscattered diffraction in Material Science. Springer Science+Business Media. 2009. 528 p.

Shcherbakov S.A. (1990) Plastic deformations of ultrabasic rock of the Urals ophiolite association. Moscow, Nauka, 120 p. (in Russian)

Shmelev V.R., Filippova S.D. (2010) Structure and formation mechanism of the Nizhny Tagil dunite-clinopyroxenite massif (Middle Urals). *Geotectonics (Geotektonika),* 4, 65–86.

Skemer Ph., Katayama I., Jiang Z., Karato S.-I. (2005) The misorientation index: Development of a new method forcalculating the strength of lattice-preferred orientation. *Tectonophysics*, 411, 157–167. https://doi.org/10.1016/j.tecto.2005.08.023

Spiess R., Peruzzo L., Prior D.J., Wheeler J. (2001) Development of garnet porphyroblasts by multiple nucleation, coalescence and boundary misorientation-driven rotations. *Journal of metamorphic geology*, 19, 269–290. https://doi.org/10.1046/j.1525-1314.2001.00311.x

Stepanov S.Yu. (2018) Structural and compositional patterns of chromite-platinum mineralization in clinopyroxenite-dunite massifs of the Middle Urals. (Kandidate dissertation). St. Petersburg. 174 p. (in Russian)

Van der Wal D., Chopra P., Drury M., FitzGerald J.D. (1993). Relationships between dynamically recrystallized grain size and deformation conditions in experimentally deformed olivine rocks. *Geophysics Research Letters*, 20(14), 1479–1482. https://doi.org/ 10.1029/93GL01382

Wheeler J., Mariani E., Piasolo S., Prior D.J., Trimby P., Drury M.R. (2009) The weighted Burgers vector: a new quantity for constraining dislocation densities and types using electron backscatter diffraction on 2D sections through crystalline materials. *Journal of Microscopy*. https://doi.org/10.1111/j.1365-2818.2009.03136.x

Wheeler J., Piazolo S., Prior D.J., Trimby P.W., Tielke J.A. (2024) Using crystal-lattice distortion data for geological investigations: the weighted Burgers vector method. *Journal of Structural Geology*, 179, 105040. https://doi.org/10.1016/j.jsg.2023.105040

Информация об авторах

Савельев Дмитрий Евгеньевич – доктор геолого-минералогических наук, главный научный сотрудник, Институт геологии УФИЦ РАН, г. Уфа, Россия; savl71@mail.ru

Власенко Наталья Сергеевна – инженер, РЦ Геомодель, Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург, Россия; ly17@mail.ru

Information about the authors

Dmitry E. Saveliev – Doct. Sci. (Geol.-Mineral.), Key Researcher, Institute of Geology UFRC RAS, Ufa, Russia; savl71@mail.ru

Natalya S. Vlasenko – Engineer, RC Geomodel, St. Petersburg State University, St. Petersburg, Russia; ly17@mail.ru

**МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА МИНЕРАЛОВ/
METHODS OF STUDYING THE CHEMICAL COMPOSITION OF MINERALS**

https://doi.org/10.35597/2313-545X-2026-12-2-5
УДК 549.08

Electron microanalysis of minerals: the advantages and pitfalls of wavelength-dispersive spectroscopy for mineral characterization

R. Škoda
Masaryk University, Kotlářská st. 2, Brno, 611 37 Czech Republic; rskoda@sci.muni.cz
Received 18.05.2026, revised 28.05.2026, accepted 05.06.2026

Abstract. Accurate determination of mineral chemical composition is essential for various aspects of geoscience, including economic geology, geochemistry, thermodynamic modelling, mineralogy, etc. With the increasing complexity of the rules for mineral definitions, accurate chemical analysis has become crucial for proper mineral classification. Electron microanalysis is the most widely used technique, employing energy-dispersive (EDS) and wavelength-dispersive (WDS) spectroscopies. While EDS enables rapid, simultaneous acquisition of X-ray spectra, its analytical performance is limited by relatively poor spectral resolution and higher detection limits, which often lead to significant peak overlaps and uncertainties in compositionally complex phases. WDS offers significantly better spectral resolution, improved peak-to-background ratios, and lower detection limits, enabling precise quantification even in compositionally complex minerals. These advantages minimize spectral interferences and allow precise determination of elements from major to trace concentrations, down to tens of μg/g. Modern WDS devices support advanced applications such as light element analysis (Be–O) and quantitative determination of Fe oxidation states. Despite longer analysis times and a more demanding analytical setup, WDS is therefore the preferred method for high-precision mineral analysis and is considered the standard approach in advanced mineralogical research and new mineral characterization. EDS is an invaluable tool for simpler geochemical systems and for providing initial, first-order characterization of compositionally complex minerals, and together with WDS they form a highly complementary and powerful analytical approach.

Keywords: mineral microanalysis, energy-dispersive spectroscopy, wavelength-dispersive spectroscopy, X-ray spectra.
Conflict of interest. The author declares that he has no conflicts of interest.
For citation: Škoda R. Electron microanalysis of minerals: the advantages and pitfalls of wavelength-dispersive spectroscopy for mineral characterization. *Mineralogy*, 2026, 12(2), 52–57. https://doi.org/10.35597/2313-545X-2026-12-2-5.

Электронный микроанализ минералов: преимущества и ошибки волновой спектроскопии для характеристики минералов

Р. Шкода
Масарик Университет, ул. Котларска 2, Брно, 611 37 Чехия; rskoda@sci.muni.cz
Статья поступила в редакцию 18.05.2026 г., после доработки 28.05.2026 г., принята к печати 05.06.2026 г

Аннотация. Точное определение химического состава минералов является важным для различных геологических наук, включая экономическую геологию, геохимию, термодинамическое моделирование, минералогию и т. д. С увеличением сложности правил определения минералов точный химический анализ стал критически важным для правильной классификации минералов. Электронный микроанализ применяется наиболее широко и включает энерго-дисперсионную (ЭДС) и волно-дисперсионную (ВДС) спектроскопию. Хотя ЭДС позволяет быстро и одновременно получать рентгеновские спектры, ее аналитические возможности ограничены относительно низким спектральным разрешением и более высокими пределами обнаружения, что часто приводит к значительному перекрытию аналитических пиков элементов и неопределенностям для фаз сложного состава. ВДС обеспечивает более значительное спектральное разрешение, улучшенное отношение пика к фону и более низкие пределы обнаружения, что позволяет проводить точные количественные определения даже для минералов со

сложным составом. Эти преимущества минимизируют спектральные помехи и позволяют определять элементы как в основных, так и в следовых концентрациях, вплоть до десятков микрограммов на грамм. Современные приборы с ВДС также обеспечивают количественное определение легких элементов (Be–O) и степеней окисления Fe. Несмотря на более длительное время анализа и более сложную процедуру аналитиза, ВДС является предпочтительным методом высокоточного анализа минералов и считается стандартным в передовых минералогических исследованиях и характеристике новых минералов. ЭДС является бесценным инструментом для анализа более простых в химическом отношении систем и для первичной характеристики минералов сложного состава, составляя вместе с ВДС взаимодополняющий мощный аналитический подход.

Ключевые слова: микроанализ минералов, энергодисперсионная спектроскопия, волнодисперсионная спектроскопия, рентгеновские спектры.

Конфликт интересов. Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов, связанных с рукописью.

Для цитирования: Шкода Р. Электронный микроанализ минералов: преимущества и ошибки волновой спектроскопии для характеристики минералов. *Минералогия*, 2026, 12(2), 52–57. https://doi.org/10.35597/2313-545X-2026-12-2-5.

INTRODUCTION

Each mineral species is defined by its crystal structure, i. e. the arrangement of atoms in space, and by its chemical composition. The interplay of these two factors governs all other mineral properties, including the types of chemical bonds, density, hardness, color, luster, refractive indices, electrical and thermal conductivity, radioactivity, stability within the p–T field, among other properties (Klein, Dutrow, 2007; Nesse, 2021).

For this reason, a detailed characterization of mineral phases is a key prerequisite for the understanding and accurate identification of mineral species. Furthermore, variations in chemical composition may reveal substitution mechanisms within solid-solution series between two or more endmembers and can also provide information on minor and trace elements reflecting the geochemical characteristics of the environment in which the minerals formed.

Accurate determination of chemical composition is therefore essential for mineral classification and for the description of new mineral species. As the total number of atoms in the crystallochemical formula increases, the demands on analytical precision become correspondingly higher. Typical examples include minerals of the arrojadite group, with general formula $A_2E_2CaNa_{2+x}M_{13}R(PO_3OH)_{1-x}(PO_4)_{11}W_2$ (Camara et al., 2006), in which inaccurate determination of the dominant cations in high-multiplicity crystallographic sites can strongly affect the calculated occupancies of cations in sites of low multiplicity when deriving the empirical formula. In the arrojadite group, an incorrect determination of P or M-site cations may propagate into significant errors in the derived occupancies of the A and B sites, amplified by a factor greater than five.

ELECTRON MICROANALYSIS

At present, the electron microanalysis is the most accessible and also most widely used laboratory method of chemical analysis of minerals in geoscience. This method associated with electron microscope or electron microprobe and is based on the detection of characteristic X-ray radiation generated from the excitation volume of the sample after bombardment with accelerated electrons. Depending on the analyzed material, the accelerating voltage is usually chosen between 15 and 25 kV. In some cases, for example in the analysis of light elements (N, C, B, Be), a lower accelerating voltage is used, for example 5–10 kV (Bastin, Heijligers 1991; Raudsepp, 1995). Two types of methods are used for the detection of X-rays: energy-dispersive spectroscopy (EDS, also abbreviated EDX) and wavelength-dispersive spectroscopy (WDS, also abbreviated WDX), where the "X" emphasizes X-rays. A great advantage of the electron microanalysis is its lateral and axial resolution. For common minerals at condition 15–25 kV, the analytical volume, the space from which the X-rays are generated, does not exceed 1–3 μm in diameter. Thus, any larger solid particle can be reliably analyzed.

Energy-dispersive spectroscopy

Energy-dispersive spectroscopy (EDS) utilizes an energy-dispersive X-ray spectrometer based on a semiconductor detector that measures the energy of individual X-ray photons. This detector requires to be cooled during operation. Older types are cooled using liquid nitrogen, whereas modern types are cooled by a series of thermoelectric (Peltier) elements. The EDS detector is commonly mounted on electron microscopes as a standard analytical tool together with secondary

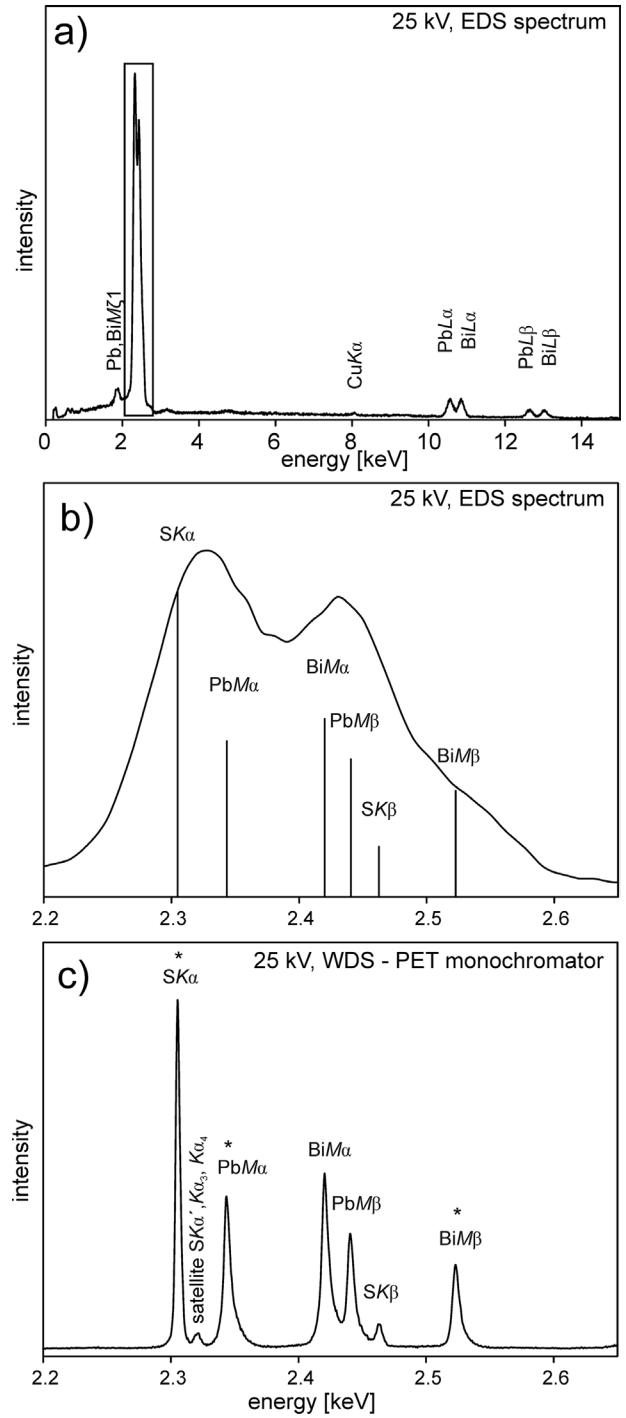


Fig. 1. Comparison of the energetic resolution of EDS and WDS spectra for the Bi–Pb–S mineral cosalite: a) EDS spectrum collected at 25 kV, 10 nA, 23 % dead time, 60 s, using a Thermo Scientific UltraDry silicon drift detector (SDD), 10 eV per channel, mounted on a Cameca SX100, signals < 0.2 keV were removed by software filtering; b) close-up view of the spectral window 2.20–2.65 keV from the EDS spectrum in Fig. 1a, showing overlapping S, Pb, and Bi X-ray lines; c) the same spectral window acquired in WDS mode at 25 kV, 10 nA, 0.2 s dwell time, 730 steps (0.5–0.7 eV step size), using a PET monochromator on a Cameca SX100.

electron (SE) and back-scattered electron (BSE) detectors. The main advantage of EDS is that the entire energy spectrum can be recorded simultaneously in a short time, typically within seconds; however, for high-quality analysis, X-ray counts are accumulated over tens of seconds. The recorded EDS spectrum, stored on a computer, can be processed offline. However, the main disadvantages include poor energy resolution, which ranges from 120–125 eV (Full Width at Half Maximum (FWHM) at Mn *K*α) for modern silicon drift detectors (SDD), and 130–140 eV (FWHM at Mn *K*α) for older Si(Li) detectors. Typical EDS spectrum is shown in Fig. 1a. The poor energy resolution, which may result in serious spectral interferences, together with relatively high detection limits (0.X wt. %), represents a major analytical limitation of the method.

Typical spectral interferences in energy-dispersive X-ray spectroscopy arise from overlaps between *K*-lines of light elements and *L* or *M* lines of heavier elements, as well as from extensive overlaps within the *L*-series of transition metals. Particularly problematic combinations include: Na *K*α (1.041 keV) – Zn *L*α (~1.012 keV); Mg *K*α (1.253 keV) – As *L*α (~1.282 keV); S *K*α (2.307 keV) – Pb *M*α (2.342 keV)/ Bi *M*α (2.419 keV); S *K*α (2.308 keV) – Mo *L*α (2.293 keV); Sn *L*β (~3.663 keV) – Ca *K*α (3.690 keV); Ca *K*β (4.012 keV) – Sc *K*α (4.090 keV); V *K*α (4.952 keV) – Ti *K*β (4.931 keV); Fe *L*α (~0.705 keV) – F *K*α (0.677 keV); U *M*β (~3.342 keV) – K *K*α (3.312 keV).

Additional severe interferences occur among rare-earth elements and platinum-group elements due to strongly overlapping *L*- and *M*-series emissions. In such cases, quantification of EDS spectra requires spectral deconvolution of overlapping peaks, and the results are often associated with large uncertainties. Involving the analysis and subsequent processing of minerals with compositions similar to those of the unknowns, but well constrained by another analytical method (e. g., WDS), can partially improve the deconvolution procedure and help verify EDS results. Incorporating analyses of reference minerals with compositions similar to those of the unknowns, but well constrained by an independent analytical method (e.g., WDS), into the calibration and processing procedure can partially improve the deconvolution procedure and resulting quantification. The analysis of minerals containing light elements (F, N, C, B) is also problematic in EDS due to strong attenuation of low-energy X-rays in the detector window, which leads to reduced detection efficiency at low energies (Reed, 2005).

Wavelength-dispersive spectroscopy

Detection of X-rays in wavelength-dispersive mode utilizes their wave nature and is based on diffraction of X-rays emitted from the interaction volume within the sample. The principle of a wavelength-dispersive spectrometer follows Bragg's Law:

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

where n is the order of diffraction (n = 1, 2, …), λ is the wavelength of the X-ray, d is the interplanar spacing of the monochromator crystal, and θ is the Bragg angle (i. e., the angle between the incident X-ray beam and the diffracting crystal planes). As monochromators, the most commonly used crystals include LiF (lithium fluoride, $d \approx 2.01$ Å), PET (pentaerythritol, $d \approx 4.37$ Å), and TAP (thallium acid phthalate, $d \approx 12.95$ Å). The combination of these crystals provides coverage for elements with atomic numbers $Z \geq 9$. Disregarding stearates due to their low efficiency, multilayered "pseudocrystals" have been developed for light elements, providing effective d-spacings in the range of approximately 22–100 Å. Those monochromators are suitable for analyzing elements from F down to Be. Due to the very low energies and long wavelengths, lighter elements (H, He, and Li) cannot be detected using conventional crystal-based diffraction methods.

A major advantage of WDS is its excellent spectral resolution (~10 eV FWHM at Mn *K*α using a LiF monochromator) and high peak-to-background ratio, which result in lower detection limits. Detection limits can reach tens of μg/g under special conditions involving high beam current and long counting times, but typically range in the hundreds of μg/g. Comparison of the EDS and WDS spectral resolution is shown in the Fig. 1b, c. However, analyses are generally more time-consuming because a WDS spectrometer measures one wavelength (energy) at a time and must sequentially change the Bragg angle (θ) to detect another.

Spectral interferences for most elements are not critical in WDS, as the β lines can be selected for quantification. On the other hand, WDS may in some cases suffer from higher-order diffraction effects, which can negatively affect quantification if analytical conditions are not properly optimized. These effects can be largely minimized by appropriate instrumental settings, in particular using pulse height analysis (PHA), careful selection of analyzing crystals, and operating conditions.

The analysis of F in common rock-forming silicates is a relatively routine procedure under appropriately chosen analytical conditions and with a suitable standard, which is more critical for F measurements on TAP than on multilayer monochromators. The latter exhibit significantly higher reflectivity for F *K*α radiation. However, multilayer monochromators suffer from a higher level of spectral interferences due to their lower spectral resolution compared to crystal-based monochromators. For X-ray peaks of elements lighter than F (O–Be), peak shape and the position of the peak maximum are strongly influenced by the chemical bonding environment. From this perspective, integrated peak intensities are preferred over peak-top intensities for quantification (Bastin, Heijligers 1991; Raudsepp, 1995)

Due to the limited sensitivity to low-energy X-rays, for the same reasons as in EDS, alternative, more sensitive methods for the determination of elements with $Z < 8$, such as laser inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS), secondary ion mass spectrometry (SIMS), laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), wet chemistry, or Carbon, Hydrogen, Nitrogen, Sulfur (CHNS) analysis, are more suitable.

Matrix correction

The raw X-ray intensities, collected by EDS or WDS must be corrected for composition-dependent matrix effects in order to obtain "true concentration". This procedure is conventionally termed as ZAF corrections, where it represents an acronym for correction procedure for atomic number (Z), X-ray absorption (A) and fluorescence yield (F). All these factors are dependent on chemical composition of the sample. Software of controlling the detector automatically computes the corrected elemental concentrations by iterative operations form the initial X-ray intensities. It is necessary to include all elements, including the (substantial) not-analyzed (O, N, C, B, Be, Li, H) into the matrix correction algorithm to obtain reliable results (e. g., Lane, Dalton, 1994) otherwise a disrupted stoichiometry can be expected.

Analysis of volatile elements and time-dependent signal variations

Migration of ions under bombardment by a beam of accelerated electrons may occur. A typical example is a decrease in the alkali (Na, K, and also Li, even if not analyzed) contents in minerals and glasses

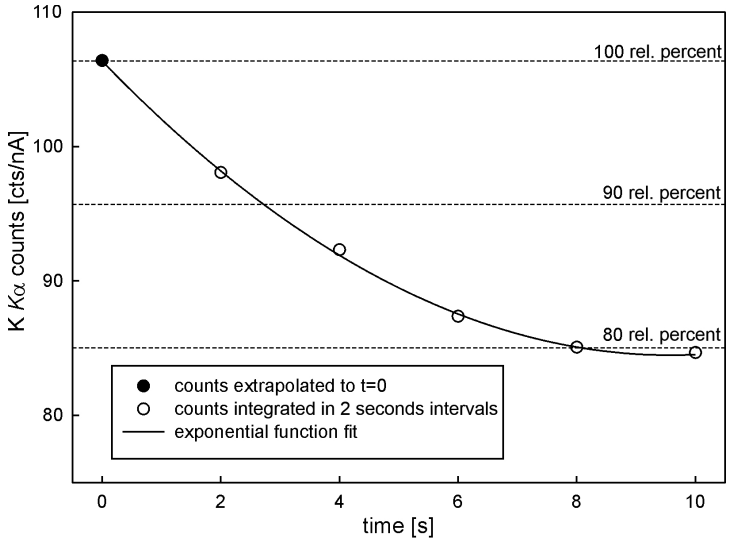


Fig. 2. Plot shows the K loss during the electron microprobe analysis of the electron-beam sensitive mineral mathesiusite, $K_5(UO_2)_4(SO_4)_4(VO_5) \cdot 4H_2O$. The K *K*α peak counting time (10 s) was divided into five two-second intervals. The number of counts from each interval is plotted (an average of five analyses). The initial K content was estimated from the K *K*α X-ray count rate obtained by extrapolation count rate by extrapolating an exponential fit of the time-dependent signal to t = 0. Note the K content decreases to 80 rel. % after eight seconds. Analytical conditions: Cameca SX100, (WDS mode, 15 kV, 4 nA, 15 μm beam diameter, and PET monochromator). Data were taken from Plášil et al. (2014).

or, for example, Cu in secondary U minerals (Plášil et al., 2009) during the analysis. Under certain conditions, the X-ray count rate of alkalis may initially increase with time and then decrease again (Reed, 2005). This behavior can be substantially reduced by lowering the beam current and defocusing the beam over a larger area. It is more critical in WDS analysis, as it typically operates at higher beam currents than EDS. In the case of beam-sensitive phases, the counting time for the affected element is divided into several time segments, and the X-ray count rates of each time segment is recorded separately. Extrapolation of the count rates from the individual time segments back to time "zero" can then be used to estimate the true concentration of the escaping element (Fig. 2).

The crystal-chemical bonding of F in apatite (incorporated into the structural channels), may influence its stability under the electron beam and its mobility during analysis. This mobility can be manifested by changes (increase/decrease) in the F *K*α count rate during analysis, which often leads to overestimation of F concentrations in apatite. These effects are strongly influenced by crystal orientation relative to the electron beam and by the duration of beam exposure. These phenomena can be minimized under optimized analytical conditions (defocused beam, low beam current, short counting intervals, extrapolation to t = 0), Similar behavior is also observed for Cl; however, the temporal changes are generally less rapid (Stormer et al., 1993; Goldoff et al., 2012). Similar, less pronounced beam-induced effects on F have also been reported in triplite group minerals (Fialin, Chopin, 2006).

Quantitative determination of Fe oxidation state

Differences in the shape, position, and intensity ratio of Fe *L*α and *L*β peaks, dependent on the oxidation state of Fe, can be used for quantification of Fe^{3+} / Fe_{tot} in minerals by WDS. This method, based on X-ray intensities recorded using a TAP monochromator, employs either a simple approach (e. g., Fialin et al., 2001, 2004) or a combined approach, the so-called flank method (Höfer, Brey, 2007), and has been so far applied to the quantitative determination of Fe^{3+} / Fe_{tot} in e.g. garnets, micas, glasses, amphiboles, tourmalines, and other minerals (Fialin et al., 2004; Höfer, Brey 2007; Mrkusová et al., 2025). The advantage of this method lies in its small spatial resolution (beam defocused to 2–30 μm) and high analytical speed, allowing several samples to be measured within one day. Its disadvantages include methodologically demanding preparation, the requirement for suitable standards with well-constrained Fe^{3+} / Fe_{tot} ratios, and lower sensitivity at low Fe concentrations.

CONCLUSIONS

The properly standardized EDS analyses of a polished and carbon coated sample can provide comparable results with WDS data for simple mineral composition, without overlapping elements, at least, for concentration above 1 wt. % (Reed, 2005; Lavrent'ev et al., 2015). Given the higher spectral resolution and better detection limits of WDS compared to EDS, the wavelength-dispersive microanalysis is strongly recommended for the quantitative determination of the chemical composition of minerals with complex compositions, especially those containing elements with overlapping peaks in energy-dispersive spectra and has become an international standard in high-ranking mineralogical and geological journals. Moreover, owing to these advantages, WDS analyses are generally preferred by the Commission on New Minerals, Nomenclature and Classification of the International Mineralogical Association and are often essential for the successful approval of new mineral proposals.

REFERENCES

Bastin G.F., Heijligers H.J.M. (1991) Quantitative electron probe microanalysis of ultra-light elements (boron-oxygen). In: *Electron probe quantitation*. Boston, MA, Springer US, p. 145–161.

Cámara F., Oberti R., Chopin C., Medenbach O. (2006) The arrojadite enigma: I. A new formula and a new model for the arrojadite structure. *American Mineralogist*, 91 (8–9), 1249–259. https://doi.org/10.2138/am.2006.2189

Fialin M., Chopin C. (2006) Electron-beam (5–10 keV) damage in triplite-group phosphates: Consequences for electron-microprobe analysis of fluorine. *American Mineralogist*, 91(4), 503–510. https://doi.org/10.2138/am.2006.1926

Fialin M., Bézos A., Wagner C., Magnien V., Humler E. (2004) Quantitative electron microprobe analysis of $Fe^{3+}/\sum Fe$: basic concepts and experimental protocol for glasses. *American Mineralogist*, 89(4), 654–662. https://doi.org/10.2138/am-2004-0421

Fialin M., Wagner C., Métrich N., Humler E., Galoisy L., Bézos A. (2001) $Fe^{3+}/\sum Fe$ vs. FeLα peak energy for minerals and glasses: recent advances with the electron microprobe. *American Mineralogist*, 86(4), 456–465. https://doi.org/10.2138/am-2001-0409

Goldoff B., Webster J.D., Harlov, D.E. (2012) Characterization of fluor-chlorapatites by electron probe microanalysis with a focus on time-dependent intensity variation of halogens. *American Mineralogist*, 97(7), 1103–1115. https://doi.org/10.2138/am.2012.3812

Höfer H.E., Brey G.P. (2007) The iron oxidation state of garnet by electron microprobe: its determination with the flank method combined with major-element analysis. *American Mineralogist*, 92(5–6), 873–885. https://doi.org/10.2138/am.2007.2390

Klein C., Dutrow B. (2007) Manual of Mineral Science, 23rd. NJ, John Wiley & Sons, 704 p.

Lane S.J., Dalton J.A., (1994) Electron microprobe analysis of geological carbonates. *American Mineralogist*, 79 (7–8), 745–749.

Lavrent'ev Y.G., Karmanov N.S., Usova, L.V. (2015) Electron probe microanalysis of minerals: Microanalyzer or scanning electron microscope? *Russian Geology and Geophysics*, 56(8), 1154–1161. https://doi.org/10.1016/j.rgg.2015.07.006

Mrkusová E., Škoda R., Filip J. (2025) The electron microprobe flank method: A fresh approach to Fe^{3} quantification in tourmalines. *TUR 2025-The 4th international conference on tourmaline.* Antsirabe, Madagascar, Book of Abstracts, p. 5–6.

Nesse W.D. (2021) Introduction to mineralogy, 3rd ed. New York, Oxford University Press.

Plášil J., Sejkora J., Cejka J., Škoda R., Goliáš V. (2009) Supergene mineralization of the Medvědín uranium deposit, Krkonoše Mountains, Czech Republic. *Journal of Geosciences*, 54(1), 15–56. https://doi.org/10.3190/jgeosci.029

Plášil J., Veselovský F., Hloušek J., Škoda R., Novák M., Sejkora J., Čejka J., Škácha P., Kasatkin A.V. (2014) Mathesiusite, $K_5(UO_2)_4(SO_4)_4(VO_5)(H_2O)_4$, a new uranyl vanadate-sulfate from Jáchymov, Czech Republic. *American Mineralogist,* 99(4), 625–632. https://doi.org/10.2138/am.2014.4681

Raudsepp M. (1995) Recent advances in the electron-probe micro-analysis of minerals for the light elements. *The Canadian Mineralogist*, 33, 203–203.

Reed S.J.B. (2005) Electron microprobe analysis and scanning electron microscopy in geology. Cambridge, Cambridge University Press, 189 p.

Stormer J.C., Pierson M.L., Tacker R.C., (1993) Variation of F and Cl X-ray intensity due to anisotropic diffusion in apatite during electron microprobe analysis. *American Mineralogist*, 78(5–6), 641–648.

Information about the author

Radek Škoda – Doctor Sci., Associate Professor, Masaryk University, Brno, Czech Republic; rskoda@sci.muni.cz

Информация об авторе

Шкода Радек – доктор наук, доцент, Университет Масарик, г. Брно, Чехия; rskoda@sci.muni.cz

https://doi.org/10.35597/2313-545X-2026-12-2-6
УДК 549.08

Опыт применения метода ЛА-ИСП-МС в изучении минералогии микрофаций колчеданных месторождений

В.В. Масленников
Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН, г. Миасс, Челябинская обл., 45317 Россия; mas@mineralogy.ru
Статья поступила в редакцию 15.05.2026 г., после доработки 01.06.2026 г., принята к печати 10.06.2026 г

Аннотация. В статье анализируются возможности и ограничения применения масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и лазерной абляцией (ЛА-ИСП-МС) в изучении минералогии сульфидных фаций и микрофаций колчеданных месторождений. На примере изучения минералого-геохимической зональности труб курильщиков и оруденелых биоморфоз точечным ЛА-ИСП-МС анализом и ЛА-ИСП-МС микрокартитованием оценены условия формирования ассоциаций элементов-примесей в сульфидах применительно к различным рудно-формационным типам колчеданных месторождений, а также обоснованы гидротермально-осадочные модели дифференциации химических элементов. Анализ трендов импульсов дает возможность выявить минеральные микровключения в сульфидах. Установлено, что повышенные содержания Au и Ag в диагенетическом пирите отличают колчеданоносные горизонты от безрудных. На примере апосульфидного гематита показано, что соотношения содержаний элементов на диаграммах Te-Bi, Bi-Ag и Ag-Te в сравнении со стехиометрическими составами известных теллуридов позволяют в первом приближении судить об обогащении этого минерала теллуридами, скрытыми на микро- и наноуровне.

Ключевые слова: ЛА-ИСП-МС анализы, микрофации, колчеданные, месторождения, курильщики, гидротермальная фауна, диагениты, Урал.

Финансирование. Исследования финансировались в рамках государственной бюджетной темы Южно-Уральского федерального научного центра минералогии и геоэкологии УрО РАН «Геохимия минералогенеза в рудообразующих системах древних и современных островодужно-океанических комплексов» (№ 122031600292-6).

Благодарности. Автор благодарит Р.Р. Ларжа, Л.В. Данюшевского и Д.А. Артемьева за предоставленную возможность получения ЛА-ИСП-МС анализов. Большую помощь в работе оказали А.С. Целуйко и С. Гильберт. Весьма ценным было сотрудничество с С.П. Масленниковой, Н.Р. Аюповой и И.Ю. Мелекесцевой.

Конфликт интересов. Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов, связанных с рукописью.

Для цитирования: Масленников В.В. Опыт применения метода ЛА-ИСП-МС в изучении минералогии микрофаций колчеданных месторождений. *Минералогия*, 2026, 12(2), 58–83. https://doi.org/10.35597/2313-545X-2026-12-2-6.

Application of LA-ICP-MS method in study of mineralogy of microfacies of massive sulfide deposits

V.V. Maslennikov
South Urals Federal Research Center of Mineralogy and Geoecology UB RAS, Miass, Chelyabinsk region, 456317 Russia; mas@mineralogy.ru
Received 15.05.2026, revised 01.06.2026, accepted 10.06.2026

Abstract. The paper analyzes potential and limitations of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) during study of mineralogy of sulfide facies and microfacies from massive sulfide deposits. Using point LA-ICP-MS analysis and LA-ICP-MS micromapping for the mineralogical and geochemical zoning of chimneys and mineralized biomorphs, we evaluate the formation conditions of mineral and trace element associations in sulfides for various types of massive sulfide deposits and substantiate hydrothermal-sedimentary models of chemical element differentiation. The analysis

of pulse trends makes it possible to identify mineral microinclusions in sulfides. The higher Au and Ag contents of diagenetic pyrite distinguish pyrite-bearing and barren horizons. Using hematite after sulfides as an example, it is shown that the ratios of element contents in Te-Bi, Bi-Ag, and Ag-Te diagrams in comparison with the stoichiometric compositions of known tellurides allow us to reveal the enrichment of this mineral in micro- and nanotellurides.

Keywords: LA-ICP-MS analysis, microfacies, massive sulfide, deposits, smokers, hydrothermal fauna, diagenites, Urals.

Funding. This work was supported by state contract no. 122031600292-6 of the South Ural Federal Research Center of Mineralogy and Geoecology UB RAS "Geochemistry of Mineral Genesis in Ore-Forming Systems of Ancient and Modern Island-Arc-Ocean Complexes".

Acknowledgments. The author thanks R.R. Large, L.V. Danyushevsky, and D.A. Artemyev for the opportunity to obtain LA-ICP-MS analysis data. A.S. Tseluiko and S. Gilbert provided significant assistance in this work. Collaboration with S.P. Maslennikova, N.R. Ayupova, and I.Yu. Melekestseva was also valuable.

Conflict of interest. The author declares no conflicts of interest related to the manuscript.

For citation: Maslennikov V.V. Application of LA-ICP-MS method in study of mineralogy of microfacies of massive sulfide deposits. *Mineralogy*, 2026, 12(2), 58–83. https://doi.org/10.35597/2313-545X-2026-12-2-6.

ВВЕДЕНИЕ

Последние два десятилетия в минералогии рудных месторождений активно развивается метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и лазерной абляцией (ЛА-ИСП-МС). Обладая высокой чувствительностью, метод стал достойным дополнением к менее чувствительным электронно-зондовым рентгеноспектральным микроанализам. По сравнению с ИСП-МС преимуществом ЛА-ИСП-МС является лазерный микроотбор, который заменил длительное, иногда очень сложное малопроизводительное растворение минералов и горных пород. Долгое время этот метод считался приближенно-количественным (Butler, Nesbitt, 1999). Однако, начиная с 2002–2004 гг., за рубежом появились стандарты, и метод ЛА-ИСП-МС стал считаться количественным. Первый опыт применения ЛА-ИСП-МС получен автором в 2002–2015 гг. в Центре CODES (Университет Тасмании, г. Хобарт, Австралия) благодаря сотрудничеству с профессорами Л.В. Данюшевским и Р.Р. Ларжем. Затем, начиная с 2016 г., ЛА-ИСП-МС анализы проводились в Институте минералогии УрО РАН и с 2019 г. – в Центре коллективного пользования Южно-Уральского федерального научного центра минералогии и геоэкологии УрО РАН ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН, г. Миасс, Россия). Большой вклад в становление этого метода исследований в Институте минералогии УрО РАН внес Д.А. Артемьев (Артемьев и др., 2017).

В связи с возникшим спросом на стратегические редкие металлы (V, Co, Ga, Ge, In, Sb, Sb, Bi, Ag, Cd, Au и др.) (Викентьев, 2023; Huston, Bastrakov, 2024) появились многочисленные публикации, посвященные ЛА-ИСП-МС изучению концентраций элементов-примесей в пирите, халькопирите и сфалерите некоторых колчеданных месторождений (Steadman et al., 2026; Belousov et al., 2016; Martin et al., 2019). Особое значение для извлечения стратегических металлов и понимания разнообразия колчеданных месторождений имеет ЛА-ИСП-МС анализ халькопирита (Butler and Nesbitt, 1999; Maslennikov et al., 2009; 2017; Масленников, 2012; 2025; Revan et al., 2014; Martin et al., 2019; Целуйко и др., 2020; Carabello et al., 2023). Все больше появляется ЛА-ИСП-МС данных по сфалериту (Zhao et al., 2023), изучается поведение РЗЭ и U в условиях формирования апосульфидных оксидно-железистых пород – госсанитов (Аюпова и др., 2019; Aupova et al., 2018, 2023). Однако для полного понимания химического поведения микроэлементов при формировании пирита, халькопирита, сфалерита и оксидно-железистых отложений необходимы дополнительные исследования на генетической основе.

Особенностью наших исследований является генетическая привязка данных ЛА-ИСП-МС к определенным компонентам рудных фаций и микрофаций (Масленников, Зайков, 2006; Масленникова, Масленников, 2007). В первую очередь, это касается изучения микрофациальной и микроэлементной зональности гидротермальных труб древних и современных курильщиков (Масленникова, Масленников, 2007; Масленников и др., 2019; Maslennikov et al., 2009; 2017), сульфидных биоморфоз (Масленников и др., 2017) и пиритовых конкреций (Аюпова и др., 2019; Масленников и др., 2017; Целуйко и др.,

2018; Safina et al., 2020). Применение метода ЛА-ИСП-МС позволило сравнить типохимизм магнетита колчеданных и железорудных месторождений, что создало генетические основы для разработки новых минералого-геохимических критериев прогнозирования этих типов месторождений (Масленников и др., 2024а). Гораздо меньше получено ЛА-ИСП-МС данных по типохимизму апосульфидного гематита (Аюпова и др., 2008; 2018) – индикатора колчеданоносных вулканогенно-осадочных горизонтов. Применение ЛА-ИСП-МС анализа сульфидов определило направление геоэкологического прогнозирования рисков отработки и переработки руд как древних (масленников и др., 2014), так и современных (Fallon et al., 2019) колчеданных месторождений.

Важное генетическое значение имеют работы, направленные на изучение типохимизма сульфидов некоторых современных гидротермальных систем черных и серых курильщиков (Butler, Nesbitt, 1999; Houghton et al., 2004; Bogdanov et al., 2008; Lein et al., 2010; Berkenbosch et al., 2012; Wohlgemuth-Ueberwasser et al., 2015; Keith et al., 2016; Maslennikov et al., 2017; Melekestseva et al., 2017, 2018; Масленников и др. 2019; Genna, Gaboury, 2019; Meng et al., 2019; Caraballo et al., 2023). Гораздо меньше ЛА-ИСП-МС данных содержится по типохимизму диагенетических сульфидов в продуктах разрушения древних и современных курильщиков (Maslennikov et al., 2020; Мелекесцева и др., 2020; Melekestseva et al., 2018, 2023).

Задача данной статьи – представить свое мнение о методе ЛА-ИСП-МС, которое сложилось за последние два десятилетия, акцентировать внимание не только на преимуществах метода, но и на ограничениях, с которыми пришлось столкнутся. Другая задача – проиллюстрировать некоторые конкретные результаты, полученные методом ЛА-ИСП-МС, обозначить приемы диагностики минералов и показать сложности генетических интерпретаций на примере гидротермальных труб курильщиков и биоморфоз, а также сульфидных и оксидно-железистых диагенитов.

МЕТОД ЛА-ИСП-МС

В наших работах метод ЛА-ИСП-МС, обладающий высокой чувствительностью, прежде всего, использовался для определения содержаний элементов в сульфидах, магнетите или гематите, а также в их тонкозернистых агрегатах, например, в микрофациях корок колломорфного пирита. Элементы-примеси в сульфидах обычно включают стандартный набор элементов: ^{49}Ti, ^{51}V, ^{52}Cr, ^{55}Mn, ^{59}Co, ^{60}Ni, ^{65}Cu, ^{66}Zn, ^{75}As, ^{77}Se, ^{95}Mo, ^{107}Ag, ^{111}Cd, ^{118}Sn, ^{121}Sb, ^{125}Te, ^{182}W, ^{197}Au, ^{205}Tl, ^{208}Pb, ^{209}Bi, ^{238}U и другие элементы. Поскольку для нескольких элементов характерны изобарные наложения изотопов, нередко приходится анализировать несколько изотопов каждого элемента. Это касается наложений, например, некоторых изотопов In и Sn, Fe и Ni и др. При этом необходимо учитывать интерференции с аргидами металлов и кислорода. Например, аргид Cu непосредственно взаимодействует с наиболее распространенными изотопами Pd, поэтому результаты определения содержаний Pd в халькопирите приходится исключать. При ЛА-ИСП-МС анализе имеются и другие ограничения, среди которых известны, такие как элементное фракционирование вещества при лазерной абляции и дальнейшем его транспортировании и атомизации, влияние матричного эффекта, влияющего на скорость испарения и т. д. Для устранения этого эффекта применяются стандартные образцы со сходным к анализируемому веществу матриксом или используются нестандартные способы устранения матричного эффекта – калибровка масс-спектрометра аэрозолями водных калибровочных растворов и т. д. Решению этих проблем ЛА-ИСП-МС посвящена обширная литература (Pickhardt et al., 2000; Danyushevsky et al., 2011; Lin et al., 2016 и др.).

ЛА-ИСП-МС микроанализ минералов в Центре CODES Университета Тасмании и ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН, в основном, проводился с помощью лазера New Wave 213 нм, соединенного с квадрупольным ИСП-МС Agilent 7700x по известной методике (Danyushevsky et al., 2011). Анализы проводились путем абляции пучком размером 35–80 и даже 150 мкм. В случае микроанализа фрамбоидального пирита диаметр пучка уменьшался до 15 мкм. Это существенно влияло на чувствительность анализа, хотя в большинстве случаев получались удовлетворительные результаты из-за высоких концентраций большинства микроэлементов в этой морфогенетической разновидности пирита. Частота повторения лазера составляла 5–10 Гц, а энергия лазерного луча на образце поддерживалась в пределах от 3 до 4 Дж/см2. Эти показатели зависят от состава анализируемого сульфида (Артемьев и др., 2017). Время анализа для каждого пятна составляло 90 с, включая 30-секундное измерение фона и 60-секундное измерение количества импульсов.

Масс-спектрометр калибровался по многоэлементным растворам. Гелий (750 мл/мин) использовался в качестве газа-носителя для эффективного выноса аэрозоля из абляционной ячейки и смешивался с аргоном через Т-образный соединитель перед подачей в горелку ICP. Содержания элементов-примесей рассчитывали в программе Iolite с использованием международных стандартов стекла (NIST SRM-612, USGS GSD-1G) и сульфидов (USGS MASS-1), а также ^{57}Fe в качестве внутреннего стандарта для количественного определения пирита (46.5 %) и пирротина (63.6 %). Многие проблемы изготовления стандартов решаются сплавлением проб с тетраборатом Li (Danyushevsky et al., 2011).

Еще одна из проблем ЛА-ИСП-МС – это расчет предела обнаружения (ПО), который рассчитывается как концентрация, дающая сигнал, равный утроенному стандартному отклонению фонового сигнала. Поскольку фоновые уровни и объемы абляции отличаются в зависимости от анализа, пределы обнаружения должны рассчитываться индивидуально для каждого элемента в каждом отдельном анализе. Наиболее широко используется формула расчета ПО, которая опирается на стандартное отклонение фонового сигнала газа и чувствительность прибора (Longerich et al., 1996). В дальнейшем, формула расчета совершенствовалась (Pettke et al., 2012). Однако очевидно, что использование стандартного отклонения применимо лишь к нормальному распределению импульсов. Как правило, распределение содержаний большинства микроэлементов подчиняется логнормальному закону или более сложным закономерностям. Таким образом, рассчитанный ПО оказывается во многих случаях завышенным. Большие диаметры лазерного пучка, более высокая частота повторения и более длительное время абляции приводят к образованию большего количества аэрозоля, что дает более сильные сигналы и значительно более низкие пределы обнаружения. Загрязнение в ячейке абляции или несущем газе может искусственно увеличить стандартное отклонение, ухудшая ПО. С другой стороны, элементы с несколькими распространенными изотопами дают более высокое отношение сигнал/шум, что приводит к расчету более низких ПО. В нашей практике мы ориентируется на половину ПО или для статистических расчетов используем половину минимального содержания данного элемента в выборке при значениях содержаний ниже рассчитанного ПО. В целом, можно ориентироваться на наиболее часто встречающиеся ПО применительно к различным элементам. Большинство металлов и полуметаллов содержащихся в сульфидах, чаще всего, попадает в интервал ПО от 0.05 до 0.50 г/т. Предел обнаружения для тяжелых металлов (U, Pb) может быть около 10 мг/т. Легкие элементы и, в первую очередь, литофильные, могут иметь ПО выше 1–10 и даже 50 г/т.

Возможность проведения микроанализа минеральных индивидов, содержащих микровключения других минералов, существенно отличает ЛА-ИСП-МС от рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа, который направлен на изучение изоморфных примесей в относительно однородных минералах. В противном случае, электронно-зондовый анализ может приводить, например, к завышению конечной суммы содержаний. Напротив, метод ЛА-ИСП-МС имеет возможность определения состава минерала вместе с микро- и нановключениями и даже производить диагностику микровключений. Если последняя задача не стоит, то для сравнения составов одноименных минералов используются в основном минералы без крупных включений. С помощью ЛА-ИСП-МС, в отличие микрозондового анализа, не всегда можно точно определить изоморфные примеси в минерале, даже если тренд импульсов является ровным. Относительно ровный тренд может быть обеспечен, например, равномерным распределением нановключений.

ЛА-ИСП-МС метод дает уникальную возможность определения состава не только минералов, но и полного состава агрегатов, включая горные породы, особенно мелкозернистые. Ранее был предложен экспресс-метод определения элементов-примесей в донных осадках озер Урала, который успешно заменил ИСП-МС и силикатный анализы, избегая растворения (Maslennikova et al., 2020). Пробоподготовка связана только с необходимостью получать спрессованную таблетку осадка. Удачным оказался наш опыт определения полного состава трапповых базальтов, включая РЗЭ (Maslennikov et al., 2025). Для изучения состава колчеданоносных вулканогенных пород этот метод пока не применялся. Скорее всего, он будет пригоден для определения состава афировых эффузивов.

Метод ЛА-ИСП-МС использовался для диагностики скрытых включений минералов (Maslennikov et al., 2009). Под скрытыми понимаются минералы, до определенного момента не наблюдаемые в оптическом микроскопе на поверхности аншлифа. Микровключения редких минералов мо-

гут находиться на некоторой глубине и при прохождении лазера до глубины 80 мкм выделяются в виде экстремальных импульсов на тренде ЛА-ИСП-МС. Одновременно выделяется либо один экстремум, либо как минимум два-три коррелирующих пика. В первом случае можно только догадываться, как правило, о самородной форме элемента. Во втором случае по максимальным значениям отчетливых пиков иногда удается рассчитать примерную формулу минерального микровключения.

Гораздо сложнее работать с нановключениями минералов, которые на поверхности ЛА-ИСП-МС тренда не отражаются и почти не отличаются от изоморфных примесей элементов. Для предположительной диагностики минерала можно использовать совпадение линии стехиометрического состава предполагаемого минерала и поля фигуративных точек на диаграмме. Полное совпадение содержаний, полученных, как минимум, по 30 точкам, позволяет предположить название минерала. Если отчетливая корреляция отсутствует, то это, скорее всего, связано с нановключениями других минералов, содержащих аналогичные элементы. В сложных смесях этот прием не всегда работает.

Методика визуализации ЛА-ИСП-МС включает сканирование поверхности твердого образца импульсным лазером, абляцию материала, который затем транспортируется в ИСП-МС для картирования распределения элементов или изотопов с высокой чувствительностью (< 10 мкм). Процесс включает предварительное оконтуривание площади поверхности аншлифа, абляцию, детектирование и реконструкцию данных для визуализации пространственного распределения элементов в выбранном участке. Путем линейного прожигания поверхности препарата метод позволяет получать значения распределения элементов и строить геохимические микрокарты поверхностей образцов. При высокоразрешающем картировании (10–20 мкм) для получения карты участка размером 1 × 1 мм требуется от 2–3 до 6 часов (Артемьев и др., 2017; Large et al., 2009).

Результаты ЛА-ИСП-МС анализов обычно обрабатываются в программе Statistica или аналогичных программах с использованием корреляционного и других видов анализа. В таблицах используется среднее арифметические, стандартные отклонения, минимальные и максимальные значения, иногда среднее геометрическое, когда логнормальное распределение очевидно. В последнем случае при сопоставлении составов одноименных сульфидов нами успешно использовались медианные содержания элементов. Для распознавания минералого-геохимических ассоциаций хорошо зарекомендовал себя метод максимального корреляционного пути (Смирнов, 1981). Исходным материалом является половина прямоугольной корреляционной матрицы, в которой фиксируются только статистически значимые коэффициенты корреляции. Максимальный модуль коэффициентов корреляции ранжируется для каждого последующего элемента. Новый выбор не производится, если элемент с максимальным коэффициентом корреляции уже выбран. Сопоставимые результаты получаются при использовании факторного, кластерного и других видов статистической обработки результатов.

ПРИМЕРЫ НЕКОТОРЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ МЕТОДОМ ЛА-ИСП-МС

Гидротермальные трубы курильщиков

Задачи выявление типохимизма сульфидов и минералого-геохимической зональности гидротермальных труб современных и древних курильщиков наиболее эффективно решаются методом ЛА-ИСП-МС (Масленникова, Масленников, 2007; Revan et al., 2014; Масленников и др., 2017; Meng et al., 2019). В строении труб, как правило, выделяется три главных зоны: А – оболочка, сложенная инкрустационным пиритом, марказитом и/или сфалеритом, В – халькопиритовая крустификации внутренней стенки трубы и С – заполнение осевого канала марказитом, пиритом, сфалеритом, иногда кварцем, галенитом и баритом. Особенность подхода – привязка минералогической и геохимической зональности к микрофациям, обладающими определенными генетическими признаками. Микрофации соответствуют подзонам труб. В оболочках гидротермальных труб древних и современных черных курильщиков выделяются следующие подзоны: А1 – колломорфный пирит, переходящий вовнутрь стенки в дендритовидный пирит с субгедральными кристаллами марказита; А2 – агрегаты псевдоморфоз пирита и марказита по субгедральным кристаллам пирротина; А3 – эвгедральные кристаллы пирита в псевдоморфной сфалеритовой, кварцевой или халькопиритовой цементирующей массе. Зона В также подразделяется на три подзоны или микрофации: В1 – кристаллически-зернистый субгедральный халькопирит (реже изокубанит) с включениями кристаллов эвгедрального пирита, иногда

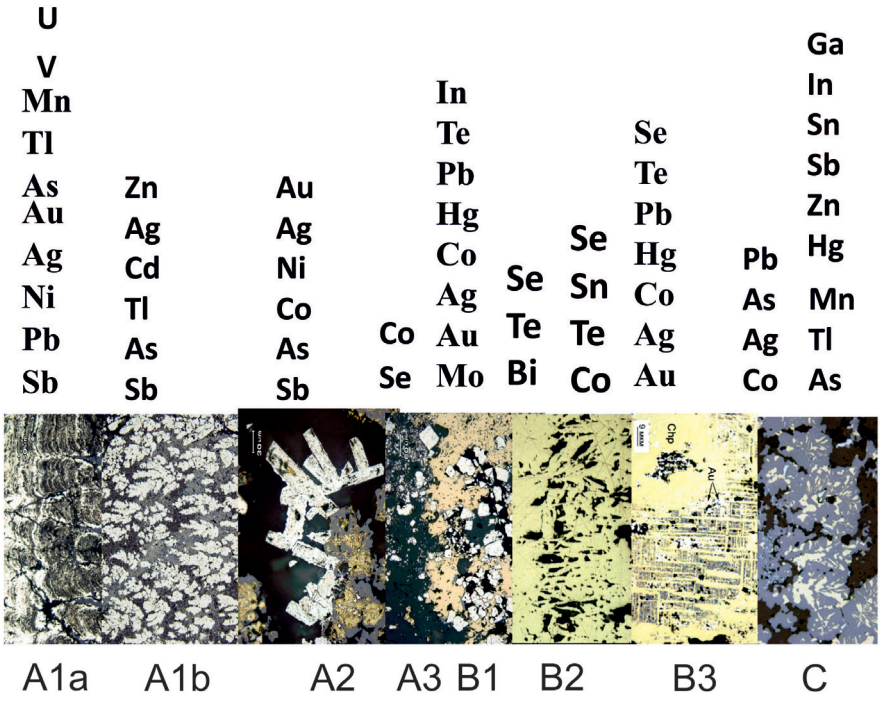


Рис. 1. Обобщенная модель минералого-геохимической зональности стенки гидротермальной трубы черного курильщика по данным ЛА-ИСП-МС по (Масленникова, Масленников, 2007; Масленников и др., 2019) с дополнениями.

A1a – колломорфный пирит; A1b – дендритовидный пирит и марказит; A2 – псевдоморфозы марказита по кристаллам пирротина в ассоциации со сфалеритом и халькопиритом; A3 – кварц с кристаллами пирита; B1 – халькопирит с кристаллами пирита; B2 – копьевидные кристаллы халькопирита; B3 – решетчатые продукты распада Cu-Fe-S твердого раствора в халькопирите; C – дендитовидные срастания сфалерита с халькопиритом.

Fig. 1. General model of mineralogical and geochemical zonation of a black smoker hydrothermal chimney wall based on LA-ICP-MS data, modified after (Maslennikova, Maslennikov, 2007; Maslennikov et al., 2019).

A1a – colloform pyrite; A1b – dendritic pyrite and marcasite; A2 – marcasite pseudomorphs after pyrrhotite crystals in assemblage with sphalerite and chalcopyrite; A3 – quartz with pyrite crystals; B1 – chalcopyrite with pyrite crystals; B2 – spear-like chalcopyrite crystals; B3 – exsolution lattice texture of the Cu-Fe-S solid solution in chalcopyrite; C – dendritic intergrowths of sphalerite with chalcopyrite.

в ассоциации с теллуридами, самородным золотом, галенитом и сульфосолями; B2 – кристаллически-зернистый халькопирит без включений минералов; B3 – копьевидные сростки субгедральных кристаллов халькопирита (иногда изокубанита), которые также как и в зоне B1 содержат редкие минералы. Канал также можно подразделить на две-три подзоны: C1 – марказитовая или пиритовая; C2 – сфалеритовая с включениями галенита, блеклой руды и самородного золота; C3 – кварцевая и/или баритовая, реже кальцитовая и тальковая (Масленникова, Масленников, 2007; Maslennikov et al., 2017; Масленников и др, 2019). Типичная минералого-геохимическая зональность гидротермальной трубы ордовикского аналога черного палеокурильщика (месторождение Яман-Касы), полученная методом ЛА-ИСП-МС представлена на рис. 1.

Черные курильщики, формирующиеся на ультрамафитовом основании, например, курильщики поля Рейнбоу, имеют иную минералого-геохимическую зональность (Масленников и др., 2019, 2024б): подзона A0 иногда представлена тонким слоем гетита с примесью опала; подзона A1 сложена псевдоморфозами халькопирита и борнита по колломорфному пириту в ассоциации с гетитом; подзона A2 – дигенитом с вкрапленностью магнетита, а подзона A3 – борнитом в ассоциации со сфалеритом. В подзоне B1 доминирует псевдоморфный борнит, образовавшийся по зернистому халькопириту в ассоциации с кобальтином. Подзона кристаллически-зернистого халькопирита B2 почти лишена минеральных включений, а в подзоне B3 доминируют кристаллы халькопирита в срастании с продуктами распада твердых Fe-Cu-Fe растворов (γ- фаза по (Мозгова и др., 2002)).

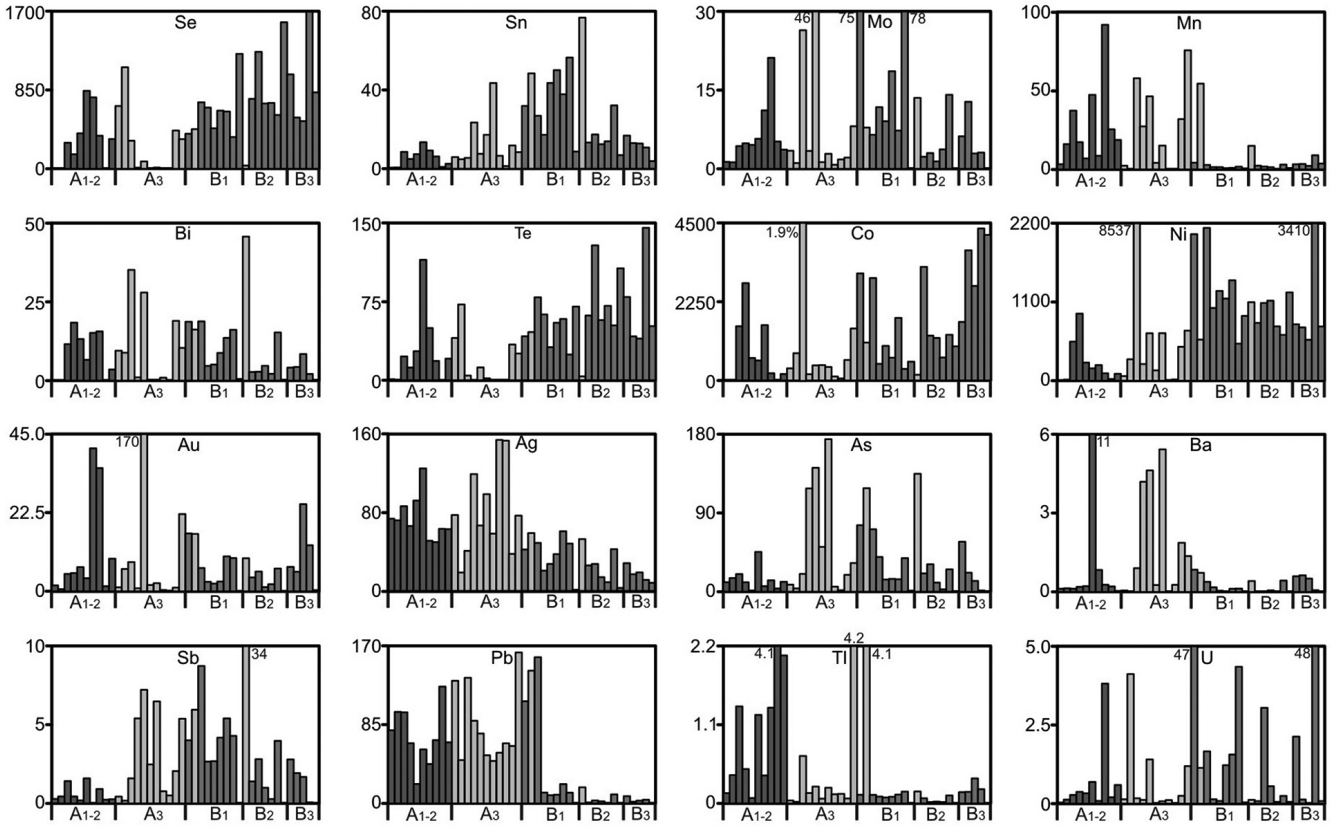


Рис. 2. Распределение химических элементов по точечному микропрофилю через стенку поперечного среза дигенит-борнит-халькопиритовой трубки (обр. 4819-13б1).

A1-2 – дигенит, A3 – борнит, B1, B2 – халькопирит с включениями борнита; B3 – продукты распада твердого раствора Cu-Fe-S (γ-фаза по (Мозгова и др., 2002)).

Fig. 2. Distribution of chemical elements along the point microprofile across the wall of the digenite-bornite-chalcopyrite chimney cross-section (sample 4819-13b1).

A1-2 – digenite; A3 – bornite; B1, B2 – chalcopyrite with bornite inclusions; B3 – exsolution products of the Cu-Fe-S solid solution (γ-phase after (Mozgova et al., 2002)).

В главных подзонах или микрофациях стенки поперечного среза трубки содержания элементов-примесей меняются (рис. 2). Элементы высокотемпературной ассоциации (Se, Te, Co) изоморфно концентрируются в высокотемпературном халькопирите. Обратная тенденция отмечается для низкотемпературной (Ag, Mn, Tl, Pb, Ba) и гидрогенной (V, U, W) ассоциаций. Основное количество As, Sb, Sn и Mo нарастает в средней части стенки трубки, сформированной при средних температурах в виде микровключений теннантита, молибденита и станнина (подзоны A3 и B1). Вместе с тем, очевидно, что концентрация некоторых элементы имеет двойственную природу. Например, Ni, образует единичные всплески содержаний во внешней зоне трубки за счет включений кобальтпентландита в дигените и халькопирите в подзоне A3-B1, так и связан с γ-фазой в подзоне B3.

Более полное впечатление о химической зональности дигенит-борнит-халькопиритовой трубки (обр. 4819-13б) дают данные микротопохимического картирования методом ЛА-ИСП-МС в поперечном сечении трубки микрокурильщика (рис. 3). В наружном слое (подзона A0-A1) оболочки трубки концентрируется большинство литогенно-гидрогенных элементов (Mg, Al, Si, K, Th, Ti), очевидно, представляющих алюмосиликатный осадок, выпавший из взвеси на поверхность трубки совместно с оксигидроксидами Fe и Mn. Здесь же наблюдается повышение содержаний Mn и V, которые могут быть полигенными. Концентрации Mn, скорее всего, связаны с его гидроксидами. Часть V может концентрироваться на оксигидроксидах Fe и Mn, а также в микровключениях магнетита рассеянного в оболочке трубки. Позиция Pt совпадает с позицией литогенно-гидрогенных элементов. Интересно,

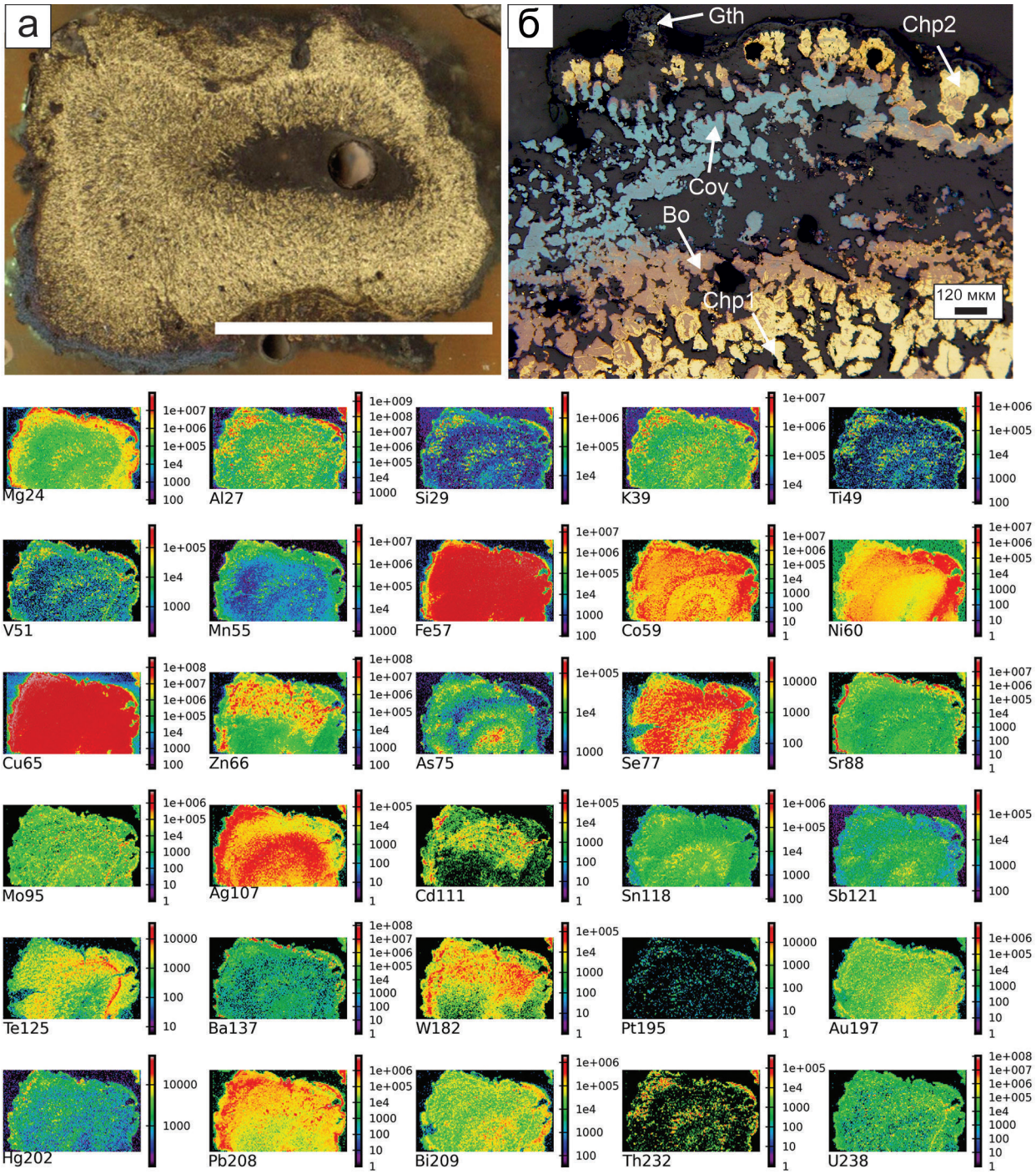


Рис. 3. Дигенит-борнит-халькопиритовая трубка микрокурильщика, гидротермальное поле Рейнбоу, обр. 4819-13б: а – общий вид поперечного среза трубки, масштаб 1 см; б – последовательная смена сверху вниз минеральных подзон от наружной части трубы к внутренней в отраженном свете; внизу – ЛА-ИСП-МС микрокарты распределения элементов в половине перечного сечения трубки.

Chp – халькопирит; Bo – борнит; Cov – ковеллин; Gth – гётит.

Fig. 3. Digenite-bornite-chalcopyrite microsmoker chimney, Rainbow hydrothermal vent field, sample 4819-13b: a – general view of the chimney cross-section, scale bar 1 cm; б – sequential change of mineral subzones from top to bottom from the outer to the inner part of the chimney in reflected light; in the bottom – LA-ICP-MS micromaps of element distribution in a half of the chimney cross-section.

Chp – chalcopyrite; Bo – bornite; Cov – covellite; Gth – goethite.

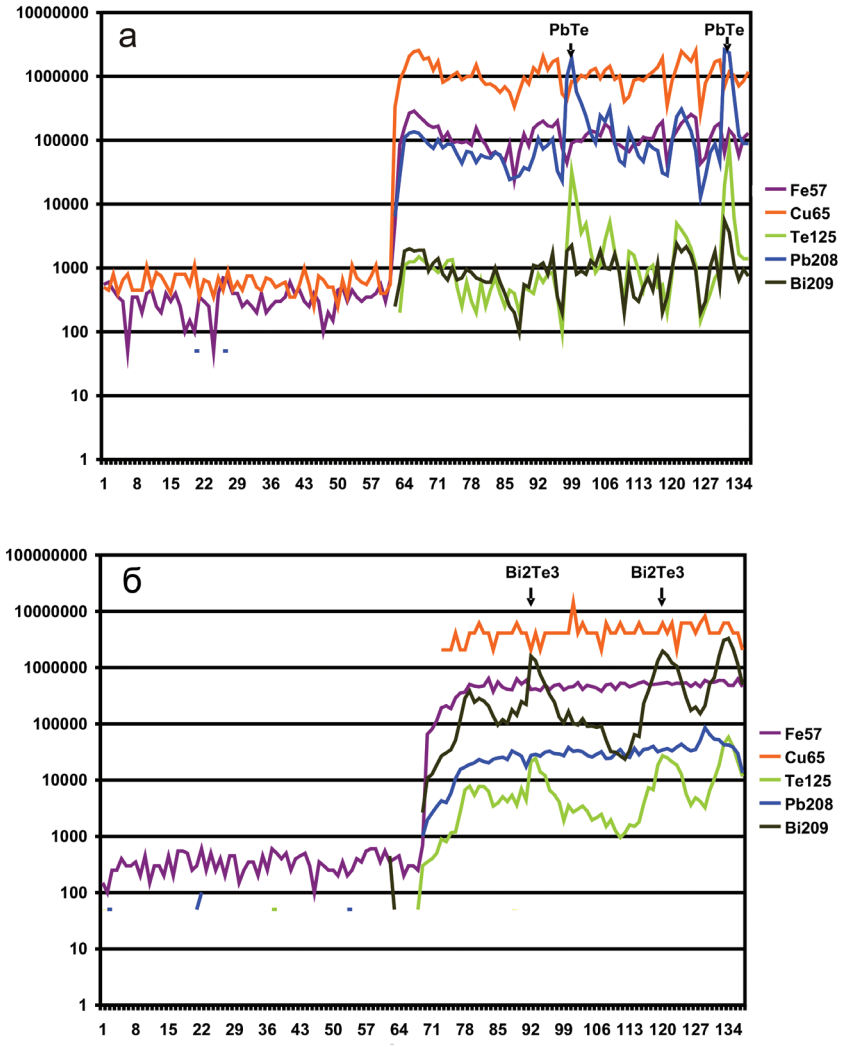


Рис. 4. Пример определения включения теллуровисмутита (а) и алтаита (б) в халькопирите черного палеокурильщиака медно-цинково-колчеданного месторождения Яман-Касы (Maslennikov et al., 2009).

Fig. 4. Example of identification of tellurobismuthite (a) and altaite (б) inclusions in chalcopyrite from the black paleosmoker of the Yaman-Kasy Cu–Zn massive sulfide deposit (Maslennikov et al., 2009).

что значительная часть перечисленных элементов распространена в подзонах A2 и B2, что не находит простого объяснения. Возможно, эти элементы в какой-то мере имеют не только литогенно-гидрогенное, но и гидротермально-осадочное происхождение. Другой вариант – глубокое проникновение океанской воды вовнутрь трубки с привносом Mg, Si, Al, K, V, U и других элементов гидрогенной ассоциации. Появление Sr совместно с Ba в подзоне A1 обусловлено его изоморфным вхождением в барит, который выявлен в оболочке трубки по результатам электронно-зондового микроанализа. Загадочной остается природа Hg, которая локализуется в основном в подзонах A1 и A2 и, вероятно, связана с присутствием сфалерита. Часть Pb, судя по микрокарте, присутствует в подзоне B1 совместно со сфалеритом. Цинк, Cd, W и, частично, Pb показывают близкую картину распределения в подзоне B3, при этом для распределения Cd характерна тонкая ритмичность. В подзоне B1 аномалии Co и Ni связаны с микровключениями кобальтпентландита. Теллур, Mo и U концентрируются, в основном, на границе подзон B1 и B2. В подзонах A2, A3 и B3 концентрируется Ag. Очевидна двойственная природа этого элемента. В оболочке трубки основными концентраторами Ag являются дигенит и борнит, в канале – изокубанит. Распределение Au и Bi имеет двойственную природу: они локализуются как в подзоне A1, так и в зоне B. В оболочке трубки Bi^{3+} и Ag^{+} входят в состав борнита как изоморфные примеси,

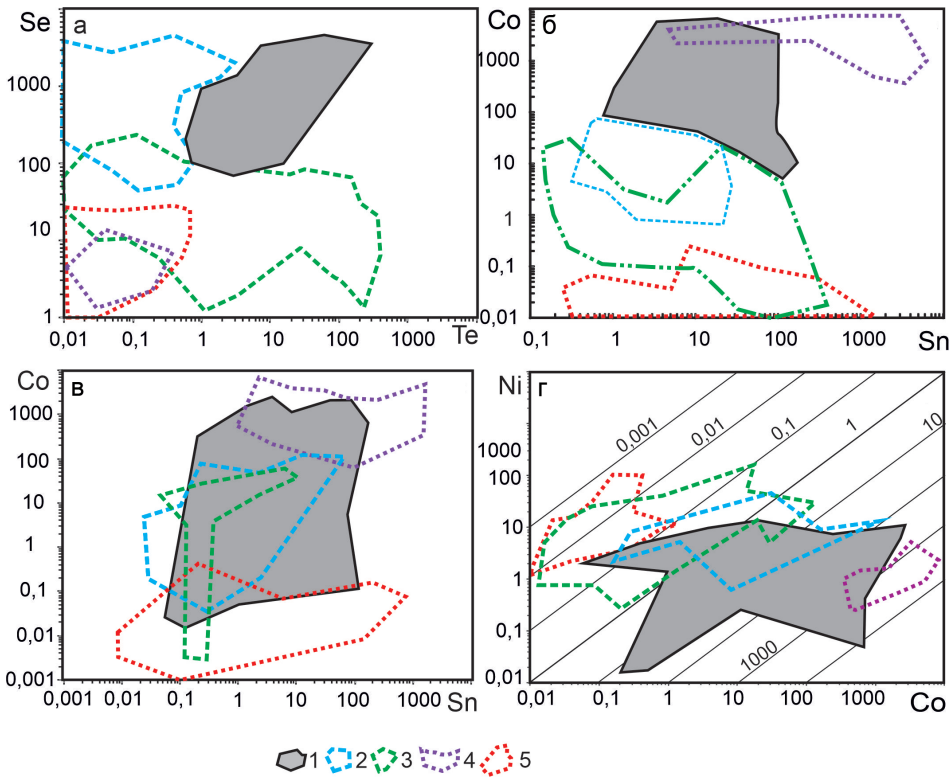


Рис. 5. Дискриминационные диаграммы по данным ЛА-ИСП-МС, включающим халькопирит (а, б), сфалерит (в) и колломорфный пирит (г) черных (1), серых (2, 3) и бесцветных (4, 5) курильщиков из разных геодинамических обстановок: 1 – срединно-океанические хребты на базальтовом основании; 2 – горячие точки; 3 – островодужные бассейны; 4 – гидротермальное поле Рейнбоу (САХ); 5 – срединно-океанические хребты и островодужные бассейны на базальтовом основании.

Fig. 5. Discrimination diagrams based on LA-ICP-MS data including chalcopyrite (а, б), sphalerite (в), and colloform pyrite (г) from black (1), gray (2, 3), and colorless (4, 5) smokers from different geodynamic settings: 1 – mid-oceanic ridges on basalts; 2 – hotspots; 3 – island-arc basins; 4 – Rainbow hydrothermal field (Mid-Atlantic Ridge); 5 – mid-oceanic ridges and island-arc basins on basalts.

а Au – как нанопродукт субмаринного гипергенеза исходных сульфидов, в подзоне В3 обычно встречаются видимые под микроскопом микровключения самородного золота. Распределение повышенных концентраций Se четко очерчивает зону В, представленную высокотемпературным халькопиритом. Судя по аналогии в распределении полей As и Sb эти два элемента входят в состав нановключений теннантита в подзонах А2 и В3. Они также ассоциируют с радиальными трещинами в трубке.

В практике изучения состава минеральных микровключений в сульфидах труб древних и современных курильщиков широко используются всплески на трендах импульсов. На рисунке 4 представлен пример реализации этого приема при ЛА-ИСП-МС диагностике алтаита и теллуровисмутита в халькопирите гидротермальной трубки палеокурильщика из месторождения Яман-Касы. При желании, используя значения вершин всплесков импульсов, можно рассчитать формулу минеральных микровключений.

Решение задачи дискриминации типов курильщиков, сформированных в различных обстановках, иллюстрируется на примере разнообразных диаграмм, построенных на основе сравнений содержаний элементов-примесей в одноименных минералах. Так, на диаграмме Se-Te по максимальным содержаниям как селена, так и теллура в халькопирите выделяется поле черных курильщиков, формирующихся в срединно-океанических хребтах (рис. 5а). Черные и серые курильщики горячих точек при высоких содержаниях Se отличаются низкими содержаниями Te. Широкие вариации содержаний Te вплоть до максимальных – характерная черта серых курильщиков, связанных с островодужными бассейнами. Поля бесцветных курильщиков (диффузеров) соответствуют низким содержаниям как Se, так и Te применительно к любым обстановкам

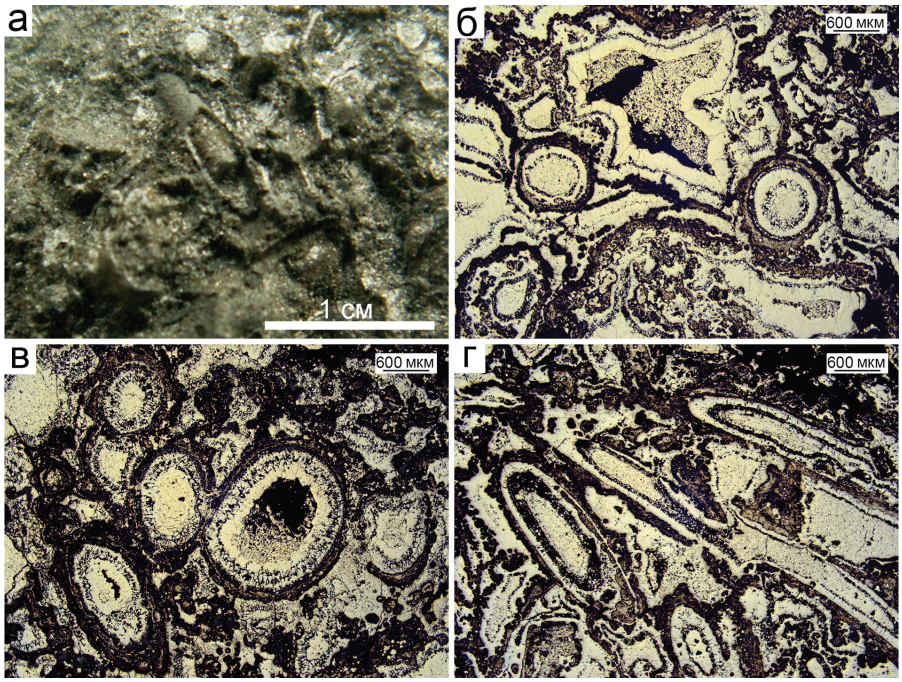


Рис. 6. Пиритовые биоморфозы мелких трубчатых червей: а – внешняя трубчатая биоморфозы; б – ассоциация трубчатых биоморфоз и гидротермальных каналов (поперечное сечение); в – близкое расположение мелких трубчатых червей, поперечное сечение; г – то же самое, косое и продольное сечения. Дергамышское кобальт-медноколчеданное месторождение, образцы D-2014-1и D-13-84-2.

Fig. 6. Pyrite biomorphoses of small tube worms: a – external tubular biomorphosis; б – association of tubular biomorphoses and hydrothermal vents (cross-section); в – close arrangement of small tube worms, cross-section; г – the same, oblique and longitudinal sections. Dergamysh Co-bearing massive sulfide deposit, samples D-2014-1 and D-13-84-2.

колчеданообразования. Поля перекрытия серых и бесцветных (мерцающих) курильщиков, очевидно, фиксируют содержания этих элементов, характерные для светло-серых курильщиков (рис. 5а).

Не менее информативной является дискриминационная диаграмма Co-Sn (рис. 5б). С повышением содержаний Co курильщики выстраиваются в ряд: бесцветные – серые – черные. Исключение представляют бесцветные диффузеры, формирующиеся на ультрамафитах Срединно-Атлантического хребта (САХ): содержания Co и Sn в халькопирите и изокубаните этих диффузеров достигают максимальных значений. Подобная позиция полей наблюдается на диаграмме Co-Sn для сфалерита и вюртцита, однако поле черных курильщиков на этой диаграмме значительно перекрывает и другие поля (рис. 5в). На диаграмме Ni-Co для колломорфного пирита наблюдаются сходные взаимоотношения полей: при повышении содержаний Co бесцветные курильщики сменяются серыми и черными при завершении ряда бесцветными диффузерами, сформированными н ультрамафитах (рис. 5г).

Гидротермальные биоморфозы

Трубчатые гидротермальные биоморфозы распространены на многих колчеданных месторождения Урала и других регионов, включая системы современных черных курильщиков (Масленников и др., 2016). Трубки полихет часто обнаруживаются в тесном соседстве друг с другом (рис. 6). Стенка типичной трубчатой биоморфозы, образовавшейся по мелкой полихете, подразделяется на несколько зон или микрофаций, ограниченных по минеральному составу, микроструктурам и микротекстурам.

Анализ строения многочисленных биоморфоз мелких трубок червей позволяет в обобщенном виде реконструировать зональность. Зона А (микрофация А) включает в себя оболочку пиритовой трубки, сложенную колломорфным пиритом. Колломорфный пирит подзоны А участками замещен агрегатами фрамбоидального и мелкозернистого пирита, которые преобладают в зоне В в ассоциации с доломитом и марказитом. Крупнозернистый марказит – главный минерал зоны С. Осевая часть трубки (подзона D) остается полой или заполнена мелкозернистыми агрегатами, содержащими включения фрамбоидального и колломорфного пирита.

Таблица. Химический состав разновидностей дисульфидов Fe мелких минерализованных полихет Дергамышского кобальт-медноколчеданного месторождения по данным ЛА-ИСП-МС анализа (г/т)

Table. Chemical composition of Fe disulfide varieties of small mineralized polychaetes of the Dergamysh Co-bearing massive sulfide deposit according to LA-ICP-MS data (ppm)

Минерал	Зона	n/σ	V	Mn	Fe*	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Mo	Ag
Py1c	A	19	15	95	45.5	603	189	1169	215	126	17	26	1.97
		σ	8.5	41	0.0	93	59	351	79	67	4.6	8.5	0.71
Py1,2a	B	8	3.7	7	45.5	7.3	8.0	42	58	19	12	0.9	0.12
		σ	2.6	8	0	4.4	6.5	26	36	19	5.8	1.1	0.05
Py1f	B	4	12	47	45.5	99	49	336	167	240	14	20	0.84
		σ	6.2	25	0.0	95	27	110	40	66	3.1	5.4	0.18
Ms2s	C	12	2.0	2	45.5	29	4.3	30	25	146	15	1.7	0.08
		σ	2.1	1.5	0.0	21	2.8	17	21	100	8.8	0.9	0.06
Py2s	D	11	9.5	15	45.5	32	5.9	26	129	113	7.1	0.4	0.13
		σ	6.3	15	0.0	31	3.0	12	246	123	3.4	0.2	0.13
Минерал	Зона	n/σ	Cd	Sn	Sb	Te	Ba	W	Au	Tl	Pb	Bi	U
Py1c	A	19	3.6	1.98	138	0.2	8.8	0.16	0.27	13	29	0.011	0.59
		σ	0.8	0.58	43	0.12	4.8	0.11	0.08	6.4	8.6	0.016	0.20
Py1,2a	B	8	0.2	0.14	8.2	0.10	0.2	0.12	0.01	4.5	2.0	0.004	0.08
		σ	0.1	0.10	8.0	0.04	0.4	0.07	0.01	4.2	1.6	0.003	0.05
Py1f	B	4	1.7	1.12	136	0.07	1.8	0.07	0.13	15	21	0.006	0.29
		σ	0.6	0.46	63	0.05	1.3	0.03	0.05	1.7	13	0.004	0.11
Ms2s	C	12	0.1	0.13	21	0.39	0.2	0.09	0.02	3.4	5.1	0.287	0.08
		σ	0.1	0.09	11	0.21	0.2	0.06	0.01	2.2	2.1	0.226	0.06
Py2as	D	11	0.5	0.39	8.0	0.19	0.5	1.55	0.02	0.5	3.0	0.567	0.44
		σ	0.6	0.20	2.9	0.15	0.4	3.78	0.02	0.2	2.8	0.684	0.26

Примечание. Разновидности дисульфидов Fe: Py1c – колломорфный пирит; Py1f – фрамбоидальный пирит; Py2a – мелкозернистый пирит; Py2s – крупнозернистый ангедральный и субгедральный пирит с реликтовым фрамбоидальным и микропористым мелкозернистым; Ms2s – субгедральный марказит; n – количество анализов; σ – стандартное отклонение; * – мас. %.

Note. Fe disulfide varieties: Py1c – colloform pyrite; Py1f – framboidal pyrite; Py2a – fine-grained pyrite; Py2s – coarse-grained anhedral and subhedral with relic framboidal and microporous fine-grained pyrite; Ms2s – subhedral marcasite; n – number of analyses; σ – standard deviation; * – wt. %.

Высокие содержания Co, Ni, Cu, Pb, Zn, Mn, Sb, As, Mo и Ag, в основном, сконцентрированы в зоне A, а также там, где есть фрамбоидальный пирит. Крупнозернистые агрегаты пирита и марказита обеднены основными микроэлементами, за исключением разновидностей, содержащих реликтовый микропористый и фрамбоидальный пирит (таблица, рис. 7). В зоне C крупнозернистые агрегаты пирита обогащены Co, Ni, Cu, Sb, As, Bi и Pb за счет многочисленных реликтов мелкозернистого микропористого и фрамбоидального пирита. Кварц-доломитовые агрегаты помимо Ca, Mg и Si содержат Sr, As, V, Zn, Ga и Ba, особенно в местах, образовавшихся после замещения фрамбоидальным пиритом. Представленная геохимическая информация также наглядно иллюстрируется на микротопохимических картах (рис. 8). Оболочка трубки особенно отчетливо выделяются повышенными содержаниями Cu, Zn, Pb, Co, Ni, Mn, Mo, Ag. Кроме этого, Co, Ni, Pb, а также Bi фиксируют положение осевого, по-видимому, гидротермального канала. Ртуть и Tl образуют гало вокруг кольца фрамбоидального пирита.

Таким образом, в морфогенетических разновидностях пирита выстраивается ряд в порядке убывания количества большинства примесных

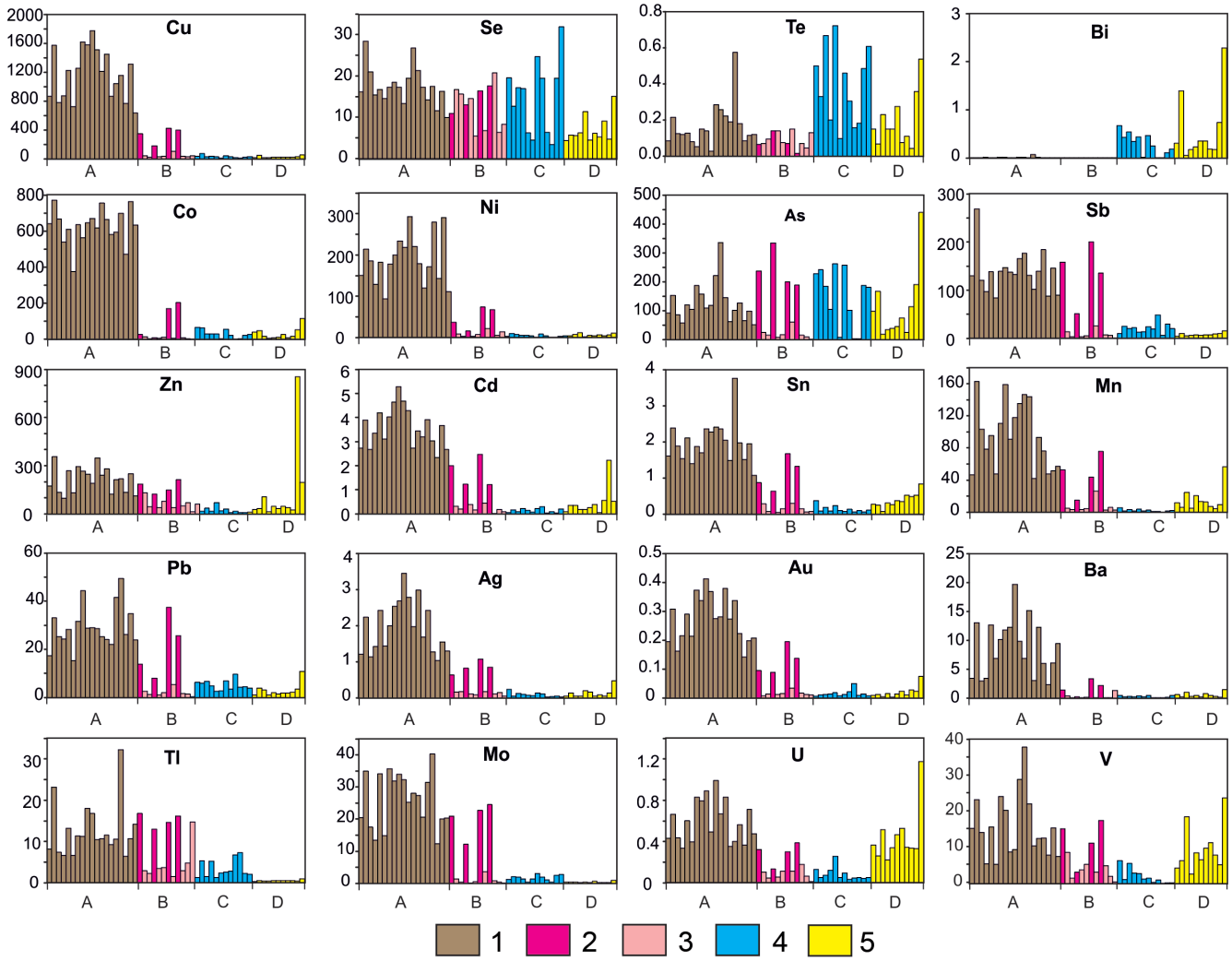


Рис. 7. Распределение элементов-примесей в сегменте поперечного сечения оруденелой полихеты.

1 – колломорфный пирит с редкими фрамбоидами; 2 – фрамбоидальный пирит; 3 – тонкозернистый пирит; 4 – грубозернистый марказит; 5 – грубозернистый пирит с реликтами фрамбоидальных и тонкозернистых разновидностей. Зоны A, B, C, D – см. текст.

Fig. 7. Distribution of trace elements in cross-section segment of the mineralized polychaete.

1 – colloform pyrite with rare framboids; 2 – framboidal pyrite; 3 – fine-grained pyrite; 4 – coarse-grained marcasite; 5 – coarse-grained pyrite with relics of framboidal and fine-grained varieties. Zones A, B, C, D – see text for explanation.

элементов: слоистый → коллофорфный → фрамбоидальный → пористый мелкозернистый → ангедральный и субгедральный зернистый пирит и марказит.

Сульфидные диагениты

Сульфиды грубообломочных кластогенных рудных фаций отражают состав гидротермальных продуктов, поскольку многие рудокласты сохраняют первичные черты исходных руд. В мелкообломочных сульфидных турбидитах, особенно, в кровле слоев доминируют диагенетические сульфиды, которые по составу элементов-примесей напоминают первичные рудокласты. В результате гальмиролиза и диагенеза тонкообломочные рудокластиты превращаются в пиритовые, халькопиритовые, сфалеритовые, борнитовые, теннантит-тетраэдритовые, галенитовые, баритовые, гематитовые и магнетитовые диагениты. Последние три типа относятся к гальмилититам – продуктам полного выщелачивания (баритовые) или окисления сульфидных рудокластитов. Среди редких минералов установлены аутигенные сульфиды, селениды, теллуриды, стибниды, сульфоарсениды, сульфосоли и разнообразные самородные металлы и полуметаллы. Каждая минеральная разновидность диагенитов характеризуется своими ассоциациями редких

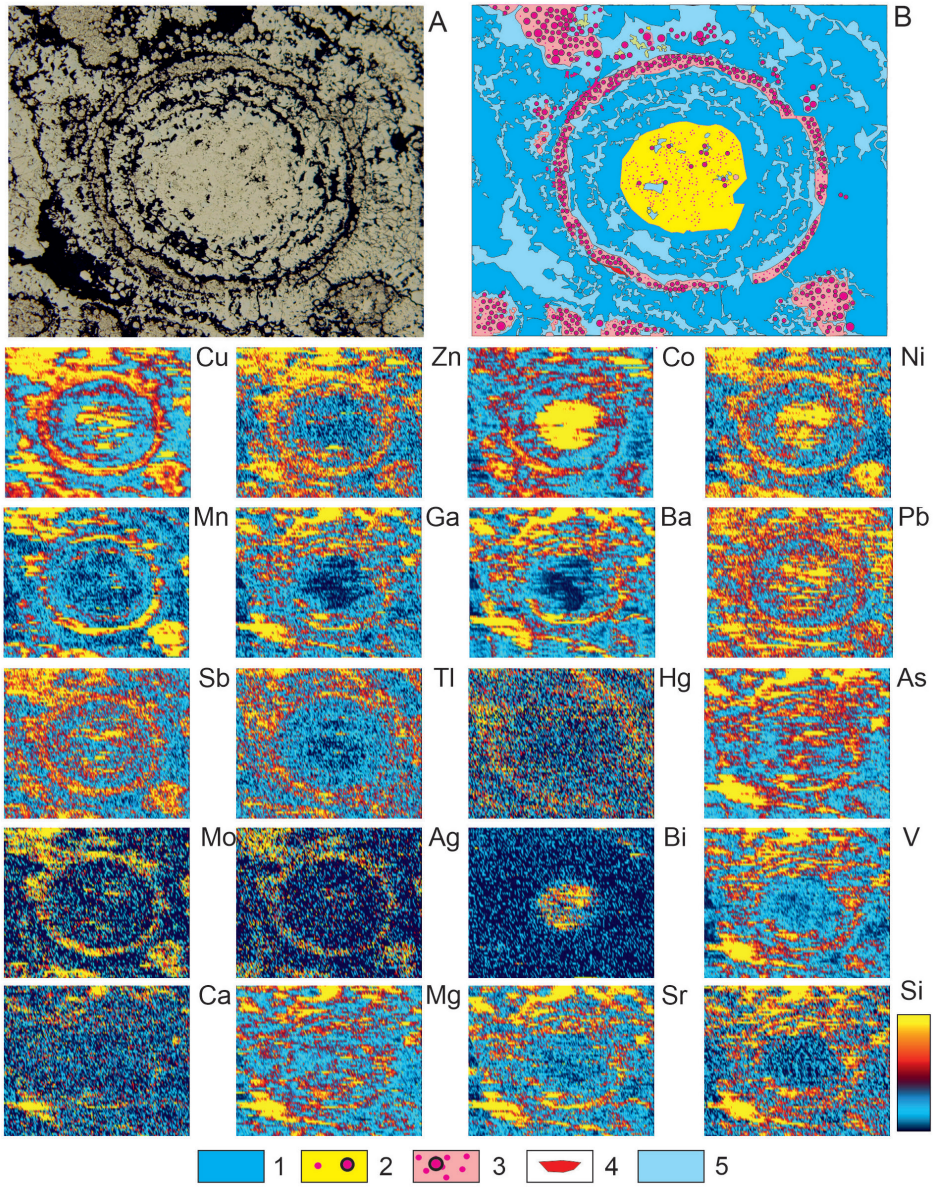


Рис. 8. Распределение концентраций химических элементов в поперечном срезе оруденелой гидротермальной биоморфозы по полихете (диаметр 1 мм).

1 – крупнозернистый пирит и марказит с реликтовым фрамбоидальным и мелкозернистым микропористым пиритом; 2 – мелкозернистый микропористый пирит; 3 – кварц и доломит; 4 – фрамбоидальный пирит; 5 – колломорфный пирит.

Fig. 8. Distribution of chemical element concentrations in cross-section of the mineralized hydrothermal biomorphosis after polychaete (diameter 1 mm).

1 – coarse-grained pyrite and marcasite with relict framboidal and fine-grained microporous pyrite; 2 – fine-grained microporous pyrite; 3 – quartz and dolomite; 4 – framboidal pyrite; 5 – colloform pyrite.

минералов, в том числе в зависимости от исходного состава рудокластов и от состава рудовмещающих формаций (Maslennikov et al., 2019). Эта зависимость проиллюстрирована на основе ЛА-ИСП-МС анализа хайкопиритовых диагенитов (Масленников, 2025). Гораздо меньше ЛА-ИСП-МС данных по другим минеральным типам диагенитов.

Наибольшим распространением пользуются пиритовые диагениты, которые встречаются в разнообразных обстановках. При проведении прогнозно-поисковых работ важна диагностика колчеданоносных горизонтов по составу пиритовых диагенитов. Пирит диагенитов в колчеданоносных горизонтах представлен фрамбоидальными, кон-

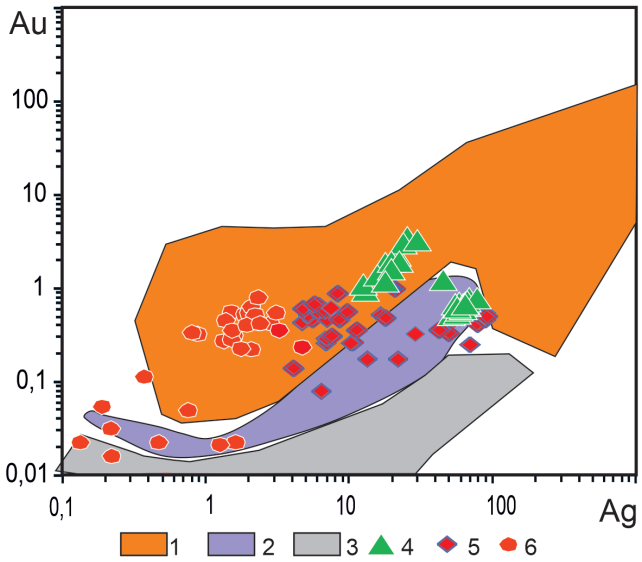


Рис. 9. Дискриминационная диаграмма Au-Ag с полями пирита из колчеданоносных вулканогенно-осадочных горизонтов Урала (1), надрудных толщ колчеданоносных регионов Урала (2), осадочных толщ внутриконтинентальных бассейнов (3), черных сланцев золоторудного месторождения Кумтор (4) и нефтяных сланцев баженовской свиты (5 – фрамбоиды, 6 – конкреции).

Fig. 9. Au-Ag discrimination diagram with fields of pyrite from massive sulfide volcanosedimentary horizons of the Urals (1), supra-ore strata of massive sulfide regions of the Urals (2), sedimentary strata of intracontinental basins (3), black shales of the Kumtor gold deposit (4) and oil shales of the Bazhenovskaya Formation (5 – framboids; 6 – nodules).

крециональными и ангедральными разновидностями. Все они встречаются и в безрудных вулканогенно-осадочных и осадочных горизонтах. Оказалось, что в пирите околорудных диагенитов, наряду с теллуридами Ag, нередко концентрируется самородное золото. Для диагностики рудной продуктивности наиболее очевидной оказалась диаграмма Au-Ag, на которой пиритовые диагениты, ассоциирующие с колчеданоносными горизонтами, отличаются от диагенетического пирита безрудных, золоторудных и нефтегазоносных осадочных толщ повышенными содержаниями как Au, так и Ag. Для сравнения использованы анализы по пириту черносланцевых и и алевропесченых отложений протерозоя Башкирского антиклиноория и Карелии, юрских отложений Русского моря. Отдельно представлены поля распространения фигуративных точек фрамбоидального и конкреционного пирита нефтяных сланцев баженовской свиты, отличающихся высокой металлоносностью (Ivanov et al., 2020), а также фрамбоидального пирита золоторудного месторождения Кумтор (рис. 9). Оказалось, что индикаторные содержания Au и Ag в пирите, свидетельствующие о колчеданоносности вулканогенно-осадочного горизонта составляют > 3 и > 100 г/т, соответственно.

Гематитовые и магнетитовые госсаниты

Гематитовые и магнетитовые госсаниты относятся к группе оксидно-железистых диагенитов, образовавшихся по окисгидроксидно-железистым продуктам субмаринного окисления сульфидных отложений. Чаще всего встречаются госсаниты, смешанные с известковистым и/или гиалокластогенным материалом, также испытавшим гальмиролиз (Maslennikov et al., 2012).

Госсаниты, так же как и сульфидные диагениты, обогащены разнообразными аутигенными редкими минералами, которые в большинстве случаем с трудом различаются под оптическим микроскопом или только частично угадываются при электронно-микроскопических исследованиях. Актуальным становится проблема приблизительной диагностики скрытых минералов, которая, с одной стороны, может быть решена на основе изучения экстремумов импульсов на ЛА-ИСП-МС трендах, а с другой – может быть реализована графическим образом на основе сравнения соотношений содержаний микроэлементов в гематите и магнетите с соотношениями в известных минералах. Последний прием рассмотрим на примере магнетит-гематитовых госсанитов Молодежного медноколчеданного месторождения, в которых методом ЛА-ИСП-

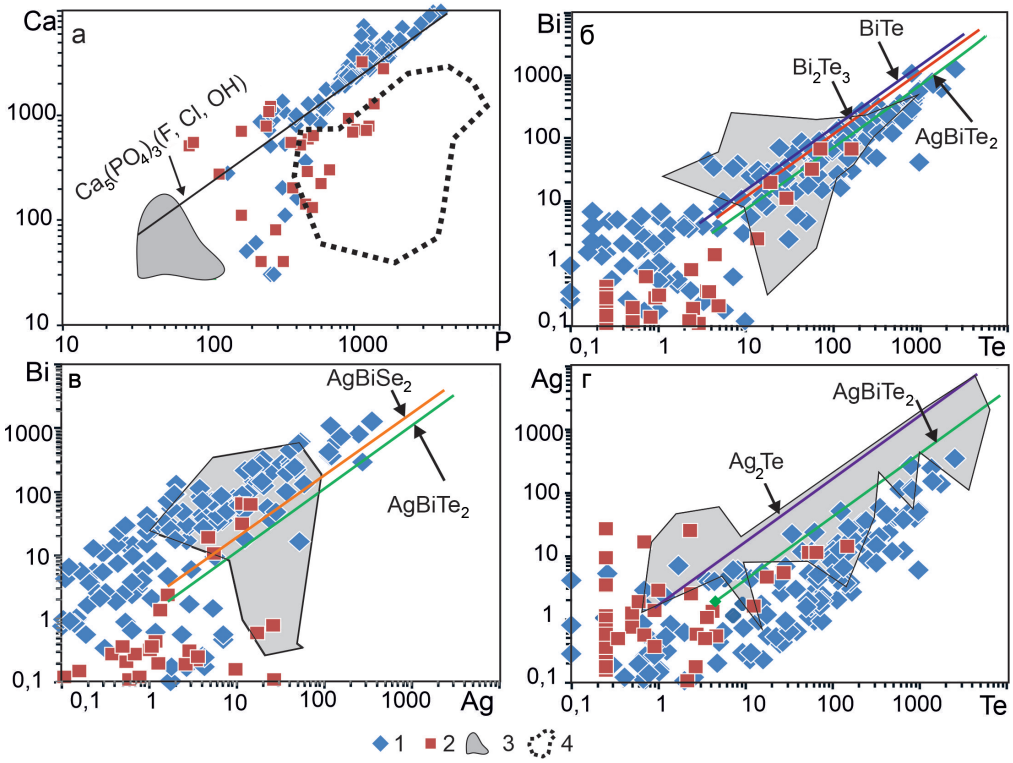


Рис. 10. Диаграммы Ca–P (а), Bi–Te (б), Bi–Ag (в) и Ag–Te (г) для определения скрытых минералов в гематите (2) и магнетите (3) госсанитов Молодежного медноколчеданного месторождения; 3 – пирит реликтовый; 4 – поле гетита госсанов современных гидротермальных полей (Рейнбоу, Победа, Галапагосский центр) по (Maslennikov et al., 2023; Масленников и др., 2024б).

Fig. 10. Ca–P (a), Bi–Te (б), Bi–Ag (в) and Ag–Te (г) diagrams for the identification of hidden minerals in hematite (2) and magnetite (3) of gossanites from the Molodezhnoe massive sulfide deposit; 3 – relict pyrite; 4 – goethite from gossanites of modern hydrothermal fields (Rainbow, Pobeda, and Galapagos Center) (Maslennikov et al., 2023, 2024b).

МС подтвердились широкие вариации содержаний апатита и теллуридов Bi в пседоморфозах гематита по сульфидным микрорудокластам.

На диаграмме рис. 10а большинство фигуративных точек совпадает со стохиометрическим составом апатита, который затем был обнаружен микрозондовым анализом в порах псевдоморфоз гематита по крупным рудокластам в ассоциации с кварцем и кальцитом. Смещение точек в сторону Ca свидетельствует в пользу примеси кальцита. Более проблематичным является объяснение некоторых точек, смещенных в сторону в сторону поля гетита современных госсанитов, связанных с гальмиролизом черных курильщиков. Очевидно гематит содержит реликты сорбированного фосфора.

В простом случае, когда присутствует единственный редкий минерал составы соотношения элементов, свойственные идеальным, обычно точно совпадают. Однако в случае определения разнообразных теллуридов графическая диагностика редких минералов усложняется. На рис. 10б большинство точек совпадает с линией волынскита, встречающегося на Молодежном месторождении. Однако максимальные отношения Bi/Te приближаются к составам теллуровисмутита и цумоита, что подтверждается в определением этих минералов методом электронно-зондового анализа. Значительное смещение точек в сторону повышенных содержаний Te, вероятно, связано с присутствием других теллуридов и, возможно, самородного теллура, находки которого на этом месторождении пока неизвестны. Версия о широком распространении волынскита и науманнита не подтверждается на примере диаграммы Bi-Ag (рис. 10в). Очевидно, в псевдоморфозах гематита по сульфидам доминируют минералы с высокими отношениями Bi/Ag (теллуровисмутит, цумоит). На диаграмме Ag-Te (рис. 10г) гессит ассоциирует только с реликтовым пиритом. Линия волынскита имеет максимально близкое отношение Ag/Te по сравнению фигуративными точками гематита, смещение которых в сторону низких отношений Ag/Te свидетельствует о доминировании других теллуридов и, возможно, самородного теллура.

ОБСУЖДЕНИЕ

Новизна нашего подхода заключается в генетической привязке данных ЛА-ИСП-МС к рудным фациям и микрофациям разнообразных рудно-формационных типов колчеданных месторождений. Наиболее интересные результаты для оценки условий минералообразования получены при изучении минералого-геохимической зональности гидротермальных труб курильщиков древних и современных колчеданных месторождений. Как показано на рис. 1 применительно к черным курильщикам оболочка трубы (зона А) по направлению во внутрь последовательно состоит из микрофаций колломорфного пирита (А1), дендритовидных агрегатов марказита или сфалерита и псевдоморфоз пирита по пирротину (А2), эвгедрального пирита (А3). В этом же направлении гидротермально-осадочное накопление сульфидов сменяется гидротермально-метасоматическим, увеличиваются температуры минералообразования. В колломорфном пирите концентрируются Au, Ag, Pb, Tl, Mn, V и U. В марказите сосредоточены Ag и As, в сфалерите – Ga, Ag, Cd и Sb. Псевдоморфозы пирита по пирротину обогащены Au. Эвгедральный пирит характеризуется повышенными содержаниями Co и Se. Крустификация внутренней стенки трубы (зона В) состоит из трех микрофаций. Микрофация В1 – мелкозернистый халькопирит, иногда решетчатые изокубанитоподобные продукты распада твердых растворов (ПТР) с включениями кристаллов эвгедрального пирита теллуридов, реже сульфотеллуридов и сульфосолей с галенитом и самородным золотом. Соответственно, халькопирит микрофации В1 обогащен Te, Se, Mo, Co, Ag, Au, Hg, Bi, As, In и Pb. Микрофация В2, представленная крупнозернистыми агрегатами ангедрального и субгедрального халькопирита, характеризуется максимальными содержаниями Se и In при минимальных содержаниях других элементов. Микрофация В3, сложенная субгедральными кристаллами халькопирита с реликтами ПТР, по концентрациям и спектру химических элементов соответствует микрофации В1. Канал трубы (Зона С) обычно заполнен сфалеритом в присутствии пирита, марказита. Сфалерит содержит микровключении галенита, теннатит-тетраэдрита и самородного золота и, соответственно, характеризуется повышенными содержаниями Ga, In, Sn, Hg, As, Pb, Au и Ag (Масленников и др., 2019). Контрастность такой зональности ослабевает применительно к серым, белым (светло-серым) и бесцветным аналогам палеокурильщиков. В целом, выявлена минералого-геохимическая зональность, которая соответствует количественной минералого-геохимической модели температурной эволюции гидротермальных труб (Третьяков, Масленников, 2017).

Опираясь на генетическую привязку к минеральным микрофациям, могут выделены минералого-геохимические ассоциации, отражающие температурные условия минералообразования: высокотемпературные в крустификационном халькопирите черных курильщиков (Se, Bi, Co, Te), а также низкотемпературные в колломорфном пирите (Mn, Tl, Pb, As) и т. п. (Масленникова, Масленников, 2007; Maslennikov et al., 2009; Revan et al., 2014; Meng et al., 2019; Масленников и др., 2019). Аналогичное поведение элементов впервые установлено на примере черного курильщика поля Брокен Спур (CAX) (Butler, Nesbitt, 1999), месторождении Чаели-Кутлулар (Турция) (Revan et al., 2014) и на месторождениях Урала (Maslennikov et al., 2009, 2017), где халькопирит из внутренних зон содержит больше Se, чем из внешних, что также подтверждает модель температурно-контролируемого осаждения. Однако для полного понимания химического поведения халькопирита в колчеданных месторождениях необходимы дополнительные исследования.

Сочетание микрофациального анализа и метода ЛА-ИСП-МС показало свою эффективность для объяснения причин минералого-геохимического разнообразия месторождений колчеданного семейства. Благодаря применению метода ЛА-ИСП-МС к настоящему времени установлена зависимость состава микрофации крустификационного халькопирита курильщиков от состава рудовмещающих формаций: курильщики, ассоциирующие с ультрамафитами, отличаются повышенными содержаниями Se, Sn, Co, Ni, Au и U; базальтами – высокими концентрациями Co, Se и низкими Bi и Pb; риолит-базальтовыми комплексами – высокими содержаниями Te и Bi, иногда Co и умеренными Se; базальт-риолитовыми комплексами – повышенными As, Sb, Mo, Pb, Bi, иногда Ag, W и низкими концентрациями Co. Содержания Se и Co в халькопирите труб постепенно убывают, а Ba, Bi, Pb, Ag, Sb, Mo и W – возрастают по мере увеличения в рудовмещающих комплексах относительного количества кислых вулканитов (Масленников и др., 2010). Этот вывод подтверждается публикациями других исследователей, которые подтвердили зависимость состава сульфидов от состава от состава

рудовмещающих формаций. Сульфиды колчеданных месторождений, залегающие среди базальтов, обогащены Cu, Fe, Co, Se и Ni, а сульфиды колчеданных месторождений, формирующиеся в задуговых и вулканических дуговых условиях обогащены Pb, As, Sb и Ag.

Возможность разделения колчеданных месторождений по широкому спектру элементов-примесей в халькопирите доказана статистическими методами, такими как метод частичных наименьших квадратов (PLS-DA) (Carabello et al., 2023). Однако более убедительными для решения этой остаются двойные диаграммы элементов, имеющие более менее ясное генетическое значение. Повышенные содержания Se достигаются при температуре 350 °C (Auclair et al., 1987; Butler, Nesbitt, 1999). В противоположность этому, халькопирит, обедненный Se, образуется при средних и низких температурах (Rouxel et al., 2004). Теллур в халькопирите – индикатор средних температур и высокой гидротермальных окисленности флюидов (Jaireth, 1991), характерной для относительно зрелых островодужных гидротермальных систем (Grichuk, 2012). На основе ЛА-ИСП-МС данных показано, что состав курильщиков зависит от зрелости гидротермальных систем: палеокурильщики незрелых систем обогащены Co, зрелых – Bi, Pb, Ba и Tl, что отражает переход от стадии разложений фемических минералов к стадии разложения полевых шпатов (Масленников, 2012; Масленников и др., 2019), что также доказывается результатами физико-химического моделирования (Третьяков, 2015) и согласуется с экспериментальными данными (Пуртов и др., 2002).

По данным ЛА-ИСП-МС геохимическая специализация изменяется также в температурном ряду палеогидротермальных труб от черных и серых к белым и бесцветным аналогам современных курильщиков. В этом же ряду уменьшаются и сфалерите содержания изоморфных Se и In халькопирите, Co – в сфалерите и пирите, в пирите нарастает количество элементов средне- (As, Ga, Sb, Ag, Au) и низкотемпературной (Mn, Ba, Tl, Ni) ассоциаций, при росте отношение Ni/Co. Характерная черта халькопирита серых палеокурильщиков – высокие содержания Te в виде теллуридов при умеренных содержаниях Se. В конце ряда теллуриды Fe, Co и Bi исчезают, за исключением гессита в срастании с самородным золотом, появляются многочисленные сульфосоли и галенит. Предполагается, что в этом же ряду возрастает окисленность (SO_4^{2-}/H_2S) гидротермальных флюидов. Самым крайним членом рудно-фациального ряда являются гидротермально-биогенные пиритовые фации (диффузеры и диффузерные линзы), содержащие незначительное количество халькопирита и сфалерита. Для них характерны минимальные содержания большинства микроэлементов, в том числе и токсичных.

Пирит гидротермальных биоморфоз формировался в низкотемпературных условиях диффузного поступления гидротермальных флюидов. В колломорфных, слоистых и фрамбоидальных пиритовых оболочках трубок полихет, в основном, концентрировались элементы гидрогенной (U, V, W, Mo) ассоциации, которые могли осаждаться из морской воды в результате сорбции на органическом веществе или вследствие частичного окисления поверхностей первичного грейгита и пирита (Buttler, Nesbitt, 1999). Примечательно, что низкое содержание высокотоксичных элементов, таких как Tl и As, указывает на благоприятные условия окружающей среды для существования пригидротермальной фауны (Масленников и др., 2016).

В халькопиритовых диагенитах месторождений ультрамафит-мафитовой ассоциации очень много диагенетической Co-Ni минерализации (Melekestseva et al., 2023). Редкие минералы наиболее разнообразны в халькопиритовых диагенитах месторождений риолит-базальтовой ассоциации (уральский тип): разнообразные теллуриды, селениды, самородное золото, сложные сульфиды Ag, Sn, Cu, Ge, Re и V (Аюпова и др., 2017; Maslennikov et al., 2019). Сульфидные диагениты месторождений базальт-андезит-дацитовой формации гораздо беднее по содержаниям большинства редких минералов, за исключением галенита, теннатит-тетраэдрита, самородного золота и серебра. Для баритовых диагенитов характерны сульфосоли Ag, Cu и Pb (Maslennikov et al., 2019). Минеральные микровключения во многом определяют геохимическую специализацию и повышенные содержания элементов колчеданной ассоциации в диагенитах колчеданоносных вулканогенно-осадочных горизонтах. Растворение мелких рудокластов приводит к повышению концентраций химических элементов в иловых растворах, что в конечном итоге может завершаться концентрированием новообразованных редких минералов (Аюпова и др., 2017; Целуйко и др., 2019; Melekestseva et al., 2023). Галлий, например, концентрируется как в сфалерите, так и составе поздних аутигенных алюмосиликатов (Сафина и др., 2018).

К настоящему времени стало ясно, что халькопирит является не только индикатором обстановок колчеданообразования, но и может выполнять роль индикаторного минерала при геологоразведочных работах (Carabello et al., 2023). Методом ЛА-ИСП-МС нами определены концентрации химических элементов в диагенетическом (субмаринно-гипергенная субфация) халькопирите применительно к различным рудно-формационным типам колчеданных месторождений Южного Урала, среди которых выделены: 1) ультрамафитовый (Дергамыш); 2) базальтовый (Летнее); 3) риолит-базальтовый с тремя подтипами (У1 – Юбилейное, У2 – Яман-Касы, У3 – Молодежное) и 4) базальт-андезит-дацитовый (Александринское, Балта-Тау). Установлено, что в данном рудно-формационном ряду колчеданных месторождений в диагенетическом халькопирите, также как в гиротермальном халькопирите убывают содержания Se, Co и Sn при возрастании содержаний As, Ba и Ag. Однако максимальными медианными содержаниями Te, Bi, Au, иногда Sn, характеризуется халькопирит рудных диагенитов месторождений уральского типа. При этом наиболее разнообразным по акцессорным минералам и богатым элементами-примесями является халькопирит рудных диагенитов, образовавшихся по продуктам разрушения черных курильщиков (месторождения Дергамыш и Молодежное, Сафьяновское на Урале) (Масленников, 2025).

Все вышесказанное касается и оксидно-железистых диагенитов (гальмиролититов), повышенные содержания элементов колчеданной ассоциации в которых могут быть использованы при прогнозно-поисковых работах. Метод ЛА-ИСП-МС позволяет не только сравнить типохимизм магнетита и гематита колчеданоносных и безрудных горизонтов, но и сделать предположения о минеральном составе микровключений индикаторных минералов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой и лазерной абляцией стала наиболее мощным методом микроэлементного анализа сульфидных микрофаций. В отличие от электронно-микроскопического анализа этот метод имеет большую чувствительность, что позволяет получить значимые содержания элементов-примесей в минералах. Одновременная количественная оценка концентраций основных и ультрамикроэлементов от Li до U путем контролируемой абляции минералов и их агрегатов, а также успешное использование в значительной степени независимых от матрицы протоколов внешней калибровки являются уникальными особенностями этого метода.

В работе нами проанализированы возможности и ограничения применения ЛА-ИСП-МС) при изучении минералогии сульфидных фаций и микрофаций колчеданных месторождений. Например, установлено, что сравнительный анализ полей содержаний микроэлементов в одноименных сульфидах в большинстве случаев рекомендуется проводить в логарифмическом масштабе на дискриминационных диаграммах, учитывая логнормальный или более сложные законы распределения. Это позволит исключить из интерпретаций неизбежные погрешности анализа и всевозможные избыточные природные вариации. На примерах изучения минералого-геохимической зональности труб курильщиков, оруденелых биоморфоз методами точечного ЛА-ИСП-МС анализа и ЛА-ИСП-МС микрокаритования оценены условия формирования минералого-геохимических ассоциаций в сульфидах применительно к различным рудно-формационным типам колчеданных месторождений.

Метод имеет возможности не только определения содержаний элементов-примесей, но и позволяет выявить минеральные микровключения на основе анализа формы трендов импульсов. Соотношения содержаний элементов на диаграммах в сравнении с стехиометрическими составами известных минералов позволяют в первом приближении судить о минералах, скрытых на микро- и наноуровне. Графический метод диагностики микровключений апатита и теллуридов проиллюстрирован на основе анализа диаграмм Ca–P, Te–Bi, Bi–Ag и Ag–Te. Типохимизм пирита, гематита и магнетита, встречающихся в диагенитах колчеданоносных горизонтов в сравнении с одноименными минералами безрудных горизонтов дает возможность разработать новые прогнозно-поисковые критерии поисков колчеданных месторождений.

ЛИТЕРАТУРА

Артемьев Д.А., Масленников В.В., Филиппова К.А. (2017) Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой и лазерной абляцией в минералого-геохимических исследованиях Института минералогии УрО РАН. *Металлогения древних и современных океанов-2017. Дифференциация и причины разнообразия рудных месторождений*. Миасс, Институт минералогии УрО РАН, 201–206.

Аюпова Н.Р., Масленников В.В. (2018) Псевдоморфозы гематита по рудокластам в госсанитах Молодёжного медно-цинково-колчеданного месторождения (Южный Урал). *Минералогия*, 4, 11–21.

Аюпова Н.Р., Масленников В.В., Артемьев Д.А., Блинов И.А. (2019) Минералого-геохимические особенности конкреций пирита из сульфидных турбидитов Талганского медно-цинково-колчеданного месторождения (Южный Урал). *Литология и полезные ископаемые*, 6, 518–539. https://doi.org/10.31857/S0024-497X20196518-539

Аюпова Н.Р., Масленников В.В., Котляров В.А., Масленникова С.П., Данюшевский Л.В., Ларж Р. (2017) Минералы селена и индия в зоне субмаринного гипергенеза колчеданной залежи Молодёжного медно-цинково-колчеданного месторождения, Южный Урал. *Доклады Академии наук*, 473 (2), 190–194.

Аюпова Н.Р., Сафина Н.П., Масленников В.В., Богданов Ю.А., Масленникова С.П. (2008) Элементы-примеси в продуктах полного окисления сульфидов в современных и древних металлоносных отложениях / *Уральский минералогический сборник № 15*, Миасс-Екатеринбург, УрО РАН, 90–99.

Викентьев И.В. (2023) Критическое и стратегическое минеральное сырье в Российской Федерации. *Геология рудных месторождений*, 65(5), 463–475. https://doi.org/10.31857/S0016777023050106

Масленников В.В. (2012) Морфогенетические типы колчеданных залежей как отражение режима вулканизма. *Литосфера*, 5, 96–113.

Масленников В.В. (2025) Типохимизм халькопирита рудных диагенитов колчеданных месторождений Южного Урала. *Геологический вестник*, 1, 17–36. https://doi.org/10.31084/2619-0087/2025-1-2

Масленников В.В., Зайков В.В. (2006) Метод рудно-фациального анализа в геологии колчеданных месторождений. Миасс, ЮУрГУ, 223 с.

Масленников В.В., Аюпова Н.Р., Артемьев Д.А., Целуйко А.С. (2017) Микротопохимия марказит-пиритовой конкреции в иллит-гематитовых госсанитах медно-цинково-колчеданного месторождения Лаханос (Понтиды, Турция) по данным ЛА-ИСП-МС. *Минералогия*, 3, 48–70.

Масленников В.В., Аюпова Н.Р., Масленникова С.П., Третьяков Г.А., Мелекесцева И.Ю., Сафина Н.П., Белогуб Е.В., Ларж Р.Р., Данюшевский Л.В., Целуйко А.С., Гладков Ю.Д. (2014) Токсичные элементы в колчеданообразующих системах. Екатеринбург, РИО УрО РАН, 340 с.

Масленников В.В., Аюпова Н.Р., Масленникова С.П., Целуйко А.С. (2016) Гидротермальные биоморфозы колчеданных месторождений: микротекстуры, микроэлементы и критерии обнаружения. Екатеринбург, РИО УрО РАН, 388 с.

Масленников В.В., Аюпова Н.Р., Целуйко А.С., Сафина Н.П., Артемьев Д.А., Ятимов У.А., Брюхов С.И., Хворов П.В., Рассомахин М.А. (2024а) Типохимизм магнетита колчеданных и железорудных месторождений Урала (по данным ЛА-ИСП-МС). *Минералогия*, 10(4), 8–40. https://doi.org/10.35597/2313-545X-2024-10-4-1

Масленников В.В., Леин А.Ю., Аюпова Н.Р., Целуйко А.С., Артемьев Д.С., Котляров В.А. (2024б) Морфогенетические разновидности оксигидроксидов железа в мерцающих курильщиках-диффузерах на гидротермальном поле Рейнбоу (36°13′ с.ш., 33°54′ з.д., Срединно-Атлантический хребет): данные ЛА-ИСП-МС для развития теории гальмиролиза. *Литосфера*, 24(5), 864–885. https://doi.org/10.24930/2500-302X-2024-24-5-864-885

Масленников В.В., Масленникова С.П., Леин А.Ю. (2019) Минералогия и геохимия древних и современных черных курильщиков (сравнительный анализ). М., РАН, 832 с.

Масленникова С.П., Масленников В.В. (2007) Сульфидные трубы палеозойских «черных курильщиков» (на примере Урала). Екатеринбург-Миасс, ИМин УрО РАН, 312 с.

Мелекесцева И.Ю., Масленников В.В., Масленникова С.П. (2020) Элементы-примеси в сульфидах Дергамышского кобальт-медноколчеданного месторождения, Южный Урал: форма нахождения и источники вещества. *Литосфера*, 20(4), 499–516. https://doi.org/10.24930/1681-9004-2020-20-4-499-516

Мозгова Н.Н., Бородаев Ю.С., Габлина И.Ф., Черкашев Г.А., Степанова Т.В., Жирнов Е.А. (2002) Изокубанит из гидротермального поля Рейнбоу (Срединно-Атлантический хребет, 36°14′ с.ш.). *Записки Российского минералогического общества*, 131(3), 61–70.

Пуртов В.К., Анфилогов В.Н., Егорова Л.Г. (2002) Взаимодействие базальта с хлоридными растворами и механизм образования кислых вулканитов. *Геохимия*, 10, 1084–1096.

Сафина Н.П., Аюпова Н.Р., Белогуб Е.В., Масленников В.В., Блинов И.А., Жуков И.Г., Артемьев Д.А. (2018) Первая находка Ga-содержащих минералов в рудах колчеданных месторождений Урала. *Доклады Академии наук*, 480 (4), 461–465. https://doi.org/10.7868/S0869565218160168

Смирнов В.И. (1981) Корреляционный метод в парагенетическом анализе. М., Недра, 174 с.

Третьяков Г.А. (2015) Минеральные ассоциации и поведение рудообразующих элементов при взаимодействии пород с морской водой в гидротермальных условиях. *Литосфера*, 15 (2), 142–147.

Третьяков Г.А., Масленников В.В. (2017) Сопоставление минеральных ассоциаций в курильщиках разных типов по данным парагенетического анализа и физико-химического моделирования. *Минералогия*, 3(1), 71–81.

Целуйко А.С., Масленников В.В., Артемьев Д.А. (2018) Микротопохимия конкреций пирита в кремнистых алевропелитах Юбилейного медноколчеданного месторождения (Южный Урал) по данным LA-ICP-MS. *Литосфера*, 18(4), 621–641. https://doi.org/10.24930/1681-9004-2018-18-4-621-641

Целуйко А.С., Масленников В.В., Аюпова Н.Р., Масленникова С.П., Артемьев Д.А., Блинов И.А. (2020) Минералого-геохимические особенности халькопирита руд Юбилейного медноколчеданного месторождения (Южный Урал) по данным ЛА-ИСП-МС. *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*, 331 (6), 152–168. https://doi.org/10.18799/24131830/2020/6/2685

Целуйко А.С., Масленников В.В., Аюпова Н.Р., Масленникова С.П., Данюшевский Л.В. (2019) Теллуридная минерализация в обломочных рудах медноколчеданного месторождения Юбилейное (Южный Урал). *Геология рудных месторождений*, 61(2), 40–71. https://doi.org/10.31857/S0016-777061239-71

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

Ayupova N.R., Maslennikov V.V., Safina N.P., Melekestseva I.Yu., Blinov I.A., Tseluyko A.S. (2023) Diagenetic behavior of rare-earth elements: an example of layered sulfide ores of the Novy Shemur volcanogenic massive sulfide deposit, North Urals, Russia. *International Journal of Earth Sciences*, 112(6), 1747–1770. https://doi.org/10.1007/s00531-023-02324-3

Ayupova N.R., Melekestseva I.Yu., Maslennikov V.V., Tseluyko A.S., Blinov I.A., Beltenev V.E. (2018) Uranium accumulation in modern and ancient Fe-oxide sediments: examples from the Ashadze-2 hydrothermal sulfide field (Mid-Atlantic Ridge) and Yubileynoe massive sulfide deposit (South Urals, Russia). *Sedimentary Geology*, 367, 167–178. https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2018.02.009

Belousov I., Large R.R., Meffre S., Danyushevsky L.V., Steadman J., Beardsmore T. (2016) Pyrite compositions from VHMS and orogenic Au deposits in the Yilgarn Craton, Western Australia: Implications for gold and copper exploration. *Ore Geology Reviews*, 79, 474–499. https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2016.04.020

Berkenbosch H.A., de Ronde C.E.J., Gemmel J.B., McNeil A.W., Goemann K. (2012) Mineralogy and formation of black smoker chimneys from Brothers submarine volcano, Kermadec Arc. *Economic Geology*, 107, 1613–1633. https://doi.org/10.2113/econgeo.107.8.1613

Bogdanov Y.A., Lein A.Y., Maslennikov V.V., Syaoli Li, Ulyanov A.A. (2008) Mineralogical-geochemical features of sulfide ores from the Broken Spur hydrothermal field. *Oceanology*, 48, 679–700. https://doi.org/10.1134/S000143700805007X

Butler I.B., Nesbitt R.W. (1999) Trace element distributions in the chalcopyrite wall of a black smoker chimney: insights from laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS). *Earth and Planetary Science Letters*, 167, 335–345. https://doi.org/10.1016/S0012-821X(99)00038-2

Carabello E., Beaudoin G., Dare S., Genna D., Petersen S., Relvas J.M.R.S., Piercey S.J. (2023) Trace element composition of chalcopyrite from volcanogenic massive sulfide deposits: Variation and implications for provenance recognition. *Economic Geology*, 118(8), 1923–1958. https://doi.org/10.5382/econgeo.5020

Danyushevsky L.V., Robinson P., Gilbert S., et al. (2011) Routine quantitative multi-element analysis of sulphide minerals by laser ablation ICP-MS: Standard development and consideration of matrix effects. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 11, 51–60. https://doi.org/10.1144/1467-7873/09-244

Fallon E.K., Erisman M., Petersen S., Brooker R.A., Scott T.B. (2019) Geological, mineralogical and textural impacts on the distribution of environmentally toxic trace elements in seafloor massive sulfide occurrences. *Minerals*, 9(3), 162. https://doi.org/10.3390/min9030162

Genna D., Gaboury D. (2019) Use of semi-volatile metals as a new vectoring tool for VMS exploration: Example from the Zn-rich McLeod deposit, Abitibi, Canada. *Journal of Geochemical Exploration*, 207, 106358. https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2019.106358

Grichuk D.V. (2012) Thermodynamic model of ore-forming processes in a submarine island-arc hydrothermal system. *Geochemistry International*, 50(13), 1069–1100. https://doi.org/10.1134/S0016702912130046

Houghton J.L., Shanks W.C., Seyfried W.E. Jr. (2004) Massive sulfide deposition and trace element remobilization in the Middle Valley sediment-hosted hydrothermal system, northern Juan de Fuca Ridge. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68, 2863–2873. https://doi.org/10.1016/j.gca.2003.12.023

Huston D.L., Bastrakov E. (2024) Germanium, indium, gallium and cadmium in zinc ores: a mineral system approach. *Australian Journal of Earth Sciences*, 71(8), 1125–1155. https://doi.org/10.1080/08120099.2024.2423772

Ivanov K.S., Maslennikov V.V., Artemyev A.A., Tseluyko A.S. (2020) Highly metalliferous potential of framboidal and nodular pyrite varieties from the oil-bearing Jurassic Bazhenov Formation, Western Siberia. *Minerals*, 10, 449. https://doi.org/10.3390/min10050449

Jaireth S. (1991) Hydrothermal geochemistry of Te, Ag_2Te and $AuTe_2$ in epithermal precious metal deposits. *EGRU Contribution*, 37, 1–21.

Keith M., Häckel F., Haase K.M., Schwarz-Schampera U., Klemd R. (2016) Trace element systematics of pyrite from submarine hydrothermal vents. *Ore Geology Reviews*, 72, 728–745. https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2015.07.012

Large R.R., Danyushevsky L.V., Hollit C., Meffre S., Gilbert S., Bull S., Scott R., Thomas H., Foster J., Maslennikov V.V., Emsbo P., Singh B. (2009) Gold and trace element zonation in pyrite using a laser imaging technique: Implications for the timing of gold in orogenic and Carlin-style sediment-hosted deposits. *Economic Geology*, 104(5), 635–668. https://doi.org/10.2113/gsecongeo.104.5.635

Lein A.Y., Bogdanov Y.A., Maslennikov V.V., Syaoli Li, Ulyanova N.V., Maslennikova S.P., Ulyanov A.A.

(2010) Sulfide minerals in the Menez Gwen nonmetallic hydrothermal field (Mid-Atlantic Ridge). *Lithology and Mineral Resources*, 45, 305–323. https://doi.org/10.1134/S0024490210040012

Lin J., Liu Y., Yang Y., Hu Z. (2016) Calibration and correction of LA-ICP-MS and LA-MC-ICP-MS analyses for element contents and isotopic ratios. *Solid Earth Sciences*, 1, 79–118. https://doi.org/10.1016/j.sesci.2016.04.002

Longerich H.P., Jackson S.E., Gunte D. (1996) Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometric transient signal data acquisition and analyte concentration calculation. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 11, 899–904. https://doi.org/10.1039/JA9961100899

Maslennikov V.V., Ayupova N.R., Herrington R.J., Danyushevsky L.V., Large R.R. (2012) Ferruginous and manganiferous haloes around massive sulphide deposits of the Urals. *Ore Geology Reviews*, 47, 5–41. https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2012.03.008

Maslennikov V.V., Ayupova N.R., Safina N.P., Tseluyko A.S., Melekestseva I.Yu., Large R.R., Herrington R.J., Kotlyarov V.A., Blinov I.A., Maslennikova S.P., Tessalina S.G. (2019) Mineralogical features of ore diagenites in the Urals massive sulfide deposits, Russia. *Minerals*, 9(3), 150. https://doi.org/10.3390/min9030150

Maslennikov V.V., Cherkashov G.A., Artemyev D.A., Firstova A.V., Large R.R., Tseluyko A.S., Kotlyarov V.A. (2020) Pyrite varieties at Pobeda hydrothermal field, Mid-Atlantic Ridge 17°07′–17°08′ N: LA-ICP-MS data deciphering. *Minerals*, 10, 622. https://doi.org/10.3390/min10070622

Maslennikov V.V., Cherkashov G.A., Firstova A.V., Ayupova N.R., Beltenev V.E., Melekestseva I.Yu., Artemyev D.A., Tseluyko A.S., Blinov I.A. (2023) Trace element assemblages of pseudomorphic iron oxyhydroxides of the Pobeda-1 hydrothermal field, 17°08.7′ N, Mid-Atlantic Ridge: The development of a halmyrolysis model from LA-ICP-MS data. *Minerals*, 13(1), 4. https://doi.org/10.3390/min13010004

Maslennikov V.V., Maslennikova S.P., Ayupova N.R., Zaykov V.V., Tseluyko A.S., Melekestseva I.Yu., Large R.R., Danyushevsky L.V., Herrington R.J., Lein A.Y., Tessalina S.G. (2017) Chimneys in Paleozoic massive sulfide mounds of the Urals VMS deposits: Mineral and trace element comparison with modern black, grey, white and clear smokers. *Ore Geology Reviews*, 85, 64–106. https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2016.09.012

Maslennikov V.V., Maslennikova S.P., Large R.R., Danyushevsky L.V. (2009) Study of trace element zonation in vent chimneys from the Silurian Yaman-Kasy VHMS deposit (Southern Urals, Russia) using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS). *Economic Geology*, 104, 1111–1141. https://doi.org/10.2113/gsecongeo.104.8.1111

Maslennikov V.V., Tseluyko A.S., Ayupova N.R., Artemyev D.A. (2025) Mineral and trace element zoning of magnetite–hematite ooids of the Rudnogorskoe iron-oxide deposit at the Tunguska Basin, East Siberia: The development of a sedimentary accretion and halmyrolysis–diagenesis model. *Mineralium Deposita*, 61(2), 405–432. https://doi.org/10.1007/s00126-025-01394-4

Maslennikova A.V., Artemyev D.A., Shtenberg M.V., Filippova K.A., Udachin V.N. (2020) Express multi-element determination in lake sediments by laser ablation mass spectrometry. *Limnology and Oceanography: Methods*, 18(8), 411–423. https://doi.org/10.1002/lom3.10372

Melekestseva I.Y., Maslennikov V.V., Tretyakov G.A., Nimis P., Beltenev V.E., Rozhdestvenskaya I.I., Maslennikova S.P., Belogub E.V., Danyushevsky L.V., Large R.R., et al. (2017) Gold- and silver-rich massive sulphides from the Semenov-2 hydrothermal field, 13°31.13′ N, Mid-Atlantic Ridge: A case of magmatic contribution? *Economic Geology*, 112, 741–773. https://doi.org/10.2113/econgeo.112.4.741

Melekestseva I.Yu., Maslennikov V.V., Safina N.P., Nimis P., Maslennikova S.P., Beltenev V.E., Rozhdestvenskaya I.I., Danyushevsky L.V., Large R.R., Artemyev D.A., Kotlyarov V.A., Toffolo L. (2018) Sulfide breccias from the Semenov-3 hydrothermal field, Mid-Atlantic Ridge: Authigenic mineral formation and trace element pattern. *Minerals*, 8, 321. https://doi.org/10.3390/min8080321

Melekestseva I.Yu., Maslennikov V.V., Tretyakov G.A. (2023) Diagenesis of clastic ores of the Ishkinino Co-bearing massive sulfide deposit, South Urals: Mineralogical and geochemical data and thermodynamic modeling. *Geology of Ore Deposits*, 64(2), 205–222. https://doi.org/10.1134/S1075701522100051

Meng X., Li X., Chu F., Zhu J., Lei J., Li Z., Wang H., Chen L., Zhu Z. (2019) Trace element and sulfur isotope compositions of pyrite across the mineralization zones of a sulfide chimney from the East Pacific Rise (1–2°S). *Geological Magazine*, 156 (6), 989–1002. https://doi.org/10.1017/S0016756818000316

Pettke T., Oberli F., Audétat A., Guillong M., Simon A.C., Hanley J.J., Klemm L.M. (2012) Recent developments in element concentration and isotope ratio analysis of individual fluid inclusions by laser ablation single and multiple collector ICP-MS. *Ore Geology Reviews*, 44, 10–38. https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2011.11.001

Pickhardt C., Becker J., Dietze H.J. (2000) A new strategy of solution calibration in laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry for multielement trace analysis of geological samples. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 15, 173–181. https://doi.org/10.1007/s002160000485

Revan M.K., Genç Y., Maslennikov V.V., Maslennikova S.P., Large R.R., Danyushevsky L.V. (2014) Mineralogy and trace-element geochemistry of sulfide minerals in hydrothermal chimneys from the Upper Cretaceous VMS deposits of the eastern Pontide orogenic belt (NE Turkey). *Ore Geology Reviews*, 62, 129–149. https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2014.05.006

Rouxel O., Fouquet Y., Ludden J.N. (2004) Subsurface processes at the Lucky Strike hydrothermal field,

Mid-Atlantic Ridge: Evidence from sulfur, selenium, and iron isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68, 2295–2311. https://doi.org/10.1016/j.gca.2003.11.029

Safina N.P., Melekestseva I.Y., Ayupova N.R., Maslennikov V.V., Maslennikova S.P., Artemyev D.A., Blinov I.A. (2020) Authigenesis at the Urals massive sulfide deposits: Insight from pyrite nodules hosted in ore diagenites. *Minerals*, 10(2), 193. https://doi.org/10.3390/min10020193

Steadman J.A., Large R.R., Meffre S., Olin P., Ivan A., Belousov I.A., Huston D. (2026) Trace element profiles in pyrite from VHMS Zn-Cu-Pb-Au-Ag deposits, with a special focus on gold deportment: An LA-ICP-MS imaging perspective. *Minerals*, 16(5), 503. https://doi.org/10.3390/min16050503

Wohlgemuth-Ueberwasser C.C., Viljoen F., Petersen S., Vorster C. (2015) Distribution and solubility limits of trace elements in hydrothermal black smoker sulfides: An in situ LA-ICP-MS study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 159, 16–41. https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.03.020

Zhao H., Shao Y., Zhang Y., Cao G., Zhao L. (2023) Big data mining on trace element geochemistry of sphalerite. *Journal of Geochemical Exploration*, 252, 107254. https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2023.107254

REFERENCES

Artemyev D.A., Maslennikov V.V., Filippova K.A. (2017) Inductively coupled plasma-laser ablation mass spectrometry in mineralogical and geochemical studies at the Institute of Mineralogy, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences. *Metallogeny of Ancient and Modern Oceans-2017. Differentiation and Causes of Diversity of Ore Deposits*. Miass, Institute of Mineralogy UrO RAN, 201–206. (in Russian)

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

Ayupova N.R., Maslennikov V.V. (2018) Hematite pseudomorphs after ore clasts in gossanites of the Molodezhnoye copper-zinc massive sulfide deposit (Southern Urals). *Mineralogiya (Mineralogy)*, 4, 11–21. (in Russian)

Ayupova N.R., Maslennikov V.V., Artemyev D.A., Blinov I.A. (2019) Mineralogical and geochemical features of pyrite nodules from sulfide turbidites of the Talgan copper-zinc massive sulfide deposit (Southern Urals). *Lithology and Mineral Resources*, 54 (6), 447–464. https://doi.org/10.1134/S0024490219060026

Ayupova N.R., Maslennikov V.V., Kotlyarov V.A., Maslennikova S.P., Danyushevsky L.V., Large R.R. (2017) Selenium and indium minerals in the submarine hypergenesis zone of the massive sulfide body of the Molodezhnoye copper-zinc massive sulfide deposit, Southern Urals. *Doklady Earth Sciences*, 473, 318–322. https://doi.org/10.1134/S1028334X17030114

Ayupova N.R., Maslennikov V.V., Safina N.P., Melekestseva I.Yu., Blinov I.A., Tseluyko A.S. (2023) Diagenetic behavior of rare-earth elements: An example of layered sulfide ores of the Novy Shemur volcanogenic massive sulfide deposit, North Urals, Russia. *International Journal of Earth Sciences*, 112(6), 1747–1770. https://doi.org/10.1007/s00531-023-02324-3

Ayupova N.R., Melekestseva I.Y., Maslennikov V.V., Tseluyko A.S., Blinov I.A., Beltenev V.E. (2018) Uranium accumulation in modern and ancient Fe-oxide sediments: Examples from the Ashadze-2 hydrothermal sulfide field (Mid-Atlantic Ridge) and Yubileynoe massive sulfide deposit (South Urals, Russia). *Sedimentary Geology*, 367, 167–178. https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2018.02.009

Ayupova N.R., Safina N.P., Maslennikov V.V., Bogdanov Yu.A., Maslennikova S.P. (2008) Trace elements in products of complete sulfide oxidation in modern and ancient metalliferous sediments. *Uralian Mineralogical Collection № 15*. Miass-Yekaterinburg, UrO RAN, 90–99. (in Russian)

Belousov I., Large R.R., Meffre S., Danyushevsky L.V., Steadman J.A., Beardsmore T.J. (2016) Pyrite compositions from VHMS and orogenic Au deposits in the Yilgarn Craton, Western Australia: Implications for gold and copper exploration. *Ore Geology Reviews*, 79, 474–499. https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2016.04.020

Berkenbosch H.A., de Ronde C.E.J., Gemmel J.B., McNeil A.W., Goemann K. (2012) Mineralogy and formation of black smoker chimneys from Brothers submarine volcano, Kermadec Arc. *Economic Geology*, 107, 1613–1633. https://doi.org/10.2113/econgeo.107.8.1613

Bogdanov Y.A., Lein A.Y., Maslennikov V.V., Syaoli Li, Ulyanov A.A. (2008) Mineralogical-geochemical features of sulfide ores from the Broken Spur hydrothermal field. *Oceanology*, 48, 679–700. https://doi.org/10.1134/S000143700805007X

Butler I.B., Nesbitt R.W. (1999) Trace element distributions in the chalcopyrite wall of a black smoker chimney: Insights from laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS). *Earth and Planetary Science Letters*, 167, 335–345. https://doi.org/10.1016/S0012-821X(99)00038-2

Carabello E., Beaudoin G., Dare S., Genna D., Petersen S., Relvas J.M.R.S., Piercey S.J. (2023) Trace element composition of chalcopyrite from volcanogenic massive sulfide deposits: Variation and implications for provenance recognition. *Economic Geology*, 118(8), 1923–1958. https://doi.org/10.5382/econgeo.5020

Danyushevsky L.V., Robinson P., Gilbert S., et al. (2011) Routine quantitative multi-element analysis of sulphide minerals by laser ablation ICP-MS: Standard development and consideration of matrix effects. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 11, 51–60. https://doi.org/10.1144/1467-7873/09-244

Fallon E.K., Erisman M., Petersen S., Brooker R.A., Scott T.B. (2019) Geological, mineralogical and textural impacts on the distribution of environmentally toxic trace

elements in seafloor massive sulfide occurrences. *Minerals*, 9(3), 162. https://doi.org/10.3390/min9030162

Genna D., Gaboury D. (2019) Use of semi-volatile metals as a new vectoring tool for VMS exploration: Example from the Zn-rich McLeod deposit, Abitibi, Canada. *Journal of Geochemical Exploration*, 207, 106358. https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2019.106358

Grichuk D.V. (2012) Thermodynamic model of ore-forming processes in a submarine island-arc hydrothermal system. *Geochemistry International*, 50 (13), 1069–1100. https://doi.org/10.1134/S0016702912130046

Houghton J.L., Shanks W.C., Seyfried W.E. Jr. (2004) Massive sulfide deposition and trace element remobilization in the Middle Valley sediment-hosted hydrothermal system, northern Juan de Fuca Ridge. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68, 2863–2873. https://doi.org/10.1016/j.gca.2003.12.023

Huston D.L., Bastrakov E. (2024) Germanium, indium, gallium and cadmium in zinc ores: a mineral system approach. *Australian Journal of Earth Sciences*, 71(8), 1125–1155. https://doi.org/10.1080/08120099.2024.24237722

Ivanov K.S., Maslennikov V.V., Artemyev A.A., Tseluyko A.S. (2020) Highly metalliferous potential of framboidal and nodular pyrite varieties from the oil-bearing Jurassic Bazhenov Formation, Western Siberia. *Minerals*, 10, 449. https://doi.org/10.3390/min10050449

Jaireth S. (1991) Hydrothermal geochemistry of Te, Ag_2Te and $AuTe_2$ in epithermal precious metal deposits. *EGRU Contribution*, 37, 1–21.

Keith M., Häckel F., Haase K.M., Schwarz-Schampera U., Klemd R. (2016) Trace element systematics of pyrite from submarine hydrothermal vents. *Ore Geology Reviews*, 72, 728–745. https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2015.07.012

Large R.R., Danyushevsky L.V., Hollit C., Meffre S., Gilbert S., Bull S., Scott R., Thomas H., Foster J., Maslennikov V.V., Emsbo P., Singh B. (2009) Gold and trace element zonation in pyrite using a laser imaging technique: Implications for the timing of gold in orogenic and Carlin-style sediment-hosted deposits. *Economic Geology*, 104(5), 635–668. https://doi.org/10.2113/gsecongeo.104.5.635

Lein A.Y., Bogdanov Y.A., Maslennikov V.V., Syaoli Li, Ulyanova N.V., Maslennikova S.P., Ulyanov A.A. (2010) Sulfide minerals in the Menez Gwen nonmetallic hydrothermal field (Mid-Atlantic Ridge). *Lithology and Mineral Resources*, 45, 305–323. https://doi.org/10.1134/S0024490210040012

Lin J., Liu Y., Yang Y., Hu Z. (2016) Calibration and correction of LA-ICP-MS and LA-MC-ICP-MS analyses for element contents and isotopic ratios. *Solid Earth Sciences*, 1, 79–118. https://doi.org/10.1016/j.sesci.2016.04.002

Longerich H.P., Jackson S.E., Gunte D. (1996) Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometric transient signal data acquisition and analyte concentration calculation. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 11, 899–904. https://doi.org/10.1039/JA9961100899

Maslennikov V.V. (2012) Morphogenetic types of massive sulfide deposits as a reflection of the volcanic regime. *Litosfera* (*Lithosphere Russian)*, 5, 96–113. (in Russian)

Maslennikov V.V. (2025) Typochemistry of chalcopyrite from ore diagenites of massive sulfide deposits of the Southern Urals. *Geologicheskiy vestnik* (*Geological Bulletin)*, 1, 17–36. (in Russian)

Maslennikov V.V., Ayupova N.R., Artemyev D.A., Tseluyko A.S. (2017) Microtopochemistry of marcasite-pyrite concretions in illite-hematite gossanites of the Lahanos copper-zinc massive sulfide deposit (Pontides, Turkey) based on LA-ICP-MS data. *Mineralogiya (Mineralogy),* 3, 48–70. (in Russian)

Maslennikov V.V., Ayupova N.R., Maslennikova S.P., Tretyakov G.A., Melekestseva I.Yu., Safina N.P., Belogub E.V., Large R.R., Danyushevsky L.V., Tseluyko A.S., Gladkov Yu.D. (2014) Toxic elements in massive sulfide-forming systems. Yekaterinburg, RIO UrO RAN, 340 p. (in Russian)

Maslennikov V.V., Ayupova N.R., Maslennikova S.P., Tseluyko A.S. (2016) Hydrothermal biomorphoses of massive sulfide deposits: Microtextures, trace elements, and detection criteria. Yekaterinburg, RIO UrO RAN, 388 p. (in Russian)

Maslennikov V.V., Ayupova N.R., Safina N.P., Tseluyko A.S., Melekestseva I.Yu., Large R.R., Herrington R.J., Kotlyarov V.A., Blinov I.A., Maslennikova S.P., Tessalina S.G. (2019) Mineralogical features of ore diagenites in the Urals massive sulfide deposits, Russia. *Minerals*, 9(3), 150. https://doi.org/10.3390/min9030150

Maslennikov V.V., Ayupova N.R., Tseluyko A.S., Safina N.P., Artemyev D.A., Yatimov U.A., Bryukhov S.I., Khvorov P.V., Rassomakhin M.A. (2024a) Typochemistry of magnetite from massive sulfide and iron deposits of the Urals (based on LA-ICP-MS data). *Mineralogiya (Mineralogy)*, 10 (4), 8–40. https://doi.org/10.35597/2313-545X-2024-10-4-1

Maslennikov V.V., Cherkashov G.A., Artemyev D.A., Firstova A.V., Large R.R., Tseluyko A.S., Kotlyarov V.A. (2020) Pyrite varieties at the Pobeda hydrothermal field, Mid-Atlantic Ridge (17°07′–17°08′ N): LA-ICP-MS data deciphering. *Minerals*, 10, 622. https://doi.org/10.3390/min10070622

Maslennikov V.V., Cherkashov G.A., Firstova A.V., Ayupova N.R., Beltenev V.E., Melekestseva I.Yu., Artemyev D.A., Tseluyko A.S., Blinov I.A. (2023) Trace element assemblages of pseudomorphic iron oxyhydroxides of the Pobeda-1 hydrothermal field, 17°08.7′ N, Mid-Atlantic Ridge: The development of a halmyrolysis model from LA-ICP-MS data. *Minerals*, 13(1), 4. https://doi.org/10.3390/min13010004

Maslennikov V.V., Lein A.Yu., Ayupova N.R., Tseluyko A.S., Artemyev D.S., Kotlyarov V.A. (2024b) Morphogenetic varieties of iron oxyhydroxides in shimmering diffuser smokers from the Rainbow hydrothermal field (36°13′ N, 33°54′ W, Mid-Atlantic Ridge): LA-ICP-MS data

for the development of the halmyrolysis theory. *Litosfera* (*Lithosphere Russian)*, 24(5), 864–885. (in Russian) https://doi.org/10.24930/2500-302X-2024-24-5-864-885

Maslennikov V.V., Maslennikova S.P., Ayupova N.R., Zaykov V.V., Tseluyko A.S., Melekestseva I.Y., Large R.R., Danyushevsky L.V., Herrington R.J., Lein A.Y., Tessalina S.G. (2017) Chimneys in Paleozoic massive sulfide mounds of the Urals VMS deposits: Mineral and trace element comparison with modern black, grey, white and clear smokers. *Ore Geology Reviews*, 85, 64–106. https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2016.09.012

Maslennikov V.V., Maslennikova S.P., Large R.R., Danyushevsky L.V. (2009) Study of trace element zonation in vent chimneys from the Silurian Yaman-Kasy VHMS deposit (Southern Urals, Russia) using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS). *Economic Geology*, 104, 1111–1141. https://doi.org/10.2113/gsecongeo.104.8.1111

Maslennikov V.V., Maslennikova S.P., Lein A.Yu. (2019) Mineralogy and geochemistry of ancient and modern black smokers (comparative analysis). Moscow, RAN, 832 p. (in Russian)

Maslennikov V.V., Tseluyko A.S., Ayupova N.R., Artemyev D.A. (2025) Mineral and trace element zoning of magnetite–hematite ooids of the Rudnogorskoe iron-oxide deposit, Tunguska Basin, East Siberia: The development of a sedimentary accretion and halmyrolysis–diagenesis model. *Mineralium Deposita*, 61(2), 405–432. https://doi.org/10.1007/s00126-025-01394-4

Maslennikov V.V., Zaykov V.V. (2006) Method of ore-facies analysis in the geology of massive sulfide deposits. Miass, YuUrGU, 223 p. (in Russian)

Maslennikova A.V., Artemyev D.A., Shtenberg M.V., Filippova K.A., Udachin V.N. (2020) Express multi-element determination in lake sediments by laser ablation mass spectrometry. *Limnology and Oceanography: Methods*, 18 (8), 411–423. https://doi.org/10.1002/lom3.10372

Maslennikova S.P., Maslennikov V.V. (2007) Paleozoic "black smoker" sulfide chimneys on example of the Urals. Yekaterinburg-Miass, IMin UrO RAN, 312 pp. (in Russian)

Melekestseva I.Y., Maslennikov V.V., Tretyakov G.A., Nimis P., Beltenev V.E., Rozhdestvenskaya I.I., Maslennikova S.P., Belogub E.V., Danyushevsky L.V., Large R.R., et al. (2017) Gold- and silver-rich massive sulphides from the Semenov-2 hydrothermal field, 13°31.13′ N, Mid-Atlantic Ridge: A case of magmatic contribution? *Economic Geology*, 112, 741–773. https://doi.org/10.2113/econgeo.112.4.741

Melekestseva I.Yu., Maslennikov V.V., Maslennikova S.P. (2020) Trace elements in sulfides of the Dergamysh cobalt-copper massive sulfide deposit, Southern Urals: mode of occurrence and sources of ore-forming matter. *Litosfera* (*Lithosphere Russian)*, 20(4), 499–516. (in Russian) https://doi.org/10.24930/1681-9004-2020-20-4-499-516

Melekestseva I.Yu., Maslennikov V.V., Safina N.P., Nimis P., Maslennikova S.P., Beltenev V.E., Rozhdestvenskaya I.I., Danyushevsky L.V., Large R.R., Artemyev D.A., Kotlyarov V.A., Toffolo L. (2018) Sulfide breccias from the Semenov-3 hydrothermal field, Mid-Atlantic Ridge: Authigenic mineral formation and trace element pattern. *Minerals*, 8, 321. https://doi.org/10.3390/min8080321

Melekestseva I.Yu., Maslennikov V.V., Tretyakov G.A. (2023) Diagenesis of clastic ores of the Ishkinino Co-bearing massive sulfide deposit, South Urals: Mineralogical and geochemical data and thermodynamic modeling. *Geology of Ore Deposits*, 64(2), 205–222. https://doi.org/10.1134/S1075701522100051

Meng X., Li X., Chu F., Zhu J., Lei J., Li Z., Wang H., Chen L., Zhu Z. (2019) Trace element and sulfur isotope compositions of pyrite across the mineralization zones of a sulfide chimney from the East Pacific Rise (1–2°S). *Geological Magazine*, 156(6), 989–1002. https://doi.org/10.1017/S0016756818000316

Mozgova N.N., Borodaev Yu.S., Gablina I.F., Cherkashov G.A., Stepanova T.V., Zhirnov E.A. (2002) Isocubanite from the Rainbow hydrothermal field (Mid-Atlantic Ridge, 36°14′ N). *Zapiski RMO* (*Proceedings of the Russian Mineralogical Society*), 131(3), 61–70. (in Russian)

Pettke T., Oberli F., Audétat A., Guillong M., Simon A.C., Hanley J.J., Klemm L.M. (2012) Recent developments in element concentration and isotope ratio analysis of individual fluid inclusions by laser ablation single and multiple collector ICP-MS. *Ore Geology Reviews*, 44, 10–38. https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2011.11.001

Pickhardt C., Becker J., Dietze H.J. (2000) A new strategy of solution calibration in laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry for multielement trace analysis of geological samples. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 15, 173–181. https://doi.org/10.1007/s002160000485

Purtov V.K., Anfilogov V.N., Egorova L.G. (2002) Interaction of basalt with chloride solutions and the mechanism of acidic volcanic rock formation. *Geokhimiya (Geochemistry),* 40(10), 1013–1024. (in Russian)

Revan M.K., Genç Y., Maslennikov V.V., Maslennikova S.P., Large R.R., Danyushevsky L.V. (2014) Mineralogy and trace-element geochemistry of sulfide minerals in hydrothermal chimneys from the Upper Cretaceous VMS deposits of the eastern Pontide orogenic belt (NE Turkey). *Ore Geology Reviews*, 62, 129–149. https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2014.05.006

Rouxel O., Fouquet Y., Ludden J.N. (2004) Subsurface processes at the Lucky Strike hydrothermal field, Mid-Atlantic Ridge: Evidence from sulfur, selenium, and iron isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68, 2295–2311. https://doi.org/10.1016/j.gca.2003.11.029

Safina N.P., Ayupova N.R., Belogub E.V., Maslennikov V.V., Blinov I.A., Zhukov I.G., Artemyev D.A. (2018) First find of Ga-bearing minerals in ores of Urals

massive sulfide deposits. *Doklady Earth Sciences*, 480(2), 746–749. https://doi.org/10.1134/S1028334X18060090

Safina N.P., Melekestseva I.Y., Ayupova N.R., Maslennikov V.V., Maslennikova S.P., Artemyev D.A., Blinov I.A. (2020) Authigenesis at the Urals massive sulfide deposits: Insight from pyrite nodules hosted in ore diagenites. *Minerals,* 10(2), 193. https://doi.org/10.3390/min10020193

Smirnov V.I. (1981) Correlation method in paragenetic analysis. Moscow, Nedra, 174 p. (in Russian)

Steadman J.A., Large R.R., Meffre S., Olin P., Belousov I.A., Huston D. (2026) Trace element profiles in pyrite from VHMS Zn-Cu-Pb-Au-Ag deposits, with a special focus on gold deportment: An LA-ICP-MS imaging perspective. *Minerals*, 16(5), 503. https://doi.org/10.3390/min16050503

Tretyakov G.A. (2015) Mineral assemblages and behavior of ore-forming elements during interaction of rocks with seawater under hydrothermal conditions. *Litosfera* (*Lithosphere Russian)*, 15(6), 142–147. (in Russian)

Tretyakov G.A., Maslennikov V.V. (2017) Comparison of mineral assemblages in different types of hydrothermal smokers based on paragenetic analysis and physicochemical modeling. *Mineralogiya (Mineralogy)*, 3(1), 71–81. (in Russian)

Tseluyko A.S., Maslennikov V.V., Artemyev D.A. (2018) Microtopochemistry of pyrite concretions in siliceous siltstones of the Yubileynoe massive sulfide deposit (Southern Urals) based on LA-ICP-MS data. *Litosfera* (*Lithosphere Russian)*, 18(4), 621–641. (in Russian) https://doi.org/10.24930/1681-9004-2018-18-4-621-641

Tseluyko A.S., Maslennikov V.V., Ayupova N.R., Maslennikova S.P., Artemyev D.A., Blinov I.A. (2020) Mineralogical and geochemical features of chalcopyrite from ores of the Yubileynoe massive sulfide deposit (Southern Urals) based on LA-ICP-MS data. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta. Inzhiniring georesursov (Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. GeoAssets Engineering)*, 331(6), 152–168. (in Russian) https://doi.org/10.18799/24131830/2020/6/2685

Tseluyko A.S., Maslennikov V.V., Ayupova N.R., Maslennikova S.P., Danyushevsky L.V. (2019) Tellurium-bearing mineralization in clastic ores of the Yubileynoe copper massive sulfide deposit (Southern Urals). *Geology of Ore Deposits*, 61(2), 133–161. https://doi.org/10.1134/S1075701519020053

Vikentyev I.V. (2023) Critical and strategic mineral resources in the Russian Federation. *Geology of Ore Deposits*, 65(5), 481–493. https://doi.org/10.1134/S1075701523050100

Wohlgemuth-Ueberwasser C.C., Viljoen F., Petersen S., Vorster C. (2015) Distribution and solubility limits of trace elements in hydrothermal black smoker sulfides: An in situ LA-ICP-MS study. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* 159, 16–41. https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.03.020

Zhao H., Shao Y., Zhang Y., Cao G., Zhao L. (2023) Big data mining on trace element geochemistry of sphalerite. *Journal of Geochemical Exploration*, 252, 107254. https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2023.107254

Информация об авторе

Масленников Валерий Владимирович – член-корреспондент РАН, доктор геолого-минералогических наук, главный научный сотрудник, Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН, г. Миасс, Челябинская обл., Россия; mas@mineralogy.ru

Information about the author

Valery V. Maslennikov – Corresponding Member of the RAS, Doctor Sci. (Geol.-Mineral.), Key Researcher, South Urals Federal Research Center of Mineralogy and Geoecology UB RAS, Miass, Chelyabinsk region, Russia; mas@mineralogy.ru.

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ / GEOCHEMICAL RESEARCH METHODS

https://doi.org/10.35597/2313-545X-2026-12-2-7
УДК 550.93

Методы изучения детритовых цирконов

Е.Е. Паленова, В.И. Вострецов
Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН,
г. Миасс, Челябинская обл., 456317 Россия; palenova@mineralogy.ru

Статья поступила в редакцию 04.05.2026 г., после доработки 04.06.2026 г., принята к печати 10.06.2026 г.

Аннотация. Статья содержит обзор методов исследования детритовых цирконов, начиная от отбора образцов до интерпретации геохронологических и геохимических данных. Геохронология детритовых цирконов используется для определения потенциальных источников сноса и путей миграции терригенного материала, корреляции одновозрастных отложений, определения максимального возраста осадконакопления, а крупные базы данных применяются для построения региональных и глобальных геодинамических реконструкций. Разные стадии изучения детритовых цирконов оказывают влияние на полученный результат и его интерпретацию. Отбор образца и пробоподготовка, формирование выборки цирконов, выбор точек анализа и его проведение, фильтрация полученных геохронологических данных должны проводиться с учетом поставленных геологических задач. В статье также охарактеризованы основные методы анализа и статистической обработки геохронологических данных, а также определения максимального возраста осадконакопления. Приводится перечень наиболее цитируемого программного обеспечения для обработки полученных данных. В статье также кратко охарактеризованы подходы к интерпретации происхождения циркона по содержанию РЗЭ и других редких элементов и отношению Th/U, определению температур кристаллизации по содержанию Ti и Hf и возможности применения изотопии Lu-Hf и кислорода для циркона. Перечислены накопленные геохронологические и геохимические базы данных по детритовым цирконам.

Ключевые слова: геохронология детритовых цирконов, статистический анализ данных, максимальный возраст осадконакопления, РЗЭ в цирконе, базы данных, программное обеспечение.

Финансирование. Работы выполнены в рамках государственной бюджетной темы ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН № 122031600292-6.

Благодарности. Авторы признательны к.г.-м.н. М.А. Юдовской и д.г.-м.н. Е.В. Белогуб, без деятельного участия которых авторы вряд ли открыли для себя мир геохронологии.

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

Вклад авторов. Е.Е. Паленова – анализ литературных данных по методам исследования, написание текста статьи; В.И. Вострецов – сбор информации по программному обеспечению и базам данных. Все авторы одобрили финальную версию статьи перед публикацией.

Для цитирования: Паленова Е.Е., Вострецов В.И. Методы изучения детритовых цирконов. *Минералогия*, 2026, 12(2), 84–117. https://doi.org/10.35597/2313-545X-2026-12-2-7.

Methods of studying detrital zircons

E.E. Palenova, V.I. Vostretsov
South Urals Federal Research Center of Mineralogy and Geoecology UB RAS,
Miass, Chelyabinsk district, 456317 Russia; palenova@mineralogy.ru

Received 04.05.2026, revised 04.06.2026, accepted 10.06.2026

Abstract. This paper provides an overview of detrital zircon study methods from sample collection to the interpretation of geochronological and geochemical data. Detrital zircon geochronology is used to identify potential provenances and migration routes of terrigenous material, to correlate coeval deposits, and to determine the maximum depositional age. Large

datasets are used for regional and global geodynamic reconstructions. Different stages of detrital zircon study affect the results and their interpretation. Sample collection and preparation, formation of the zircon sampling, selection of analytical points, analysis, and filtering the geochronological data should take into account the geological tasks. The paper describes main methods of statistical processing of geochronological data, and as determining the maximum depositional age, as well as provides a list of most commonly cited software for processing the analytical data. The paper also briefly summarizes interpretation approaches of zircon origins based on REE and other trace element content and Th/U ratio, determining the crystallization temperatures based on Ti and Hf content and potential applications of Lu-Hf and oxygen isotopes for zircons. The final section provides a list of various geochronological and geochemical databases on detrital zircons.

Keywords: detrital zircons geochronology, statistical data analysis, maximum depositional age, REE in zircon, databases, software.

Funding. This work was supported by state contract of the South Urals Federal Research Center of Mineralogy and Geoecology UB RAS № 122031600292-6.

Acknowledgements. We are grateful to M.A. Yudovskaya and E.V. Belogub, whose active participation helped the authors to discover the world of geochronology.

Conflict of interests. The authors declare that there are no conflicts of interest related to this manuscript.

Author contribution. E.E. Palenova – analysis of published data on analytical methods, writing and editing the manuscript; V.I. Vostretsov – collection of information on software and databases. All the authors approved the final version of the manuscript prior to publication.

For citation: Palenova E.E., Vostretsov V.I. Methods of studying detrital zircons. *Mineralogy*, 2026, 12(2), 84–117. https://doi.org/10.35597/2313-545X-2026-12-2-7.

ВВЕДЕНИЕ

Первые результаты изотопного датирования цирконов были получены в 50-е годы XX в. (Larsen et al., 1952; Tilton et al., 1955, 1957), и сейчас циркон является одним из важнейших геохронометров. Развитие методов локального изотопного датирования минералов позволило исследовать циркон из разных геологических объектов, в том числе из обломочных пород и современных рыхлых осадочных отложений (Fedo et al., 2003; Zhang et al., 2016; Ibanez-Mejia et al., 2018). Сегодня геохронология детритовых цирконов превратилась в незаменимый и практически рутинный метод исследования осадочных комплексов, охватывает возрастной интервал пород от раннего архея до кайнозоя и используется для решения следующих задач (Fedo et al., 2003; Gehrels, 2012): 1) определения потенциальных источников осадконакопления (сравнение с возрастом исходных террейнов как поставщиков терригенного материала); 2) определения возраста и характеристики пород исходных террейнов, если они известны; 3) корреляции одновозрастных терригенных отложений путем сопоставления набора и относительного объема возрастных популяций цирконов; 4) отслеживания путей миграции детритового циркона и терригенного материала (Vermeesch, 2013); 5) определения максимального возраста осадконакопления по самой молодой популяции цирконов; 6) оценки фертильности магм в масштабе комплексов, вулканических дуг и других эродированных террейнов (в комплексе с химическими данными); 7) суждения о процессах роста земной коры планетарного масштаба, их скорости, масштабе рециклинга и временных трендах в истории Земли (в комплексе с данными по другим изотопным системам) (Belousova et al., 2002; 2010).

Относительная доступность и простота получения геохронологических данных по детритовым цирконам привела к взрывному росту публикуемых анализов, который в зарубежной литературе неофициально назван DZ (detrital zircon) revolution (Gehrels, 2012). Также публикуются новые подходы к интерпретации происхождения обломочных цирконов, в том числе по составу в них редких элементов. В статье приводится обзор двух основных методов изучения детритовых цирконов: U-Pb изотопного датирования и анализа рассеянных элементов.

U-Pb ИЗОТОПНАЯ СИСТЕМА В ГЕОЛОГИИ

U-Pb изотопная система широко применяется в геохронологии и имеет ряд преимуществ. Существуют две системы распада $^{238}U \rightarrow {}^{206}Pb$ и $^{235}U \rightarrow {}^{207}Pb$ с периодами полураспада 4.468×10^9 и 0.7038×10^9 лет, соответственно (Фор, 1989), что подходит для использования на протяжении практически всего геологического времени, кроме самых молодых эпох. Две системы распада связаны, т. к. отношение $^{238}U/^{235}U$ является почти постоянным во всех

породах земной коры и равно 137.88 (Steiger, Jiager, 1977). Последние исследования предлагают новое значение 137.818 ± 0.045 (2σ), репрезентативное для циркона (Hiess et al., 2012). Исключение составляют природные ядерные реакторы, обедненные изотопом ^{235}U вследствие нейтронно-индуцированного деления, а также некоторые метеориты (Фор, 1989). В последнее десятилетие задокументирована естественная изменчивость ^{238}U/^{235}U, требующая дальнейшего изучения (Condon et al., 2024). Нерадиогенный изотоп ^{204}Pb можно использовать для учета присутствия «обыкновенного» свинца в минерале во время его кристаллизации.

На практике отношение ^{206}Pb/^{238}U определяется путем сравнения с раствором-индикатором, содержащим известные количества Pb и U (например, ^{205}Pb и ^{233}U), для масс-спектрометрии с термической ионизацией и изотопным разбавлением (ID-TIMS) или путем сравнения со стандартами для вторичной ионной масс-спектрометрии (SIMS) и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и лазерной абляцией (LA-ICP-MS). Отношение ^{206}Pb/^{207}Pb обычно требует незначительной коррекции, поскольку существует небольшое инструментальное фракционирование изотопа ^{206}Pb относительно изотопа ^{207}Pb. Отношение ^{207}Pb/^{235}U обычно не измеряется напрямую, а рассчитывается из измеренного отношения ^{206}Pb/^{238}U, измеренного – ^{206}Pb/^{207}Pb и известного – ^{238}U/^{235}U = 137.88 в целях уменьшения неопределенности[1] ^{207}Pb/^{235}U возраста (Gehrels, 2012).

Широко используемая диаграмма с конкордией (Wetherill, 1956) отражает отношения ^{206}Pb*/^{238}U и ^{207}Pb*/^{235}U как функцию возраста (где Pb* – свинец с вычтенной нерадиогенной составляющей), а также отношение ^{206}Pb*/^{207}Pb* в виде наклона прямой от начала координат к точке анализа: ^{206}Pb*/^{207}Pb* = ^{206}Pb*/^{238}U / [^{207}Pb*/^{235}U × 137.88] (рис. 1а). Если все три возраста (^{206}Pb*/^{238}U, ^{207}Pb*/^{235}U и ^{206}Pb*/^{207}Pb*) сходны в пределах ошибки, точка анализа ляжет на линию конкордии, и этот возраст будет конкордантным. Как правило, на конкордии результаты приводятся в виде эллипсов, выражающих непрерывную функцию плотности вероятности (с неопределенностью 1σ или 2σ) для каждого изотопного отношения (Ludwig, 2012). Относительные значения трех неопределенностей меняются в зависимости от возраста: для древних образцов точнее ^{206}Pb*/^{207}Pb* возраст, для более молодых – ^{206}Pb*/^{238}U. Неопределенность ^{207}Pb*/^{235}U возраста всегда имеет промежуточное значение. В теории и на практике все три неопределенности равны при 1.4 млрд лет (рис. 1а, Gehrels, 2012).

Независимые датировки согласуются и отражают возраст кристаллизации минерала, если (Фор, 1989):

1. Минерал оставался замкнутым относительно U, Pb и всех промежуточных дочерних продуктов на протяжении всей своей истории. Проверить и, по возможности, доказать этот факт – задача геолога;

2. Для первичных изотопных отношений Pb выбраны правильные значения. Введение поправки на «обыкновенный» свинец нередко улучшает качество полученных изотопных отношений и приближает результат к конкордии;

3. Константы распада ^{238}U и ^{235}U точно известны. Общеприняты значения λ^{238}U = 1.55125 × 10^{-10} ± 0.00166 × 10^{-10} лет$^{-1}$ и λ^{235}U = 9.8485 × 10^{-10} ± 0.0135 × 10^{-10} лет$^{-1}$ (Jaffey et al., 1971). Неопределенности в значениях этих констант, в частности, накладывают ограничения на точность расчета верхнего пересечения дискордии[2] и конкордии в ± 5 млн лет (2σ), поэтому нередко их не учитывают (Ludwig, 2012). Разные авторы пытаются улучшить эту ситуацию. Так, неопределенности констант распада были уменьшены практически в 10 раз эмпирически с помощью U-Pb датирования методом ID-TIMS кристаллов циркона и ксенотима возрас-

[1] Неопределенность – количественная оценка диапазона значений, которые с заданной вероятностью могут быть приписаны измеряемой величине, отличается от классической погрешности, оценивающей отклонение от истинного значения. На неопределенность оказывают влияние случайная и систематическая погрешности, а также методические и внешние факторы (особенности методики измерения, погрешности оборудования и стандартных образцов, влияние окружающей среды и др.). Неопределенность на уровне 1σ – это суммарная стандартная неопределенность, учитывающая влияние всех факторов, а на уровне 2σ она показывает интервал значений, в пределах которых с 95 % вероятностью находится истинное значение.

[2] Дискордия – прямая зависимость, аппроксимирующая траекторию потери радиогенного свинца на диаграмме с конкордией для одновозрастных минералов.

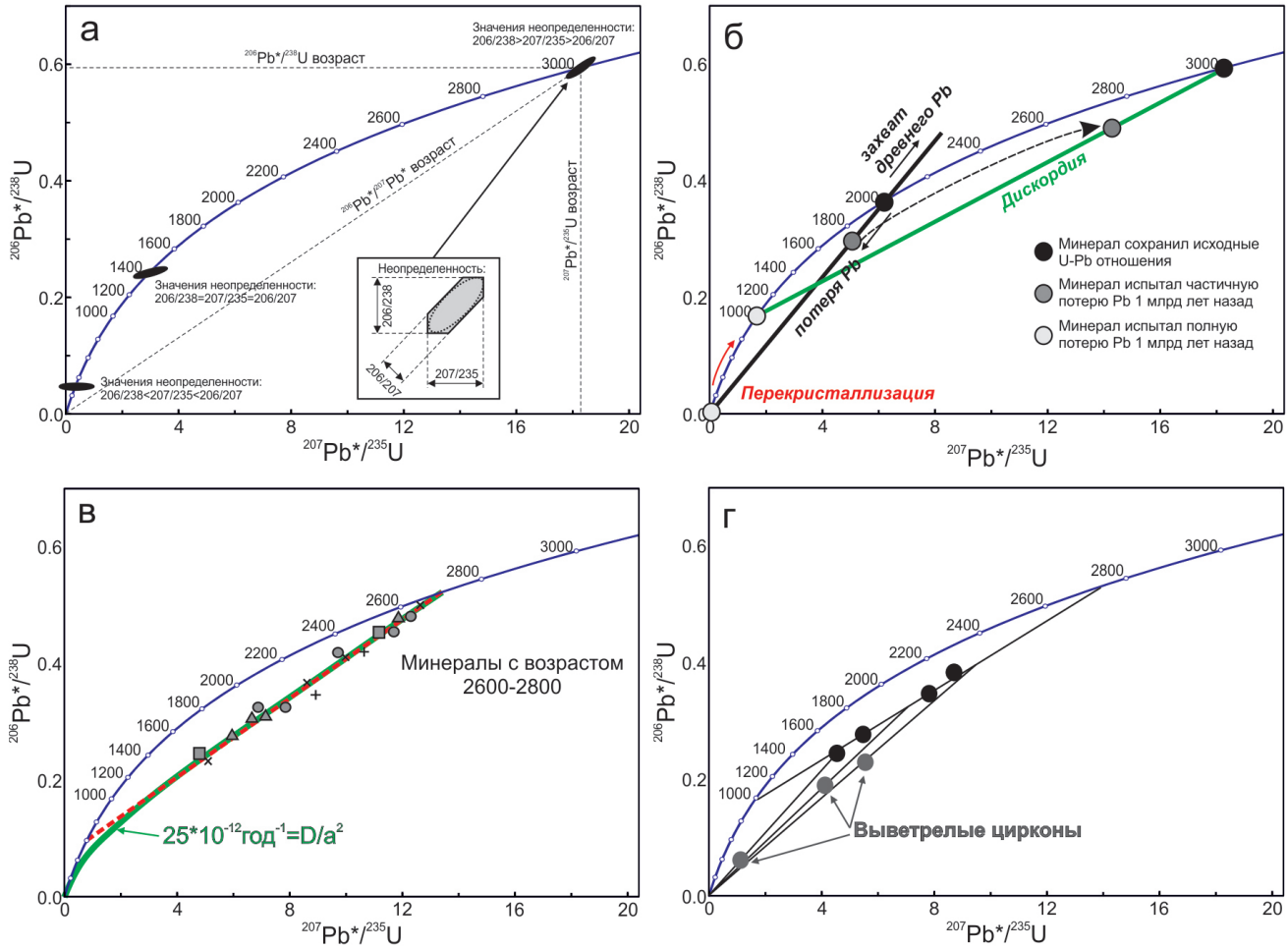


Рис. 1. Диаграммы с конкордией, показывающие: а – ориентацию и величину эллипсов неопределенности для минералов фанерозойского, протерозойского и архейского возрастов (Gehrels, 2012); б – эпизодическую потерю Pb, произошедшую 1 млрд лет назад, когда возраст минерала составлял 2 млрд лет. При частичной эпизодической потере Pb, минералы находятся на дискордии, которая в верхнем пересечении с конкордией показывает возраст кристаллизации, а в нижнем – время, прошедшее после закрытия U-Pb системы; в – модель непрерывной диффузии Pb для минералов с разных континентов. Положение U-Pb системы на траектории диффузии зависит от значения параметра диффузии D/a^2. Линейная экстраполяция этой траектории приводит к фиктивному времени закрытия U-Pb системы, равному 600 млн лет (Фор, 1989); г – влияние повторной потери Pb, вызванной химическим выветриванием (Фор, 1989).

Fig. 1. Concordia diagrams showing: a – the orientation and magnitude of uncertainly ellipses for the Phanerozoic, Proterozoic, and Archean ages (Gehrels, 2012); б – episodic Pb loss, which occurred at 1 Ga, when the age of the mineral was 2 Ga. At partial episodic Pb loss, the minerals are located on discordia, which shows the crystallization age in the upper intersection with concordia and the time after the closure of the U-Pb system in the lower intersection; в – the constant Pb loss model for minerals from different continents. The position of the U-Pb system on the diffusion trajectory depends on the diffusion parameter D/a^2. Linear extrapolation of this trajectory leads to the false closure time of the U-Pb system of 600 Ma (Faure, 1989); г – the effect of Pb re-loss caused by chemical weathering (Faure, 1989).

том от 0.1 до 3.3 млрд лет с последующим расчетом констант распада ^{238}U и ^{235}U (Schoene et al., 2006). В статьях (Snelling, 2017; Condon et al., 2024) приводится критический обзор методов и результатов расчета периодов полураспада и констант распада для ^{238}U и ^{235}U, начиная с данных, полученных в 1932 г. (Kovarik, Adams, 1932);

4. Изотопный состав U не был изменен в результате изотопного фракционирования;

5. Все аналитические результаты правильны[3] и не содержат значимых систематических погрешностей.

При несоблюдении условия замкнутости изотопной системы минерала, точка результата U-Pb датирования сдвинется с конкордии по прямой (дискордии), соединяющей истинный возраст кристаллизации с точкой времени нарушения замкнутости. При современной потере свинца дискордия направлена к началу координат. Потеря Pb приводит к перемещению точки вниз относительно линии конкордии, потеря U или добавка более древнего Pb – вверх. Смещение точки выше линии конкордии указывает также на аналитическую ошибку, и обычно точка исключается из рассмотрения (Фор, 1989). Степень дискордантности выражается в процентах от отношения $^{206}Pb/^{238}U$ и $^{206}Pb/^{207}Pb$ возрастов: Discordance = 100 – 100 × [$^{206}Pb/^{238}U_{age}$] / [$^{206}Pb/^{207}Pb_{age}$]. Аналогично, степень конкордантности рассчитывается по формуле Concordance = 100 × [$^{206}Pb/^{238}U_{age}$] / [$^{206}Pb/^{207}Pb_{age}$] (Gehrels, 2012).

Эпизодическая потеря минералом радиогенного Pb может быть частичной или полной, в последнем случае точка вернется в начало координат, и вся предыдущая история образца будет стерта. При этом возможно восстановление замкнутости кристалла, например, при перекристаллизации, что приведет к повторному движению точки анализа вверх по конкордии, отражая время, прошедшее с момента полной потери радиогенного Pb. При частичной потере Pb картина будет аналогичной (рис. 1б). Таким образом, при однократном эпизоде частичной потери радиогенного Pb, верхнее пересечение конкордии и дискордии будет показывать возраст кристаллизации образца, а нижнее – возраст события, приведшего к потере Pb. На этом строится геологическая интерпретация дискордантных значений U-Pb возраста (Фор, 1989).

Кроме однократной эпизодической потери Pb, возможна его непрерывная диффузия сквозь кристаллическую решетку метамиктного образца. Этот процесс описывается кривой линией, уходящей в начало координат, однако, большая ее часть совпадает с прямой, похожей на дискордию, у которой нет геологического смысла в нижнем пересечении с конкордией (рис. 1в; Фор, 1989). Возможны также многократные эпизоды потери Pb, линейная аппроксимация которых может привести к ложным выводам, как в нижнем, так и в верхнем пересечении конкордии с дискордией (рис. 1г; Фор, 1989).

U-Pb ГЕОХРОНОЛОГИЯ ДЕТРИТОВЫХ ЦИРКОНОВ

Основные методы получения и интерпретации геохронологических данных по детритовым цирконам описаны в работах (Andersen, 2005; Gehrels, 2012), а также в нескольких статьях тома № 53 журнала «Reviews in Mineralogy and Geochemisty» под редакцией Дж. Ханчара и П. Хоскина (Fedo et al., 2003; Ireland, Williams, 2003; Kosler, Sylvester, 2003; Parrish, Noble, 2003). Несмотря на кажущуюся простоту получения локальных U-Pb датировок по монофракции циркона, для достижения наилучших результатов необходимо, чтобы распределение возрастов цирконов, проанализированных в лаборатории, отражало их распределение в осадке. Исследования последних 30 лет показали, что каждый этап аналитических работ может вносить искусственные искажения, потенциально приводящие к ложной интерпретации результатов.

Отбор образцов. Стратегия отбора образцов для геохронологии детритовых цирконов должна быть основана на понимании условий осадконакопления, оценке индикаторов палеотечений и проведении региональных исследований для локализации потенциальных источников терригенного материала. Например, распределение возрастов детритовых цирконов из турбидитовых формаций относительно однородно по всему вертикальному разрезу, тогда как для речных отложений наблюдаются значительные вариации даже на небольшом расстоянии. В работе (Ibanez-Mejia et al., 2018) показано, что динамика переноса осадка в современной дельте р. Рио-Ориноко критически влияет на распределение размера зерен и, как следствие, возрастов циркона, в том числе, перпендикулярно руслу. Авторы рекомендуют отбор осадка с разной крупностью для увеличения репрезентативности выборки. Седиментологическая зрелость осадка также не всегда гарантирует однородность распределения возрастных популяций цирконов из-за воз-

[3] Правильность результата измерений отражает степень близости результата измерений к принятому истинному (опорному) значению (например, стандарту) и определяет, насколько результат измерений соответствует требованиям и цели применения. Рассчитывается через систематическую погрешность, которая показывает, насколько среднее значение серии результатов измерений смещено относительно истинного (опорного) значения.

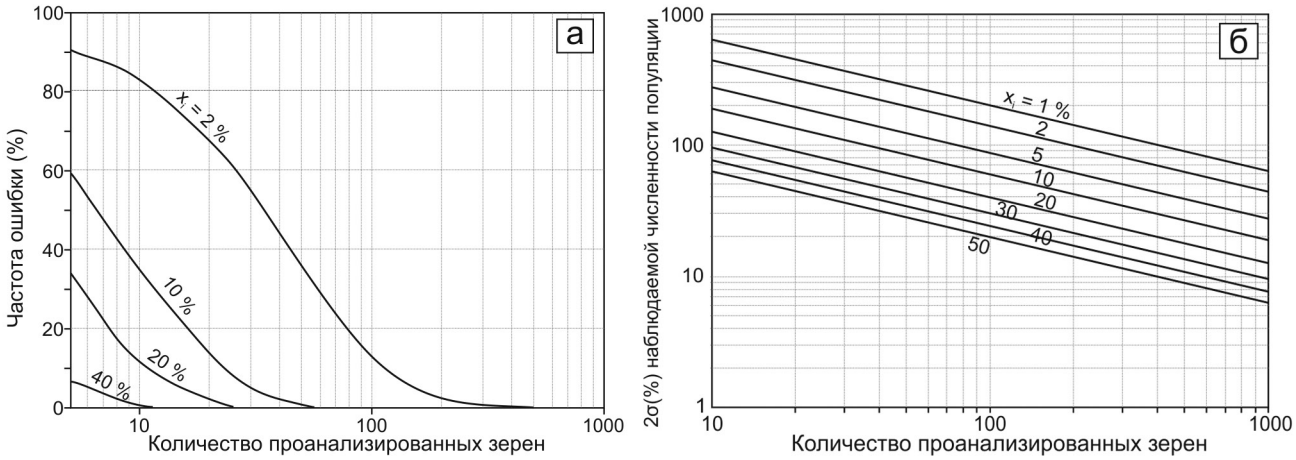


Рис. 2. Влияние размера случайной выборки (*n*) детритовых цирконов на вероятность обнаружения возрастных популяций с заданной численностью (X_i) согласно модели Монте-Карло, с упрощениями по (Andersen, 2005): а – частота неудачных попыток обнаружения популяций с заданной истинной численностью X_i на основе смоделированных наборов данных с *n* от 5 до 1000; б – ожидаемая относительная ошибка (2σ) X_i как функция истинной численности популяции и количества проанализированных зерен.

Fig. 2. Influence of random sample size (*n*) of detrital zircons on the probability of detecting age populations with a given number (X_i) according to the Monte Carlo simulation, simplified after (Andersen, 2005): a – failure rate to detect populations with a given true population size X_i based on simulated data sets with *n* from 5 to 1000; б – expected relative error (2σ) X_i of as a function of true population abundance and the number of grains analyzed.

можной ограниченности смешения между разными источниками терригенного материала (Fedo et al., 2003).

Пробоподготовка. Стандартная подготовка образца включает дробление, сокращение пробы, получение тяжелого концентрата, электромагнитную или магнитную сепарацию и отбор монофракции цирконов, которые будут проанализированы. Загрязнение пробы на этом этапе исключается внутренним регламентом пробоподготовки в лаборатории. Основные источники погрешности связаны с размером зерен: как правило, исключаются зерна размером ≤ 30 мкм, что связано с трудностями их отбора, монтирования в шайбу, полировки, а также с диаметром аналитического пучка. Анализ зерен размером >100 мкм считается предвзятым в интерпретации происхождения в сторону крупнозернистых гранитоидов. Оптимальным считается анализ цирконов фракции 63–125 мкм (Fedo et al., 2003), хотя это может привести к потере части возрастных популяций, как крупных (Ibanez-Mejia et al., 2018), так и тонких, что критически влияет на конечное распределение возрастов (Slama, Košler, 2012). Еще одним неочевидным источником ошибки может быть отбор цирконов только из немагнитной фракции, т. к. зерна с высокой α-дозой имеют более высокую магнитную восприимчивость и могут быть потеряны. Поэтому для детритовых цирконов рекомендуется отбор проб в относительно широком диапазоне магнитной восприимчивости (Fedo et al., 2003).

Огромное влияние на результат оказывает размер выборки цирконов для датирования. Т. Андерсен (Andersen, 2005) показал, что имея один образец, случайным образом можно сформировать выборки, которые дадут разный набор возрастных популяций. Оценка вероятности обнаружения в формируемой выборке популяций циркона с разной распространенностью показала, что при размере выборки в 100 зерен популяция с 2 % распространенностью будет обнаружена в 90 % случаев, а для выборки в 35 зерен уже менее чем в 50 %. Вероятность обнаружения популяции с 10 % распространенностью в выборке 35 зерен составит 95 % (рис. 2а). Для геологической интерпретации также важна оценка относительного размера возрастной популяции. Даже при условии строгого соблюдения случайности выборки, содержание любой популяции, составляющей менее 10 % проанализированных цирконов, будет систематически недооценено (2σ = 60 %) относительно реального содержания в образце при датировании 100 зерен. Относительная ошибка в пропорции популяции уменьшается с увеличением числа анализов, однако для популяций с распространенностью менее 5 %, она бу-

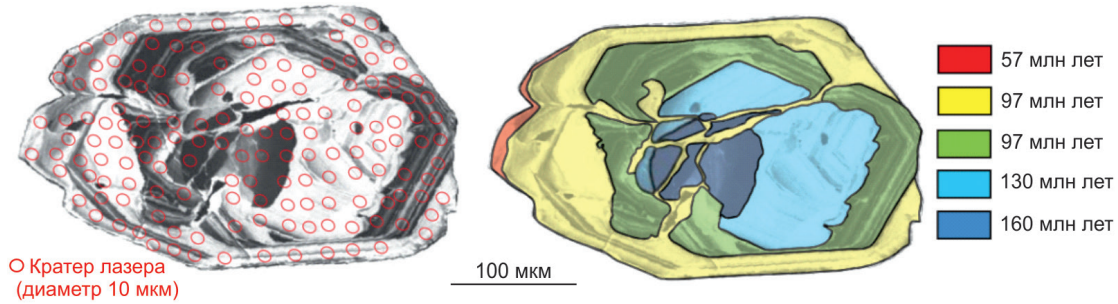


Рис. 3. Катодолюминесцентное изображение циркона со сложной ростовой зональностью, отражающей многократное растворение и регенерацию в течение 100 млн лет (Gehrels, 2012).

Fig. 3. CL image of zircon with complex growth zonation reflecting repeated dissolution and regeneration over 100 Ma (Gehrels, 2012).

дет на уровне 2σ ≈ 100 % даже при выборке в 100 зерен (рис. 2б). Адекватный контроль над общей картиной плотности вероятности возраста, идентификацией и относительной распространенностью возрастных популяций, наличием и возрастом потенциально ограничивающих второстепенных популяций (например, самых молодых) возможен при анализе нескольких сотен цирконов из каждого образца (Andersen, 2005). Достоверные выборки циркона должны превышать пороговое значение в 300 зерен (Pullen et al., 2014).

Т. Андерсен (Andersen, 2005) предлагает компромиссный подход при формировании выборок цирконов для геохронологического исследования:

1) В каждом образце нужно анализировать не менее 35–70 случайно отобранных зерен, что позволит достичь предела обнаружения p_L = 0.5 для популяции с распространенностью 1–2 %. Для получения реалистичной картины относительной распространенности редких популяций могут потребоваться более крупные случайные выборки цирконов. На практике, не каждое определение даст надежный возраст, поэтому рекомендуется увеличивать случайную выборку до ≥100 зерен (Gehrels, 2012);

2) Дополнительно рекомендуется анализ специально отобранных цирконов, включая редкие по морфологии зерна, наименее окатанные и др., что позволит датировать самые редкие популяции. Важно разделять точки анализов из двух наборов данных: данные по второй выборке не должны смешиваться с данными случайной выборки, особенно при статистическом анализе и на диаграммах относительной плотности вероятности возраста (Andersen, 2005).

Датирование только специально отобранных цирконов без формирования случайной выборки может иметь смысл при решении конкретных геологических задач. Так, если необходимо только ограничение максимального возраста осадконакопления, целесообразно отбирать наиболее светлые кристаллы с минимальной степенью окатанности (Gehrels, 2012). Подбор детритовых цирконов всех цветовых и морфологических групп независимо от их количества в образце лежит в основе качественного анализа возраста потенциальных источников обломков и может применяться для метода TIMS, когда размер выборки ограничен (Fedo et al., 2003).

Предварительное исследование цирконов. Тщательное изучение цирконов перед датированием позволит сократить количество заведомо ненадежных результатов, а в некоторых случаях сделать предположения об их происхождении. В частности, при датировании рекомендуется избегать трещиноватых зерен, которые могут дать ненадежный возраст из-за вторичных минералов, потери Pb вдоль трещин или аномального поведения падающего лазера или ионного пучка. Включения, в том числе скрытые под поверхностью образца, также искажают результат. Зерна со сложной возрастной зональностью рекомендуется избегать при датировании или отдельно проанализировать каждую зону (Gehrels, 2012).

Эти проблемы устраняются при исследовании подготовленного образца с помощью оптической, электронной микроскопии, а также в катодных лучах. При составлении карты образца и выбора положения аналитических точек рекомендуется получение изображений в обратно-рассеянных электронах (BSE) и катодолюминесценции (CL, рис. 3). Интерпретация последних – ключевой инструмент

в исследовании истории каждого циркона: магматической или метаморфической кристаллизации и перекристаллизации, растворения, деформации и метамиктизации (Corfu et al., 2003).

Методы анализа. Для определения U-Pb возраста детритовых цирконов могут использоваться следующие методы (Gehrels, 2012):

1. Масс-спектрометрия с термической ионизацией и изотопным разбавлением (ID-TIMS). В основе метода лежит растворение целых кристаллов или их частей с добавлением изотопного трассера (обычно ^{205}Pb и ^{233}U), последующим химическим разделением U и Pb и изотопным анализом (Parrish, Noble, 2003; Mattinson, 2005). Метод дает наиболее высокую точность изотопных отношений и концентраций Pb и U (~0.1 %, 2σ), применяется для объектов, требующих высокого возрастного разрешения. Химическая и физическая абразия зерен (CA-ID-TIMS) может применяться для очистки поверхности и удаления внешних «загрязненных» зон и метамиктных участков с большой потерей Pb (Condon et al., 2024);

2. Вторичная ионная масс-спектрометрия (SIMS или ионный зонд) – локальный метод с диаметром кратера 10–30 мкм, глубиной 1 мкм, точностью 1–2 % (2σ) и стандартным временем анализа 15 мин (Ireland, Williams, 2003; Gehrels, 2012). Метод подходит для анализа сложных кристаллов. Ионные зонды, помимо U-Pb датирования, способны анализировать другие элементы – изотопы O, концентрации Ti, РЗЭ и др. (Valley, 2003; Wooden et al., 2007). Другое название метода – SHRIMP – Secondary Ion Mass-Spectrometer Sensitive High Resolution Ion MicroProbe (чувствительный ионный микрозонд с высоким разрешением массы и с вторично-ионным масс-спектрометром) (Compston et al., 1982);

3. Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой и лазерной абляцией (LA-ICP-MS) – локальный метод с диаметром кратера от 30 мкм, глубиной 10–20 мкм, точностью 1–2 % (2σ) и стандартным временем анализа несколько минут (Kosler, Sylvester, 2003; Gehrels, 2012). Разработан метод автоматизированного U-Pb датирования циркона с помощью одноколлекторной лазерной абляции с магнитным секторным полем (SF) и индуктивно связанной плазменной масс-спектрометрией (LA-SF-ICP-MS), в котором сокращено время абляции до 30 с без потери точности и локальности, общим временем анализа ≤ 75 секунд и производительностью до 1000 U-Pb анализов в день (Frei, Gerdes, 2009). В отдельных лабораториях точность метода LA-MC-ICP-MS с использованием мультиколлекторного анализатора (MC) увеличена до 0.3–1 % (2σ) (Lana et al., 2017). При проведении LA-ICP-MS фоновые значения Pb и Hg повышены, что приводит к наложению изотопа ^{204}Hg на ^{204}Pb, поэтому при анализе измеряют массы ^{202}Hg, ^{204}(Pb + Hg), ^{206}Pb, ^{207}Pb, ^{208}Pb, ^{232}Th, ^{235}U и ^{238}U. Содержание ^{204}Pb определяют с использованием отношения ^{202}Hg/^{204}Hg = 4.36 (Frei, Gerdes, 2009). Также метод LA-ICP-MS подходит для анализа изотопов Hf, редких и редкоземельных элементов, при этом разработаны подходы, позволяющие получать все эти данные одновременно из одного кратера с использованием двух масс-спектрометров (Xie et al., 2008).

Сравнительная характеристика этих трех методов с описанием особенностей пробоподготовки и источников неопределенностей приведена в обзоре (Schaltegger et al., 2015). В локальных методах SIMS и LA-ICP-MS для коррекции инструментального фракционирования элементов используют стандартные образцы циркона, возраст которых должен охватывать предполагаемый диапазон значений в исследуемом образце. Для проверки правильности полученных результатов также рекомендуется использование внутреннего стандарта (шифрованного стандартного образца), анализ которого проводится аналогично анализу рядовых точек. Перечень стандартных образцов циркона приведен на сайте Международной Ассоциации Геоаналитиков (https://www.geoanalyst.org/zircon-reference-materials-and-their-u-pb-ages/). Подробные рекомендации по представлению и интерпретации U-Pb геохронологических данных приведены в работе (Condon et al., 2024).

Фильтрация U-Pb изотопных данных. Массив изотопных данных по детритовым цирконам нуждается в фильтрации, которая критически влияет на результаты их статистической обработки и геологическую интерпретацию (Ковач и др., 2025).

Одним из важнейших параметров фильтрации является степень согласованности изотопных данных. В работе (Gehrels, 2012) рекомендуется ограничивать выборку результатами с «разумными» 10–30 % степенями дискордантности, отбрасывая значения с большей дискордантностью. На практике широко используют только данные с ≤ 10 % дискордантностью (например, Гладкочуб и др., 2013; Powerman et al., 2015; Palenova et al., 2019). На рис. 4а показано, что для дискордантных значений все три возраста (^{206}Pb/^{238}U, ^{207}Pb/^{235}U и ^{206}Pb/^{207}Pb) будут моложе возраста кристаллизации,

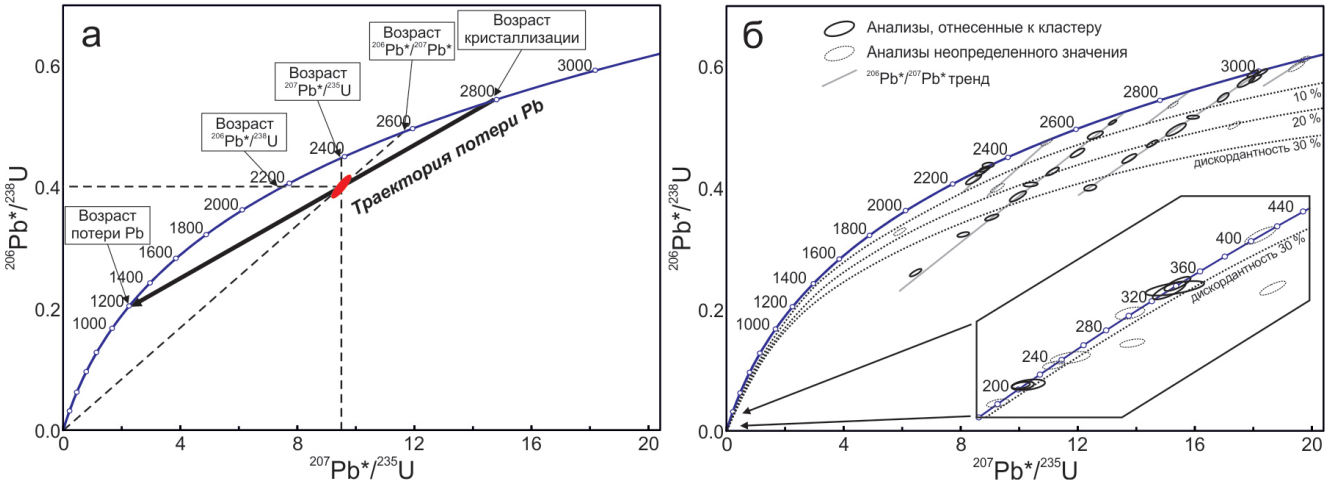


Рис. 4. Диаграммы с конкордией (Gehrels, 2012), показывающие: а – положение изотопных возрастов $^{206}Pb^*/^{207}Pb^*$, $^{207}Pb^*/^{235}U$ и $^{206}Pb^*/^{238}U$ относительно возраста кристаллизации для среднепротерозойского минерала, испытавшего потерю Pb; б – стратегию фильтров кластеризации и дискордантности для оценки возраста детритовых цирконов. Для докембрийских возрастов кластеры определяются анализами со сходными $^{206}Pb^*/^{207}Pb^*$ возрастами. Отдельные анализы или пары могут дать полезную информацию, но менее надежны, чем анализы, принадлежащие к кластерам с $n \geq 3$. Для фанерозойских возрастов кластеры определяются на основе близости $^{206}Pb^*/^{238}U$ возрастов. Кластеризация неэффективна, если анализы находятся на дискордии с древними верхними и нижними точками пересечения, т. к. в этом случае возрасты $^{206}Pb^*/^{238}U$ и $^{206}Pb^*/^{207}Pb^*$ будут неточными. В этом случае более надежно применение жесткого фильтра дискордантности (например, 10 % и менее).

Fig. 4. Concordia diagrams (Gehrels, 2012) showing: a – position of $^{206}Pb^*/^{207}Pb^*$, $^{207}Pb^*/^{235}U$ and $^{206}Pb^*/^{238}U$ isotope ages relative to the crystallization age for a Middle Proterozoic mineral that has Pb loss; б – strategy of clustering and discordance filters for estimating the age of detrital zircons. For the Precambrian ages, the clusters are defined by analyses with similar $^{206}Pb^*/^{207}Pb^*$ ages. The individual analyses or pairs can provide useful information, but are less reliable than the analyses belonging to clusters with $n \geq 3$. For the Phanerozoic ages, the clusters are based on the proximity of $^{206}Pb^*/^{238}U$ ages. Clustering is ineffective if the analyses fall on discordia with ancient upper and lower intercepts, because the $^{206}Pb^*/^{238}U$ and $^{206}Pb^*/^{207}Pb^*$ ages will be inaccurate. In this case, using a strict discordance filter (e. g., 10 % or less) is more reliable.

при этом $^{206}Pb/^{207}Pb$ возраст наиболее близок к истинному. С учетом этого, а также изменения относительных значений неопределенности в зависимости от возраста, как правило, используют $^{206}Pb/^{207}Pb$ датировки для цирконов древнее 0.8–1.0 млрд лет и $^{206}Pb/^{238}U$ возраст для более молодых зерен (Gehrels, 2012). Часть исследователей в качестве «точки перехода» предлагает 1.5 млрд лет (Spencer et al., 2016).

Выбор фильтра по степени дискордантности должен соответствовать цели исследования и возникающим сложностям. Например, докембрийские цирконы более восприимчивы к потере Pb из-за увеличения дефектов кристаллической решетки в процессе радиоактивного распада, поэтому, если в образце диагностированы архейские и фанерозойские цирконы, и относительные пропорции этих возрастов важны, то отсечение выборки по 30 % дискордантности позволит сохранить большинство докембрийских возрастов. Если же главная цель исследования в проверке определенного позднеархейского возраста, целесообразно использовать более жесткий фильтр (10 % дискордантности) или даже только конкордантные значения. Если же исследование дает только молодые возраста (например, < 100 млн лет) фильтр дискордантности вообще нельзя надежно применить из-за сложности определения надежных $^{206}Pb/^{207}Pb$ возрастов (Gehrels, 2012).

Фильтр дискордантности также не гарантирует отсечения ненадежных данных о возрасте. Так, если потеря Pb произошла вскоре после кристаллизации, и/или унаследована более древняя компонента, или наблюдалась полная потеря радиогенного Pb с последующей перекристаллизацией, результаты могут быть аналитически конкордантными, но не отражать возраст источника обломочного материала. Альтернативный метод (Gehrels, 2012) заключается в придании, в первую очередь, значения анализам, принадлежащим к единому кластеру (3 и более перекрывающихся в пределах неопределенности анализов, рис. 4б). Анализы, не

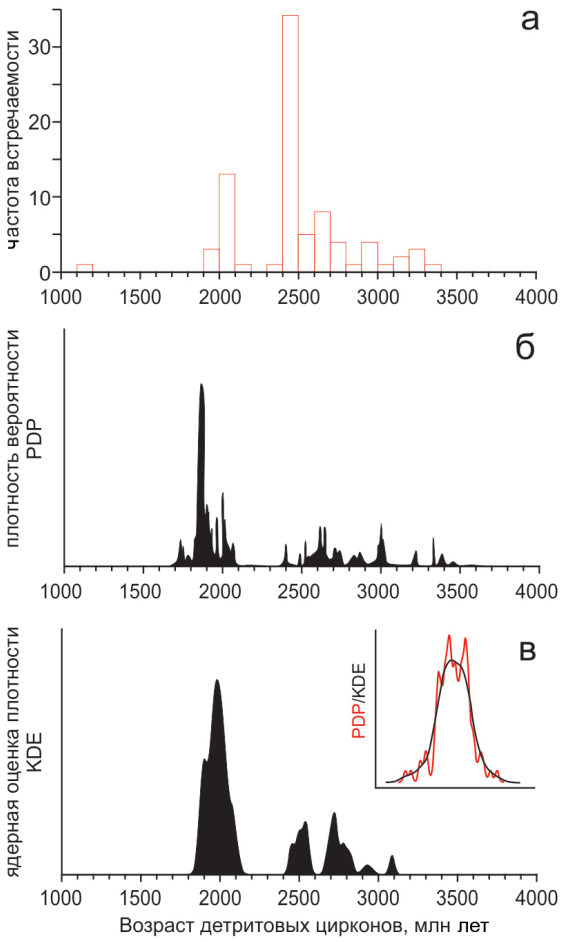


Рис. 5. Примеры диаграмм распределения возрастов детритовых цирконов: а – гистограмма с частотой встречаемости возрастов; б – диаграмма с распределением плотности вероятности (PDP); в – результат сглаживания диаграммы PDP по методу оценки плотности ядра (KDE).

Fig. 5. Examples of detrital zircon age distribution diagrams: a – frequency histogram for detrital zircon ages; б – probability density plot (PDP); в – result of PDP smoothing using the kernel density estimation (KDE) method.

относящиеся к кластеру, не отбрасываются, но их истинное возрастное значение остается неопределенным. Фильтрация, основанная на кластеризации, становится все менее надежной с увеличением дискордантности и по мере увеличения возраста потери Pb, т. к. траектория дискордии расходится с линией $^{206}Pb^*/^{207}Pb^*$ возраста (рис. 4).

Еще один метод (Nemchin, Cawood, 2005) предполагает придание значимости каждому анализу в соответствии со степенью дискордантности так, чтобы наиболее дискордантные значения вносили небольшой вклад в окончательную кривую распределения возраста. Это избавит от необходимости вводить фильтр по дискордантности, но потребует определения схемы придания значимости, которая учитывает дискордантность, но не вносит существенного смещения в окончательное распределение возрастов.

Повысить надежность определения возраста можно путем проведения множественных анализов для каждого зерна (Nemchin, Cawood, 2005; Gehrels, 2012; Spencer et al., 2016). Для зерен, испытавших потерю Pb, таким образом можно определить домены с наименьшей потерей (например, участки с низкой концентрацией U) и/или построить дискордию с надежным верхним пересечением. Это также позволит восстановить историю кристаллизации для зерен с несколькими эпизодами роста (рис. 3).

Отображение результатов анализа. Изотопные U-Pb данные обычно отображаются с помощью диаграмм с конкордией для передачи информации о размере выборки, конкордантности U/Pb отношений, уровня неопределенности результатов. Для корректного отображения молодых и древних возрастов можно использовать логарифмическую шкалу для обеих осей диаграммы с конкордией или диаграмму Тера-Вассербурга (Tera, Wasserburg, 1972), с осями $^{206}Pb^*/^{207}Pb^*$ и $^{206}Pb^*/^{238}U$. Как правило, эти диаграммы строятся в программе Isoplot (Ludwig, 2012). Большой объем данных, получаемых для детритовых цирконов, удобно также визуализировать с помощью одномерных диаграмм: гистограмм, показывающих частоту встречаемости или диаграмм с распределением плотности вероятности возрастных популяций (Sircombe, 2004; Ludwig, 2012).

Гистограммы с частотой встречаемости возрастов (рис. 5а) основаны только на измерении возраста и не учитывают погрешность, а размер интервалов при их построении произволен и может составлять как 5, так и 100 млн лет. Стандартная ширина интервала для данных SHRIMP оценена в 25 млн лет (Morton et al., 1996). Существует ряд математических подходов для определения ширины интервалов (Sircombe, 2000), но они основаны на предположениях о распределении данных, которые часто недействительны для детритовых цирконов (Fedo et al., 2003).

Диаграмма с распределением плотности вероятности (probability density plot – PDP, или

probability density function – PDF, рис. 5б) основана на 1) назначении нормального Гауссова распределения для каждого анализа по данным о возрасте и его неопределенности; 2) суммировании распределения вероятности каждого приемлемого анализа в одну кривую; 3) делении площади под кривой на число анализов для нормированного графика. Последний этап позволяет сравнивать полученную кривую с другими референтными кривыми распределения плотности вероятности (Gehrels, 2012). Информацию о частоте и доле возрастных популяций циркона на этих диаграммах передает площадь под кривой, а не высота, как в гистограмме. Поэтому нередко одномерные диаграммы объединяют график распределения плотности вероятности и гистограмму с частотой встречаемости.

Если анализировались случайная и неслучайная выборки цирконов из одного образца, при построении графиков распределения плотности вероятности точки из двух наборов должны строго разделяться, иначе относительное количество редких популяций будет систематически завышено. Т. Андерсен (Andersen, 2005) предлагает визуализировать такие данные с помощью графика плотности вероятности, построенного на основе случайной выборки, с наложением маркеров возраста или диапазона возрастов неслучайно выбранных зерен.

Альтернативный построению PDP способ визуализации – построение графиков ядерной оценки плотности (kernel density estimation, KDE, рис. 5в) – компенсирует различные степени погрешности измерений путем применения различных уровней сглаживания, что позволяет сравнивать распределения возраста, полученные различными методами с разной точностью (Sircombe, Hazelton, 2004). Сравните, функция PDP имеет вид:

$$f(x) = \frac{1}{\sigma_i\sqrt{2\pi}} exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{x-\mu_i}{\sigma_i}\right)^2\right],$$

где μ – средний возраст зерна, а σ – аналитическая неопределенность. График KDE строится как:

$$\widehat{f_h}(x) = \sum_{i=1}^{n} \frac{1}{nh} K\left(\frac{x-x_i}{h}\right),$$

где h – полоса пропускания (или параметр сглаживания), K – функция ядра (может быть любой, включая, прямоугольное, треугольное или, чаще, гауссовское ядра), а x_i – средний возраст зерен.

Для конечного графика выбор функции ядра менее критичен, чем выбор полосы пропускания h: при слишком большом h KDE чрезмерно сглажен, что приводит к потере разрешения, при слишком малом h – KDE искусственно огрубляется и содержит дополнительные шумы (Saylor, Sundel, 2016). Для компенсации недостатков разработаны локально адаптивные методы (locally adaptive kernel density estimators – LA-KDE). В первом варианте LA-KDE полоса пропускания обратно пропорциональна плотности данных в локальном пространстве выборки, что приводит к снижению сглаживания в интервалах с высокой плотностью данных и увеличению сглаживания на интервалах с меньшей плотностью данных (Shimazaki, Shinomoto, 2010). Второй вариант LA-KDE оценивает оптимальную полосу пропускания, которая затем равномерно применяется по всему пространству выборки (Botev et al., 2010).

Еще один способ представления геохронологических данных по детритовым цирконам – графики кумулятивной вероятности распределения возраста (cumulative age distribution – CAD, или cumulative distribution function – CDF, рис. 6а). Эти диаграммы удобны для сопоставления образцов с разными пропорциями сходных возрастов (Gehrels, 2012).

Наконец, Т. Андерсен (Andersen, 2005) предлагает использовать широкие возрастные интервалы (например, 100–200 млн лет или периоды фанерозоя, интервалы развития конкретных террейнов) и качественную шкалу ранжирования для численности популяций (таблица). Группировка возрастов по таким интервалам позволяет не учитывать аналитическую ошибку, а также сглаживать ложные пики и минимумы, появление которых обусловлено ограниченностью выборки, визуализировать такие данные предлагается с помощью гистограмм или круговых диаграмм (Andersen, 2005).

Статистический анализ геохронологических данных. Типичный набор геохронологических данных по детритовому циркону содержит несколько возрастных мод, отражающих вклад различных источников (Fedo et al., 2003; Andersen, 2005; Gehrels, 2012). В основе их интерпретации лежит сравнение с образцами из той же области исследования или с известными источниками, возможно из других регионов. Традиционно, сравнение проводятся либо с нормализованными графиками распределения возраста, либо с графиками кумулятивной вероятности. Способы статистического сравнения распределения возраста детритовых цирконов описаны ниже.

Таблица. Качественная классификация популяций циркона по (Andersen, 2005)
Table. Qualitative classification of zircon populations according to (Andersen, 2005)

Размер популяции, %	Класс	Балл
0–5	Редкая	1
6–19	Незначительная	2
20–49	Распространенная	3
50–79	Крупная	4
80–100	Преобладающая	5

1. Критерий Колмогорова-Смирнова (KS-тест) проверяет нулевую гипотезу о том, что две кривые распределения возраста получены из одной и той же родительской популяции. Основан на статистике K-S (D), которая является максимальной разницей между эмпирическими CAD двух выборок:

$$D_{1,2} = sup_x|F_1(x) - F_2(x)|,$$

где F_1 и F_2 – это CAD двух выборок, построенных из n_1 и n_2 наблюдений, соответственно. Вероятность (p) статистического сходства двух образцов рассчитывается как

$$p(D_{observed} > D_{critical}) = Q_{KS}(\lambda) = 2\sum_{i=1}^{\infty}(-1)^{i-1}e^{-2i^2\lambda^2}$$

где $\lambda = \left(\sqrt{n_e} + 0.12 + \frac{0.11}{\sqrt{n_e}}\right)D$ и $n_e = \frac{n_1 n_2}{n_1+n_2}$.

Предельные значения $Q_{KS}(0) = 1$ и $Q_{KS}(\infty) = 0$. Таким образом, при $p < 0.05$ две выборки не взяты из одной родительской популяции с вероятностью > 95 % (Saylor, Sundel, 2016). KS-тест используют, в частности, для корреляции одновозрастных отложений при сопоставлении нескольких наборов данных (например, Powerman et al., 2015). Недостатком KS-теста является его высокая чувствительность к пропорциям присутствующих возрастов (Gehrels, 2012) и невозможность учета погрешности (Sircombe, Hazelton, 2004).

2. Тест Койпера (Kuiper test) является альтернативой KS-тесту и также проверяет нулевую гипотезу о том, что две выборки взяты из одной родительской популяции с одинаковым распределением. Тест Койпера гарантирует равную чувствительность для всей CAD, тогда как KS-тест, как правило, более чувствителен у медианы и относительно не чувствителен на концах распределения. Статистика Койпера (V) рассчитывается из двух CAD – F_1 и F_2, построенных из n_1 и n_2 наблюдений, соответственно:

$$V(x) = \max_{-\infty<x<\infty}[F_1(x) - F_2(x)] + \max_{-\infty<x<\infty}[F_2(x) - F_1(x)].$$

Вероятность

$$p(V_{observed} > V_{critical}) = Q_{KP}(\lambda) = 2\sum_{i=1}^{\infty}(i^2\lambda^2 - 1)e^{-2i^2\lambda^2}$$

где $\lambda = \left(\sqrt{n_e} + 0.155 + \frac{0.24}{\sqrt{n_e}}\right)V$ и $n_e = \frac{n_1 n_2}{n_1+n_2}$.

Как и у KS-теста предельные значения $Q_{KP}(0) = 1$ и $Q_{KP}(\infty) = 0$. Аналогично, p-значение <0 .05 соответствует вероятности > 95 %, что две выборки не взяты из одной родительской популяции (Saylor, Sundel, 2016).

3. Q-Q график (квантиль[4]-квантильный график) – графический метод сравнения двух вероятностных распределений путем нанесения их квантилей друг на друга, позволяет сравнить два графика CAD в одинаковых возрастных интервалах (рис. 6б). Если два распределения идентичны, точки на Q-Q графике лягут на прямую линию $y = x$. Если распределения связаны линейно, точки на Q-Q графике будут лежать на прямой линии, отличной от $y = x$. Метод позволяет выделить участки одинакового и различного распределения, а также выбросы (рис. 6в; Wilk, Gnanadesikan, 1968; Veermesch, 2013).

4. Коэффициент перекрестной корреляции (cross-correlation coefficient) используется для сравнения диаграмм PDP или KDE в одинаковых возрастных интервалах. Метод чувствителен к наличию или отсутствию возрастных пиков, к изменениям их относительной величины или формы. Для образцов с одинаковыми возрастными спектрами значение R^2 перекрестного графика равно 1, с совершенно разными – 0. Подобный метод применяется для построения Q-Q графиков, в основе которого лежит сравнение CAD (рис. 6в), однако коэффициент перекрестной корреляции PDP или KDE более чувствителен к различиям между выборками, т. к. относительная вероятность не является монотонно растущей функцией (Saylor, Sundel, 2016).

5. Коэффициент сходства (similarity coefficient) – мера сходства двух выборок по перекрывающимся модам и пропорциям компонентов в

[4] Квантиль – значение, которое заданная случайная величина не превышает с фиксированной вероятностью, делит данные на любое количество равных частей. Процентиль (перцентиль, центиль) – это частный случай квантиля, при котором вероятность задана в процентах: например, 90-й процентиль эквивалентен 0.9 квантилю и означает, что 90 % значений данных находятся ниже этого значения.

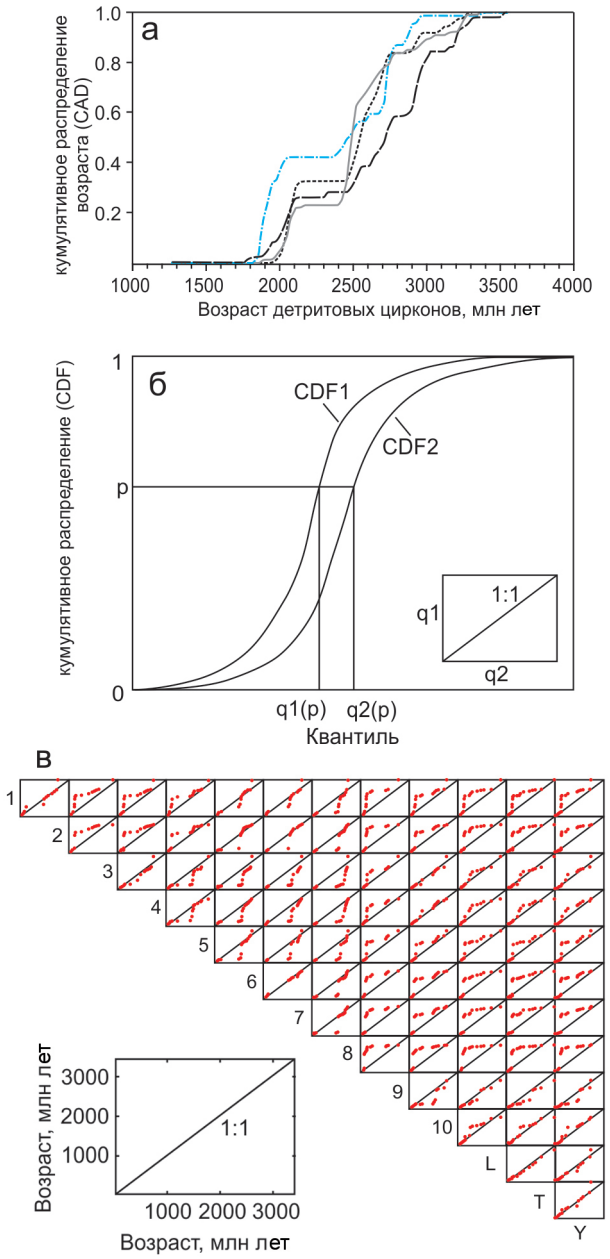


Рис. 6. Графики кумулятивного распределения и их применение для статистической обработки результатов датирования детритовых цирконов: а – пример графика кумулятивной вероятности распределения возраста (CAD); б – иллюстрация построения Q-Q графика для двух функций кумулятивного распределения, с упрощениями по (Wilk, Gnanadesikan, 1968); в – Q-Q графики для 13 образцов U-Pb датирования детритовых цирконов (Veermesch, 2013). Красные точки представляют 0, 5, 10, …, 95 и 100 процентелей CAD. Названия образцов указаны по осям X и Y, соответственно. Два образца имеют одинаковое распределение тогда и только тогда, когда их процентили попадают на линию 1:1.

Fig. 6. Cumulative distribution plots and their application to statistical processing of detrital zircon dating results: a – example of the cumulative age distribution plot (CAD); б – illustration of Q-Q plot construction for two cumulative distribution functions, simplified after (Wilk, Gnanadesikan, 1968); в – Q-Q plots for 13 samples of U-Pb dating of detrital zircons (Veermesch, 2013). Red dots represent 0, 5, 10, …, 95 and 100 percentiles of CAD. Sample names are indicated on the X and Y axes, respectively. Two samples have the same distribution if and only if their percentiles fall on the 1:1 line.

каждой из них: $S = \sum_{i=1}^{n} \sqrt{f(i)g(i)}$, где *f(i)* и *g(i)* – это PDP или KDE образцов один и два, соответственно, а *i* – возраст от 1 до *n*. При *S* = 1 две выборки идеально совпадают по модам и модальным пропорциям, при *S* = 0 – общие моды отсутствуют (Saylor, Sundel, 2016).

6. Коэффициент подобия (likeness coefficient) – мера подобия, основанная на подсчете площади перекрытия между двумя PDP или KDE. Несоответствие площади вычисляется как $M = \left(\sum_{i=1}^{i=n} |f(i) - g(i)|\right)/2$, где *f(i)* и *g(i)* – это PDP или KDE образцов один и два, соответственно, а *n* – интересующий интервал. Подобие *L* = 1 – *M* изменяется от 0 (несходство) до 1 (полное совпадение) (Saylor, Sundel, 2016).

7. Метод многомерного шкалирования (multidimensional scaling, MDS) создает карту точек, на которой «сходные» образцы группируются близко друг к другу, а «отличающиеся» – далеко (рис. 7), частным случаем является метод анализа главных компонентов (principal components analysis, PCA). В работе (Veermesch, 2013) рекомендуется использование неметрического MDS для больших наборов геохронологических данных, тогда как метрический и классический варианты MDS дают лучшие результаты для небольших выборок. Для оценки отличий между образцами могут использоваться критерии Колмогорова-Смирнова, Крамера-Мизеса-Смирнова, метод Андерсона-Дарлинга (Anderson-Darling test) и др. Для введения аналитической погрешности можно дополнительно использовать ядерную оценку плотности по методике (Sircombe, Hazelton, 2004). MDS применим для использования и в других областях геохронологии (Veermesch, 2013).

8. Метод неотрицательной матричной факторизации (non-negative matrix factorization, NMF) применяется для решения обратной задачи сравнения распределения возрастов в источниках осадка

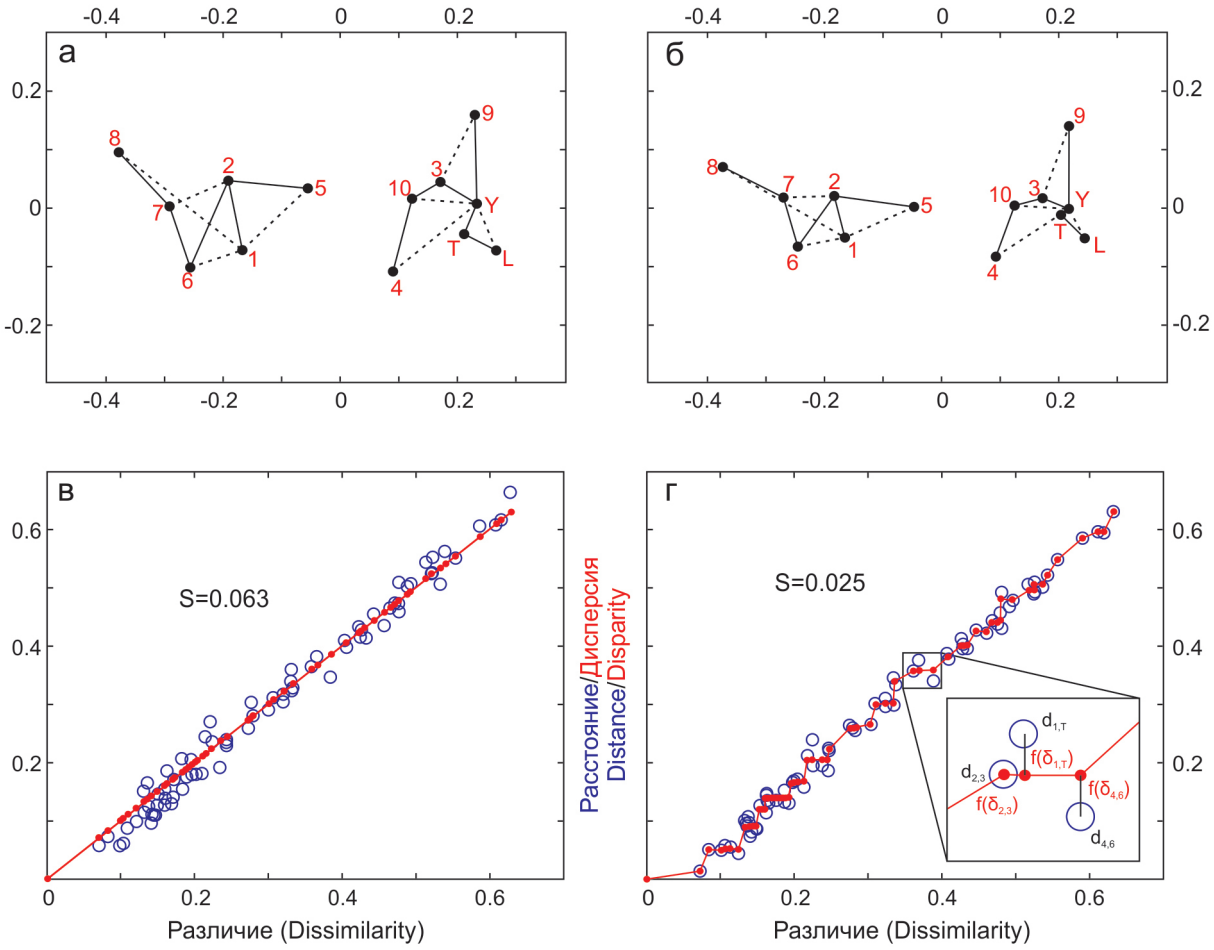


Рис. 7. Метрические (а) и неметрические (б) графики MDS с использованием величины KS-теста в качестве меры несходства. Сплошные линии обозначают ближайших соседей, пунктирные – вторых ближайших соседей. Номера образцов у каждой точки соответствуют таковым на рис. 6в. Метрические (в) и неметрические (г) диаграммы Шепарда для отображения результатов MDS (Veermesch, 2013).

Fig. 7. Metric (a) and non-metric (б) MDS plots using the KS effect size as a dissimilarity measure. Solid and dashed lines mark the closest and the second closest neighbours, respectively. The sample numbers at each point correspond to those in Fig. 6в. Metric (c) and non-metric (d) Shepard plots to display MDS results (Veermesch, 2013).

с образцами-накопителями, давая численное значение вклада разных источников в формируемую область накопления осадка. Алгоритм обеспечивает устойчивое и близкое сходство между факторизованными и известными источниками, когда количество образцов-накопителей более чем в три раза превышает количество образцов источника, а наборы данных образцов-накопителей внутренне отличаются и хорошо охарактеризованы (> 150–225 точек данных) (Saylor et al., 2019).

Было проведено тестирование некоторых методов статистического сравнения двух выборок на основе синтетических и реальных данных (Saylor, Sundel, 2016). Результаты показали, что тесты KS и Койпера имеют высокий уровень погрешности при размере выборки *n* от 25 до 10 000, значения *p* чувствительны к незначительным вариациям в выборках, значения *D* и *V* более надежны, однако, чувствительны, скорее, к относительной пропорции возрастов, чем к среднему возрасту (моде). Коэффициент перекрестной корреляции хорошо работает при сравнении PDP графиков, но является слабым показателем при применении KDE или LA-KDE. Авторы (Saylor, Sundel, 2016) предлагают использовать PDP перекрестную корреляцию вместо коэффициентов D или V тестов KS и Койпера для построения MDS диаграмм. Коэффициенты similarity и likeness дают более хорошие ре-

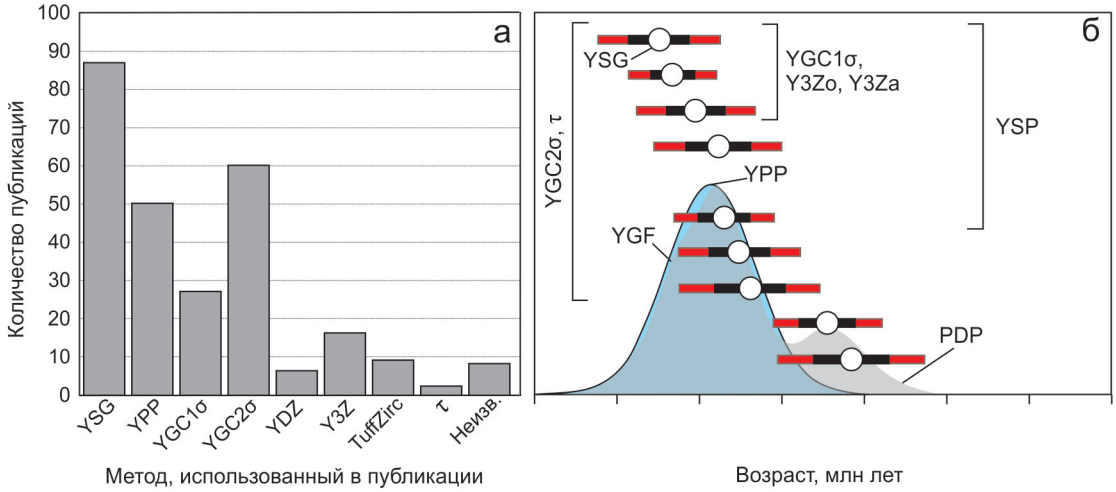


Рис. 8. а – распространение методов MDA, использованных в публикациях, с упрощениями по (Coutts et al., 2019). Методы: YSG – самое молодое зерно; YPP – самый молодой графический пик; YGC 1σ – самый молодой кластер зерен с неопределенностью 1σ; YGC 2σ – самый молодой кластер зерен с неопределенностью 2σ; YDZ – самый молодой детритовый циркон; Y3Z – средневзвешенное трех самых молодых цирконов; TuffZirc – алгоритм TuffZirc; τ – метод τ, взвешенное среднее дат, попадающих в самый молодой пик вероятности; Неизв. – неизвестный алгоритм выбора цирконов; б – различия в методах определения MDA на диаграмме распределения плотности вероятности. YGF – метод самого молодого гауссова пика (Nielsen et al., 2024).

Fig. 8. a – distribution of MDA methods used in publications, simplified after (Coutts et al., 2019). Methods: YSG – youngest single grain; YPP – youngest graphical peak; YGC 1s – youngest grain cluster at 1σ uncertainty; YGC 2s – youngest grain cluster at 2σ uncertainty; YDZ – youngest detrital zircon; Y3Z – weighted average of the youngest three zircons; TuffZirc – TuffZirc algorithm; τ – τ method, weighted average of the dates that fall within the youngest probability peak; Неизв. – unmixing algorithm applied to selection of zircons; б – differences in methods for determining MDA on the probability density plot. YGF – youngest Gaussian peak method (Nielsen et al., 2024).

зультаты, чем тесты KS и Койпера, но хуже, чем перекрестная корреляция. Также предпочтительнее использование PDP для сравнения, чем KDE или LA-KDE. Для устойчивого разграничения выборок по средним значениям *p* KS-теста необходима выборка с $n > 1000$, по тесту Койпера $n > 475$. При сравнении методом перекрестной корреляции необходима выборка $n > 300$ (для PDP), > 375 (KDE), > 475 (LA-KDE). Коэффициенты similarity и likeness достоверны при $n > 575$ (Saylor, Sundel, 2016). Использование статистического анализа для доказательства происхождения геологических образцов из одинаковых или различных источников должно сопровождаться пониманием процессов переноса и сортировки детритового материала, иначе может привести к заведомо ложным выводам (Ibanez-Mejia et al., 2018).

Оценка максимального возраста осадконакопления. Для определения максимального возраста осадконакопления (maximum depositional age, MDA) можно использовать циркон с самым молодым изотопным возрастом («самый молодой циркон») или подвыборку зерен циркона из породы, поскольку обломочная порода априори моложе составляющих ее компонентов (Fedo et al., 2003; Andersen, 2005). При некоторых геологических условиях перерыв между кристаллизацией циркона и его отложением в осадочном бассейне может быть незначительным (например, в бассейнах, прилегающих к островным дугам), а MDA детритового циркона может приблизительно соответствовать истинному возрасту осадконакопления стратиграфического интервала (Cawood et al., 2012). Ниже приводятся методы определения максимального возраста осадконакопления по детритовым цирконам.

1. Метод определения самого молодого зерна циркона (youngest single grain, YSG) наиболее распространен в литературе (рис. 8а). Он использует возраст и неопределенность самого молодого измеренного в образце зерна в качестве MDA. Если возраст самого молодого циркона в пределах неопределенности перекрывается с предыдущей по возрасту датировкой, то для большей точности в качестве MDA используют предпоследнюю датировку, а в качестве неопределенности – неопределенность самого молодого зерна (Dickinson, Gehrels, 2009).

2. Метод самого молодого пика (youngest graphical peak, YPP) на графике плотности вероятности возраста измеренной выборки, состоящей из двух или более зерен. При расчете MDA этим методом отсутствует неопределенность (Dickinson, Gehrels, 2009).

3. Метод самого молодого Гауссова пика (youngest Gaussian Function, YGF) на графике плотности вероятности возраста предполагает разложение самого молодого пика на составляющие с помощью аппроксимации нормального распределения Гаусса. При расчете MDA этим методом отсутствует неопределенность (Nielsen et al., 2024).

4. Метод самого молодого кластера зерен при 1σ или 2σ (youngest grain cluster at 1σ or 2σ uncertainty, YGC1σ или YGC2σ, соответственно). Самый молодой кластер зерен с неопределенностью 1σ или 2σ рассчитывается путем вычисления средневзвешенного, взвешенного по неопределенности возраста, двух или более самых молодых возрастов, перекрывающихся в пределах 1σ или 2σ, соответственно. Неопределенность рассчитанного MDA – это неопределенность средневзвешенного возраста (Dickinson, Gehrels, 2009). Перекрывающаяся подвыборка должна быть ограничена самым молодым верхним пределом неопределенности, который может быть связан или не связан с самой молодой датой (Coutts et al., 2019).

5. Метод самого молодого детритового циркона (youngest detrital zircon, YDZ) использует алгоритм в Isoplot (Ludwig, 2012), который применяет метод Монте-Карло для определения MDA и неопределенности на основе выбранной пользователем подвыборки возрастов. В каждой симуляции входные данные корректируются таким образом, чтобы они были моложе или старше на случайно выбранную величину их неопределенности. Записывается самая молодая полученная дата, и процесс повторяется примерно 10 000 раз (Ludwig, 2012). В качестве MDA используется мода полученного распределения, а асимметричное распределение принимается в качестве неопределенности (Dickinson, Gehrels, 2009). В расчет должны быть включены возраста в пределах диапазона неопределенности 5σ от самого молодого зерна, чтобы гарантировать, что учитываются все датировки, способные повлиять на окончательный возраст (Coutts et al., 2019).

6. Метод TuffZirc 6+. Алгоритм TuffZirc изначально был разработан для определения возраста отложений пепла и рассчитан на ввод 12–20 датировок (Ludwig, Mundil, 2002). TuffZirc сначала проверяет данные на наличие «дат с высокой степенью неопределенности», которые могут исказить расчет. Затем находится наибольшая подвыборка дат, которая дает вероятность соответствия > 0.05 (Ludwig, Mundil, 2002), что показывает соответствие входных данных минимальному критерию получения из родительской популяции одного возраста в пределах 95 % доверительного интервала. Затем алгоритм вычисляет медианный возраст этой подвыборки дат, который принимается за MDA. Неопределенность MDA определяется асимметричным распределением возрастов (Ludwig, Mundil, 2002).

7. Метод «трех самых молодых цирконов» (youngest three zircons, Y3Zo и Y3Za). Расчет MDA на основе средневзвешенного трех самых молодых цирконов осуществляется одним из двух методов. К ним относятся средневзвешенное трех самых молодых возрастов циркона, которые перекрываются в пределах неопределенности (обычно 2σ) (Y3Zo), или взвешенное среднее трех самых молодых возрастов циркона, присутствующих в образце (Y3Za). Выбор трех возрастов, используемых в Y3Zo, должен соответствовать тем же критериям, что и метод YGC2σ, однако усредняются только три самые молодые перекрывающиеся датировки. Неопределенность MDA, рассчитанная этими методами, представляет собой неопределенность средневзвешенного (Coutts et al., 2019).

8. Метод τ (Barbeau et al., 2009) вычисляет средневзвешенное, взвешенное с учетом неопределенности возраста, всех возрастов, попадающих между минимумами вероятности самого молодого пика, состоящего из заданного числа зерен, на графике плотности вероятности. Количество датировок, необходимых для того, чтобы пик считался значимым, варьирует в зависимости от исследования, используют как минимум две даты, чтобы соответствовать методу YPP. Неопределенность MDA — это неопределенность взвешенного среднего (Coutts et al., 2019).

9. Метод самой молодой статистической популяции (youngest statistical population, YSP) вычисляет MDA как средневзвешенное самой молодой подвыборки из двух или более зерен, дающих среднеквадратичное взвешенное отклонение (mean square of weighted deviates, MSWD) ~1, что указывает на пропорциональность разброса возрастов и неопределенности измерений. Для идентификации используемой подвыборки датировок рассчитывается MSWD двух самых молодых зерен.

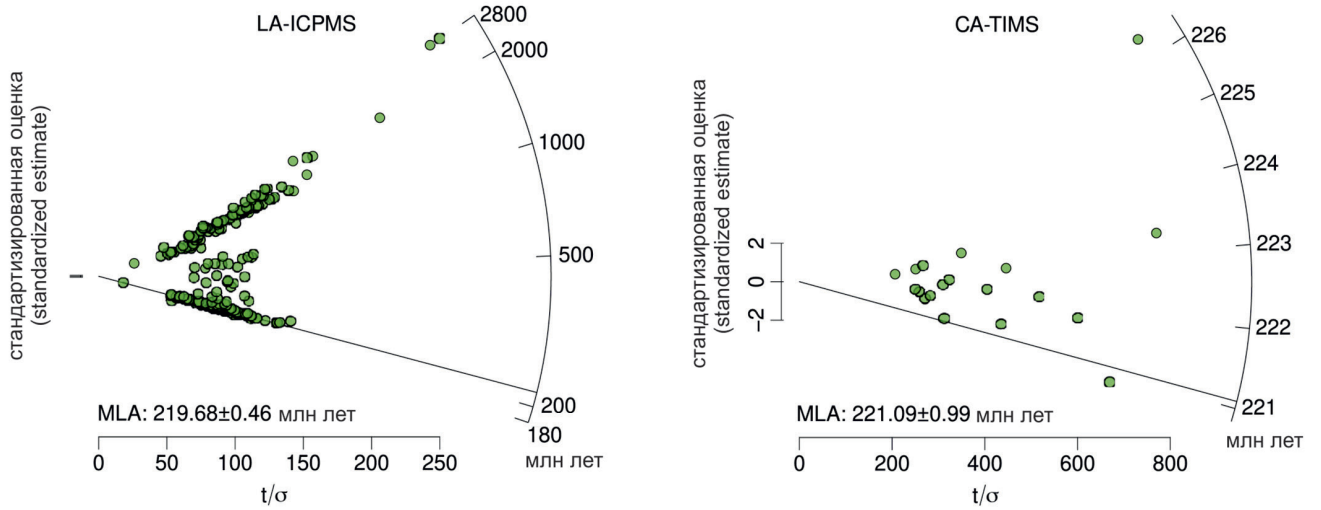


Рис. 9. Радиальные графики распределения возрастов, построенные в IsoplotR (Vermeesch, 2018) и определение максимального возраста осадконакопления методом MLA для LA-ICP-MS и CA-TIMS анализов. Оценки неопределенности представлены в виде 95 % доверительных интервалов Стьюдента. Оценки MLA совпадают с точностью до 0.6 %, несмотря на различия в размере выборки и аналитической точности между наборами данных (Vermeesch, 2021).

Fig. 9. Radial age distribution plots made in IsoplotR (Vermeesch, 2018) and determination of the maximum depositional age by the MLA method for the LA-ICP-MS and CA-TIMS data. Uncertainty estimations are reported as studentised 95 % confidence intervals. The MLA estimates agree to within 0.6 % despite the great differences in sample size and analytical precision between the two datasets (Vermeesch, 2021).

Если значение приемлемо (т. е. < 1), добавляется одно или несколько дополнительных зерен до тех пор, пока рассчитанное значение MSWD не превысит 1. Средневзвешенное значение подвыборки, дающей MSWD ~1, используется в качестве MDA. Неопределенность MDA равна неопределенности средневзвешенного (Coutts et al., 2019).

10. Метод максимально правдоподобного возраста (maximum likelihood age, MLA) использует статистический алгоритм максимального правдоподобия (maximum likelihood estimation, MLE) для расчета MDA и неопределенности на базе IsoplotR (Veermesch, 2018). Метод применим для любого размера выборки и не требует искусственного подбора «подходящих» зерен. Графически результаты представляются с помощью радиальных графиков распределения возраста (рис. 9). Оценка неопределенности рассчитывается как 95 % доверительный интервал для распределения Стьюдента (Veermesch, 2021).

В работе (Coutts et al., 2019) протестированы методы определения максимального возраста осадконакопления (кроме YGF и MLA) с помощью компьютерного моделирования случайных выборок из крупной синтетической популяции цирконов (N = 25 000). Наиболее успешными и точными являются: метод самого молодого отдельного зерна (YSG), метод самого молодого детритового циркона (YDZ) и взвешенное среднее трех самых молодых зерен (Y3Z). Однако они могут вычислять более молодые значения MDA, чем истинный возраст осадконакопления, если получены из популяций с большим количеством цирконов, близких к возрасту осадконакопления, или из больших выборок ($n > 300$). Кроме того, эти методы наиболее подвержены получению ошибочных значений MDA из-за загрязнения в полевых или лабораторных условиях или из-за нарушений U–Pb систематики самого молодого циркона. Более консервативные методы, дающие точные значения MDA и менее подверженные загрязнению или потере свинца, включают метод самого молодого кластера зерен с неопределенностью 1σ или 2σ (YGC1σ и YGC2σ) и метод самой молодой статистической популяции (YSP). Возраст, рассчитанный этими методами, с меньшей вероятностью будет моложе истинного возраста осадконакопления (Coutts et al., 2019). На рис. 8б приведено графическое сопоставление методов определения MDA.

Более поздние испытания методов определения MDA на основе датирования одних и тех же цирконов методами LA-ICP-MS и CA-TIMS, дающими разный уровень неопределенности, показали

несогласованность итоговых значений MDA. Практически во всех методах оценки CA-TIMS дают более древние MDA, чем оценки LA-ICP-MS, и только алгоритм MLA решает эту проблему. Также отмечена относительно хорошая согласованность значений MDA по методам YPP и TuffZirc, но метод YPP не дает оценки неопределенности (Veermesch, 2021).

Программное обеспечение. Широко распространенный инструмент для обработки и визуализации геохронологических данных – Isoplot, впервые разработанный в 1985 г., является удобным и многофункциональным, однако, далеко не единственным приложением. В таблице 1 электронного приложения приведен перечень наиболее цитируемых программ, созданных для обработки результатов датирования детритовых цирконов, в том числе методами статистического анализа как для единичных образцов, так и для больших наборов данных. Часть приложений имеет открытый программный код на языках Python, R, Java.

РЕДКИЕ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ В ЦИРКОНАХ

Накопление геохронологических данных по детритовым цирконам показало, что даже тщательно отобранные и проанализированные зерна могут иметь конкордантный возраст, не соответствующий геологической обстановке (например, Palenova et al., 2019; Kuper et al., 2024; Слабунов, 2025). Изменение состава циркона происходит не только при высокоградном метаморфизме, но и в условиях гидротермально-метасоматических преобразований пород. В условиях низкоградного метаморфизма терригенных пород при температуре ~250 ºС на детритовом цирконе кристаллизуются пористые каймы, сложенные микрокристаллами (до 3 мкм) циркона, иногда в ассоциации с ксенотимом, которые могут быть использованы для датирования метаморфических процессов (Rasmussen, 2005). Поэтому интерпретировать результаты, особенно резко выбивающиеся из общепринятой геологической истории развития исследуемого района, следует с осторожностью. Для получения дополнительной информации можно привлекать данные по составу редких и редкоземельных элементов в цирконе, изотопию Lu-Hf, O и др.

Редкие и редкоземельные элементы (РЗЭ) в цирконе используются для интерпретации его происхождения и оказывают огромную помощь в изучении источников сноса терригенного материала, а в некоторых случаях играют ключевую роль в интерпретации геохронологических данных по цирконам, в том числе в определении максимального возраста осадконакопления (например, Kuper et al., 2024, Паленова и др., 2025). В настоящее время разрабатываются подходы для классификации детритовых цирконов по содержанию в них РЗЭ и редких элементов, в том числе по их принадлежности к определенным геотектоническим обстановкам, типам магматических пород, типам гранитоидов. Ниже приводится обзор некоторых подходов к определению происхождения циркона.

Происхождение циркона. Циркон кристаллизуется в магматических и метаморфических условиях, а основные индикаторы его происхождения – содержание РЗЭ и Th/U отношение. Так, для магматических цирконов типично Th/U > 0.1 (Belousova et al., 2002; Hoskin, Schaltegger, 2003; Kirkland et al., 2015) с широкими вариациями Th/U от ~0.2–1.0 в кимберлитах (Konzett et al., 1998) до ~6 в граносиенитах (Bodorkos et al., 2008) и 9 000 в карбонатитах Кольского полуострова (Amelin, Zaitsev, 2002). Метаморфические цирконы, как правило, характеризуются низким Th/U (< 0.1), что объясняется одновременным образованием монацита или более высокой подвижностью U относительно Th в метаморфических породах (Kohn, Kelly, 2018). Исключение составляют цирконы, кристаллизовавшиеся в супрасолидусных условиях ультраметаморфизма раньше монацита, в них отношение Th/U составляет > 0.1 (Yakymchuk et al., 2018).

Спектры РЗЭ в магматических и метаморфических цирконах имеют ряд характерных черт (рис. 10а, б). Магматические цирконы содержат низкие концентрации легких РЗЭ (ЛРЗЭ) (содержание La < 1 г/т по (Zhong et al., 2023)), высокие – тяжелых РЗЭ (ТРЗЭ), в них наблюдаются положительная Ce и отрицательная Eu аномалии, последняя проявлена не всегда. Интенсивности Ce и Eu аномалий связаны с окислительно-восстановительными характеристиками расплава: Ce^{4+} и Eu^{3+} предпочтительнее входят в структуру циркона, чем Ce^{3+} и Eu^{2+} (Hoskin, Schaltegger, 2003). В метаморфических цирконах, сокристаллизующихся с гранатом, наблюдается снижение содержания ТРЗЭ. Одновременная с цирконом или более ранняя кристаллизация монацита может приводить к дополнительному обеднению циркона ЛРЗЭ и к еще более крутому наклону нормализованного спектра. Увеличение Eu аномалии в метаморфическом цирконе показывает его рост за счет непрерывного плавления и сокри-

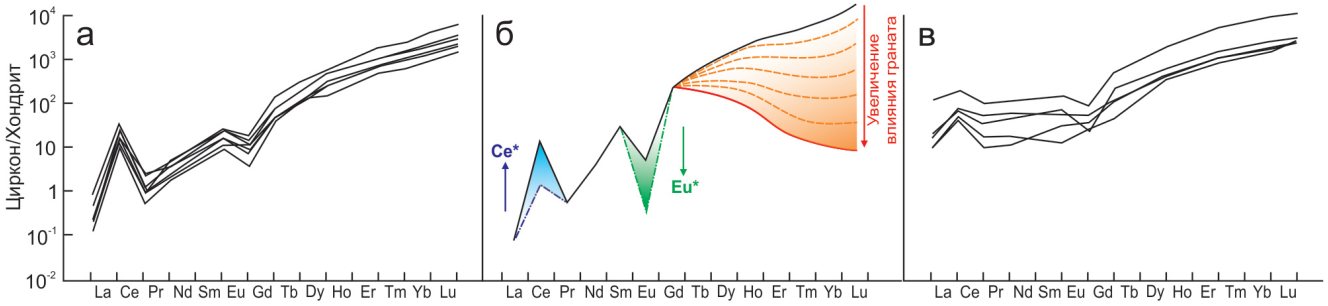


Рис. 10. Спектры распределения РЗЭ, нормированные на хондрит, в магматических (Pelleter et al., 2007) (а), метаморфических (Kohn, Kelly, 2018) (б) и гидротермально измененных (в) (Pelleter et al., 2007) цирконах.

Fig. 10. Chondrite-normalized REE patterns in igneous (Pelleter et al., 2007) (a), metamorphic (Kohn, Kelly, 2018) (б) and hydrothermal altered (Pelleter et al., 2007) (в) zircons.

сталлизации с плагиоклазом в мигматитах. Циркон из эклогитовой фации имеет слабо отрицательную аномалию Eu за счет высвобождения последнего из плагиоклаза, неустойчивого в этих условиях (Kohn, Kelly, 2018).

При гидротермально-метасоматических преобразованиях вмещающих пород цирконы подвергаются вторичным изменениям, особенно частично метамиктные или трещиноватые зерна. Для гидротермально-измененных цирконов характерно повышенное содержание суммы РЗЭ, ЛРЗЭ (рис. 10в), а также некогерентных элементов – Ca, Al, Fe (Sun et al., 2021). Для разделения магматических и гидротермально-измененных цирконов используются диаграммы La (г/т) vs. $(Sm/La)_N$ и $(Sm/La)_N$ vs. Ce/Ce* (рис. 11а, б, Hoskin, 2005). Загрязнение анализа апатитом, титанитом, монацитом, ксенотимом и алланитом из включений в магматическом цирконе смещает фигуративные точки на этих диаграммах в сторону поля гидротермально-измененных цирконов (рис. 11в, г, Zhong et al., 2018). Еще один критерий разделения удобен в использовании, поскольку не требует построения диаграмм: у гидротермально-измененных цирконов выполняется неравенство LREE – I = (Dy/Nd) + (Dy/Sm) < 30 (Bell et al., 2016).

Разделение магматических цирконов. Содержание редких элементов в цирконе используется для определения типа материнской породы, основные дискриминационные диаграммы для широкого спектра магматических пород предложены в работах (Belousova et al., 2002; Grimes et al., 2015). Однако использование этих диаграмм для детритовых цирконов с неизвестным источником дает противоречивые результаты. Типохимизм циркона также используют для определения типа исходных гранитов, например, предложена диаграмма Ce/U–Th/U для разделения гранитов I- и S- типа, а также переходных разностей (рис. 12а; Roberts et al., 2024).

Разработаны бинарные диаграммы, отражающие геодинамическую обстановку кристаллизации магматического циркона. Например, графики U/Yb–Hf (г/т) или U/Yb–Y (г/т) разделяют составы цирконов, образовавшихся на континентальной и океанической коре (рис. 12б, в; Grimes et al., 2007), а диаграммы Nb/Hf–Th/U и Hf/Th–Th/Nb – цирконы из внутриплитных (анорогенных) и дуговых (орогенных) обстановок (рис. 12г, д; Yang et al., 2012).

Еще один способ определения геодинамической обстановки образования детритовых цирконов предполагает расчет коэффициента корреляции r_{Dz} между значениями Eu минимума x = Eu/Eu* и отношением средних нормированных содержаний ЛРЗЭ и ТРЗЭ $y = \overline{LREE_N}/\overline{HREE_N}$, где $\overline{LREE_N} = (La_N + Ce_N + Pr_N + Nd_N + Sm_N + Eu_N)/6$ $\overline{HREE_N} = (Gd_N + Tb_N + Dy_N + Ho_N + Er_N + Yb_N + Lu_N)/7$ по формуле: $r_{Dz} = \frac{\sum(x-\bar{x})(y-\bar{y})}{\sqrt{\sum(x-\bar{x})^2 * \sum(y-\bar{y})^2}}$ (Hu et al., 2024), где $(x-\bar{x})$ и $(y-\bar{y})$ – отклонения от среднего арифметического для Eu аномалии и для отношения средних нормированных содержаний ЛРЗЭ и ТРЗЭ, соответственно. Полученное значение r_{Dz} в конвергентных обстановках выше (0.53–0.85), чем в коллизионных (0.12–0.51). Конвергентные обстановки также могут давать низкие r_{Dz} (0.28–0.55), если присутствует вклад мантийного плюма, расположенного под перекрывающей плитой зоны субдукции (Hu et al., 2024).

Зависимость распределения РЗЭ в цирконе от состава материнской породы, выраженную экспоненциальным уравнением, предложено исполь-

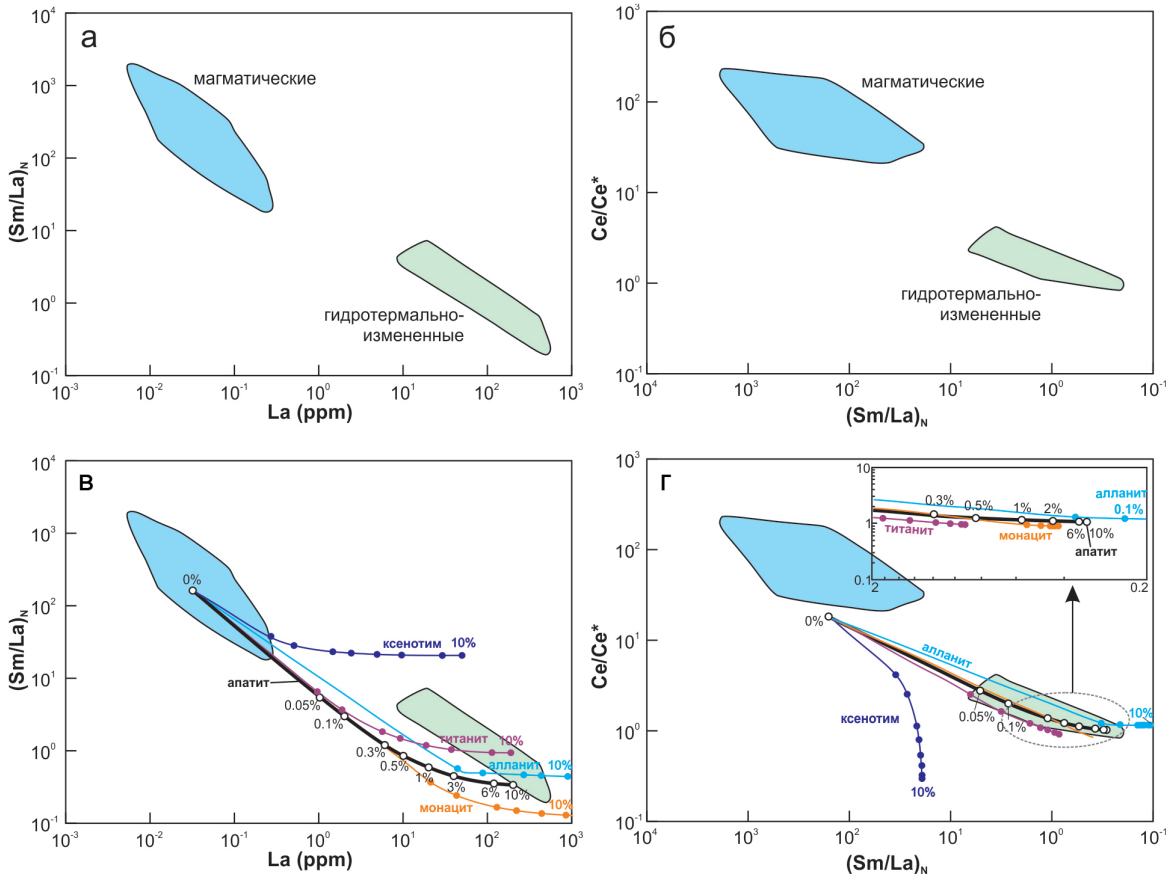


Рис. 11. Дискриминационные диаграммы (а, б) для магматических и гидротермально-измененных цирконов (Hoskin, 2005) и тренды изменения состава магматических цирконов при захвате включений апатита, монацита, ксенотима, титанита и алланита (в, г), с упрощениями по (Zhong et al., 2018). На трендах точками показано содержание примесей в анализе.

Fig. 11. Discrimination diagrams (а, б) for igneous and hydrothermally altered zircons (Hoskin, 2005) and compositional trends of igneous zircons when capturing the apatite, monazite, xenotime, titanite, and allanite inclusions (в, г), simplified after (Zhong et al., 2018). The points on the trends indicate the trace element content of in analysis.

зовать в качестве оценки концентрации РЗЭ в исходной породе. Метод может быть применим для магматического циркона, связанного с континентальной корой, в том числе детритового (Chapman et al., 2016).

Новейшие исследования геохимии циркона касаются возможностей использования методов машинного обучения для создания многофакторных моделей дискриминации цирконов из различных источников. Эти исследования используют алгоритмы случайного леса (random forest, RF), метода опорных векторов (support vector machine, SVM) и многослойного перцептрона (multilayer perceptron, MLP). Разработано приложение ZirconISAClassifier, использующее содержания Ce, Eu, Ho, Nb, Ta, Th и U и отношения Th/U, U/Yb, Ce/Ce* и Eu/Eu* в цирконе для определения I-, S- или A-типа исходных гранитов по трем алгоритмам RF, SVM и MR (Zhong et al., 2023). Обращаем внимание, авторы приводят свою формулу для расчета значений Ce/Ce* и Eu/Eu*, доступную в файле дополнительных материалов к статье (Zhong et al., 2023). Свободный доступ к приложению открыт по ссылке https://github.com/ShihuaZhong/CTMP2023ZirconIASClassifer.

Алгоритмы RF и SVM использованы для разработки более общей модели дискриминации циркона из магматических (кислых, средних, основных, кимберлитов, карбонатитов, нефелиновых сиенитов), метаморфических и гидротермальных пород по содержанию РЗЭ, Th, U, Y, Nb, Hf, P и Sc. Для гранитов предложена модель определения I-, S-, A- и M-типа по составу циркона (Itano, Sawada, 2024). По ссылке https://github.com/keitaitano/Zrn_classification/tree/main доступен код на языке программирования R.

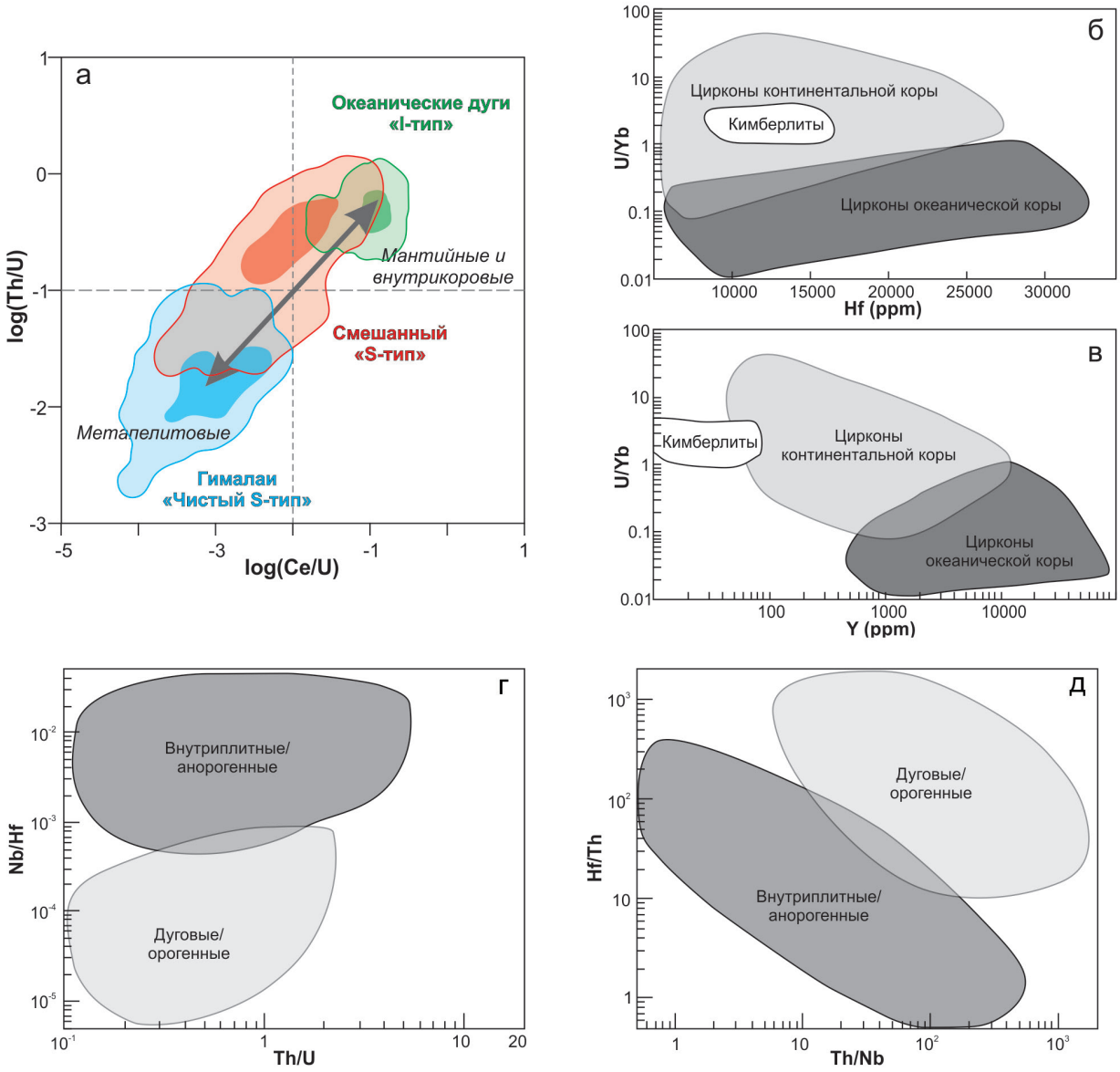


Рис. 12. Дискриминационные диаграммы состава магматических цирконов из: а – гранитов I- и S-типов (Roberts et al., 2024); б, в – пород континентальной и океанической коры (Grimes et al., 2007); г, д – орогенных и анорогенных обстановок (Yang et al., 2012).

Fig. 12. Discrimination diagrams of composition of igneous zircons from: a – I- and S-type granites (Roberts et al., 2024); б, в – rocks of continental and oceanic crust (Grimes et al., 2007); г, д – orogenic and anorogenic settings (Yang et al., 2012).

Геотермометр «Ti-в-цирконе». Зависимость содержания Ti в цирконе от температуры его кристаллизации используется в качестве геотермометра: $\log(Ti_{ppm}) = (6.01 \pm 0.03) - \frac{5080 \pm 30}{T\,(K)}$ (Watson et al., 2006) для магматических (Fu et al., 2008) и метаморфических (Rubatto, 2017) пород, а в некоторых случаях и для уточнения происхождения детритовых цирконов (Kuper et al., 2024). Важно учитывать, что геотермометр разработан для циркона в равновесии с кварцем и рутилом и при отсутствии последних, а также при давлении, отличающемся от экспериментальных 10 кбар, должны вводиться поправки (Аранович и др., 2013). Усовершенствованные варианты геотермометра вводят в уравнение значения активностей SiO_2 и TiO_2 в расплаве:

$\left[\log(Ti_{ppm}) + \log a_{SiO2} - \log a_{TiO2}\right] = (5{,}711 \pm 0{,}072) - \frac{4800 \pm 86}{T(K)}$ (Ferry, Watson, 2007) и учитывают влияние давления на распределение Ti в позициях Si и Zr:

$$\log(Ti\ f) = 5.84(7) - \frac{4800(86)}{T\ (K)} - 0.12(1)P - $$
$$- 0.0056(15)P^3 - \log(aSiO_2^{Q/coesite}) + \log(aTiO_2^{rutile})$$

где $f = 1/(1 + 10^{-(3.37(13)-0.77(5)P)})$ – доля Ti в позиции Si, *P* – давление в ГПа, в скобках даны неопределенности на уровне 1σ (Crisp et al., 2023).

При использовании этого геотермометра следует учитывать, что концентрации Ti в цирконе, как правило, не превышают 20 г/т, иногда достигая 50 г/т в породах основного состава, а при анализе используют изотоп ^{49}Ti (Fu et al., 2008). Л.Я. Аранович и др. (2013) показали также, что изменчивость вычисленной Ti-in-zircon температуры может быть вызвана вариациями отношений активностей кремнезема и оксида титана при взаимодействии с кислыми флюидами, что следует учитывать для измененных пород.

Zr-Hf геотермометр. Альтернативой для Ti-in-zircon геотермометра является предложенный Л.Я. Арановичем и Н.С. Бортниковым (2018) Zr-Hf геотермометр, учитывающий распределение Zr и Hf между кислым расплавом (m) и цирконом (s):

$T(K) = \frac{1531}{\ln K_d + 0.883}$, где $K_d = \frac{X^s_{Zr} * X^m_{Hf}}{X^m_{Zr} * X^s_{Hf}}$

– коэффициент распределения Zr и Hf между расплавом и цирконом, а X^i_j – содержание *j*-ого компонента в фазе *i*, г/т. При расчетах содержание Zr в цирконе принималось постоянным и равным 480 000 г/т. Геотермометр не зависит от содержания главных оксидов в расплаве, а также от активностей SiO_2 и TiO_2, кроме того, позволяет оценивать температуру при отделении более дифференцированных порций расплава (Аранович, Бортников, 2018). Использование Zr-Hf геотермометра для изучения детритовых цирконов, по-видимому, возможно при проверке гипотезы принадлежности циркона к определенным магматическим комплексам.

ДРУГИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ЦИРКОНА

Lu-Hf изотопная система. В основе Lu-Hf геохронологии лежит β-распад изотопа ^{176}Lu до ^{176}Hf с периодом полураспада около 35 млрд лет. Lu-Hf изотопная система показывает историю химической дифференциации силикатных расплавов: исходное отношение Lu/Hf в первичной Земле и хондритах меняется при частичном плавлении верхней мантии, которое истощает остаточную мантию по содержанию Hf и, соответственно, обогащает по содержанию Lu. По отношению ^{176}Hf/^{177}Hf определяют тип геохимических резервуаров: в хондритах $\varepsilon Hf = [(^{176}Hf/^{177}Hf)_t / (^{176}Hf/^{177}Hf)_{chondrites} - 1] \times 10^4 = 0$, в обедненной мантии – εHf >0, в обогащенной коре – εHf <0 (Kinny, Maas, 2003).

Циркон – один из важнейших концентраторов Hf в горных породах, имеет низкое отношение Lu/Hf ~0.002 и ^{176}Lu/^{177}Hf <0.0005, поэтому изменением ^{176}Hf/^{177}Hf отношения в цирконе можно пренебречь (Kinny, Maas, 2003). Следовательно, циркон эффективно сохраняет исходное отношение ^{176}Hf/^{177}Hf, обеспечивая запись изотопного состава Hf в среде его источника на момент кристаллизации. Это отношение используют либо для определения модельного возраста Hf, либо, если возраст циркона известен по данным независимого U-Pb датирования, определения начального значения εHf относительно эталонной кривой эволюции изотопов Hf для нефракционированной Земли в целом. Таким образом, изотопный состав Hf в цирконе может быть использован в качестве геохимического индикатора происхождения вмещающей породы (Kinny, Maas, 2003).

При исследовании детритовых цирконов Lu-Hf изотопная система в сочетании с U-Pb данными позволяет различать ювенильную, по существу, мантийную кору данного возраста (εHf > 0, модельный возраст Hf близок к возрасту кристаллизации) и современную ей, образованную в результате переплавления более древней коры (εHf < 0, модельный возраст Hf древнее возраста кристаллизации) (Kinny, Maas, 2003). Результаты позволяют проверять принадлежность циркона к потенциальным источникам, дифференцировать одновозрастные источники и их металлогеническую специализацию, обосновывать участие удаленных террейнов в осадконакоплении и уточнять геодинамические реконструкции (например, Howard et al., 2009; Li et al., 2014; Kovach et al., 2023).

Изотопия кислорода. Изотопный состав кислорода в магматическом цирконе дает представление о внутрикоровой переработке и взаимодействии коры и мантии. Значение $\delta^{18}O$ в цирконе и оливине из примитивных пород мантийного происхождения составляет 5.3 ± 0.6 ‰ (Valley, 2003). Высокотемпературные изменения пород понижают значения $\delta^{18}O$ относительно мантийных, тогда как низкотемпературные – увеличивают. Поэтому содержание $\delta^{18}O$ в магматических цирконах выше мантийного связывают с ассимиляцией и плавлением осадочного материала (Spencer et al., 2022). Как правило, в детритовых цирконах данные по изотопному соста-

ву кислорода применяют в совокупности с Lu-Hf геохронологией, что позволяет исследовать эволюцию земной коры (например, Wang et al., 2009). В работе (Spencer et al., 2022) показано, что значения $\delta^{18}O$ в детритовом цирконе, в целом, выше, чем в цирконе из невыветрелых магматических пород и отражают, по большей части, эволюцию верхней коры, тогда как εHf не зависит от фракционирования в земной коре.

БАЗЫ ДАННЫХ ПО ДЕТРИТОВЫМ ЦИРКОНАМ

Накопленные геохронологические и геохимические данные по детритовым цирконам собраны в базы данных, многие из которых выставлены в открытом доступе или доступны после регистрации. Часть из них собрана в конкретных научных организациях, другая имеет национальный характер, но также разработаны глобальные базы данных, в том числе с возможностью выбора конкретного региона исследования. Нередко зарегистрированные пользователи имеют возможность внесения своих данных в существующую базу. В новейшие системы интегрирован интерфейс визуализации геохронологических и геохимических данных (Boone et al., 2022; Zhang et al., 2023), также существуют попытки совмещения базы данных с возможностями AI (artificial intelligence) моделей (Li et al., 2025). В таблице 2 электронного приложения приведен перечень основных баз данных, содержащих информацию о детритовых цирконах и не только.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В России интерес к изучению детритовых цирконов высок (например, Кожевникова, Скублов, 2010; Чумаков и др., 2011; Powerman et al., 2015; Диденко и др., 2018; Gladkochub et al., 2019; Kovach et al., 2023). U-Pb изотопное датирование цирконов методами LA-ICP-MS проводится в Институте Карпинского и Институте геологии и геохронологии докембрия РАН (г. Санкт-Петербург), Геологическом институте РАН, Институте геохимии и аналитической химии РАН и Институте физики Земли РАН (г. Москва), Геологическом институте СО РАН (г. Улан-Удэ), Институте земной коры СО РАН (г. Иркутск), Институте геологии и минералогии СО РАН (г. Новосибирск), Институте геологии и геохимии УрО РАН (г. Екатеринбург), Казанском (Приволжском) федеральном университете (г. Казань) (Kovach et al., 2023; Иванов и др., 2025; Летникова и др., 2025); ID-TIMS – в Институте геологии и геохронологии докембрия РАН и Геологическом институте КНЦ РАН (г. Апатиты), SHRIMP – Институте Карпинского. Современные подходы к интерпретации результатов исследования детритовых цирконов лучше всего работают на крупных выборках и при условии систематического изучения стратиграфических единиц. Тем не менее, постепенное накопление разрозненных данных с последующим их объединением и анализом открывает возможности для серьезных палеогеографических и геодинамических построений. Первый этап – создание собственной материально-технической базы для датирования, по-видимому, постепенно реализуется. Дальнейшее развитие требует создания и накопления общей, желательно открытой, базы данных по геохронологии, геохимии и другой геологической информации, либо занесения своих данных в уже разработанные глобальные базы.

ЛИТЕРАТУРА

Аранович Л.Я., Бортников Н.С. (2018) Новый Zr-Hf геотермометр для магматических цирконов. *Петрология*, 26(2), 109–115. https://doi.org/10.7868/S0869590318020012

Аранович Л.Я., Зингер Т.Ф., Бортников Н.С., Шарков Е.В., Антонов А.В. (2013) Циркон из габброидов осевой зоны Срединно-Атлантического хребта (впадина Маркова, 6°с.ш.): корреляция геохимических особенностей с петрогенетическими процессами. *Петрология*, 21(1), 4–19. https://doi.org/10.7868/S0869590313010044

Гладкочуб Д.П., Станевич А.М., Мазукабзов А.М., Донская Т.В., Писаревский С.А., Николь Г., Мотова З.Л., Корнилова Т.А. (2013) Ранние этапы развития палеоазиатского океана: данные по LA-ICP-MS датированию детритовых цирконов из позднедокембрийских толщ южного фланга Сибирского кратона. *Геология и геофизика,* 54 (10), 1472–1490.

Диденко А.Н., Ото Ш., Голозубов В.В., Архипов М.В., Кудымов А.В., Песков А.Ю., Нагата М., Ямамото К. (2018) Геохронология детритовых цирконов альбских песчаников силасинской и кемской свит Сихотэ-Алиньского орогена: геодинамические следствия. *Доклады Академии наук*, 481(4), 418–421. https://doi.org/10.31857/S086956520001822-7

Иванов А.В., Брянский Н.В., Ефремова У.С., Гладкочуб Е.А., Каримов А.А., Михеева Е.А., Демонтерова Е.И., Дубенский А.С., Ерофеева К.Г., Хубанов В.Б., Семенова Д.В., Карпов А.В., Родионов Н.В., Давыдов В.Г., Ларионов А.Н., Вотяков С.Л., Червяковс-

кая М.В., Червяковский В.С., Панкрушина Е.А., Мандрыгина Д.А., Куликова А.В., Миннебаев К.Р., Жанг Л.-Л. (2025) Российский межлабораторный опыт U-Pb локального датирования образца циркона с известным возрастом. *Материалы IX Российской конференции по изотопной геохронологии. Соотношение времени образования магматических формаций и рудных месторождений в металлогенических провинциях Евразии.* Москва, ИГЕМ РАН, 66–68.

Ковач В.П., Сальникова Е.Б., Котов А.Б. (2025) Вопросы представления результатов U-Th-Pb (LA-ICP-MS) геохронологических исследований детритового циркона. *Материалы IX Российской конференции по изотопной геохронологии. Соотношение времени образования магматических формаций и рудных месторождений в металлогенических провинциях* Евразии. Москва, ИГЕМ РАН, 77–78.

Кожевников В.Н., Скублов С.Г. (2010) Детритовые цирконы из архейских кварцитов маткалахтинского зеленокаменного пояса. Карельский кратон: гидротермальные изменения, минеральные включения, изотопные возрасты. *Доклады Академии наук*, 430(5), 681–685.

Летникова Е.Ф., Изох А.Э., Иванов А.В., Школьник С.И., Летникова А.Ф., Булгакова Д.Д., Колесов К.К. (2025) Позднерифейская провинция высококалиевого вулканизма юга-запада Сибирской платформы и ее рудоносный потенциал. *Материалы IX Российской конференции по изотопной геохронологии. Соотношение времени образования магматических формаций и рудных месторождений в металлогенических провинциях Евразии*. Москва, ИГЕМ РАН, 95–97.

Паленова Е.Е., Артемьев Д.А., Эккерманн Г., Юдовская М.А., Будяк А.Е.(2025) Цирконы михайловской свиты (Тонодское поднятие, Бодайбинский район Иркутской области): возраст, происхождение. *Материалы IX Российской конференции по изотопной геохронологии. Соотношение времени образования магматических формаций и рудных месторождений в металлогенических провинциях Евразии*. Москва, ИГЕМ РАН, 122–125.

Слабунов А.И. (2025) Опыт геохронологических исследований метаморфизованных осадков (на примере полосчатых железистых кварцитов Костомукшского зеленокаменного пояса). *Материалы IX Российской конференции по изотопной геохронологии. Соотношение времени образования магматических формаций и рудных месторождений в металлогенических провинциях Евразии*. Москва, ИГЕМ РАН, 191–193.

Фор Г. (1989) Основы изотопной геологии. Пер. с англ. М., Мир, 590 с.

Чумаков Н.М., Капитонов И.Н., Семихатов М.А., Леонов М.В., Рудько С.В. (2011) Вендский возраст верхней части патомского комплекса Средней Сибири: U-Pb LA-ICPMS датировки обломочных цирконов никольской и жербинской свит. *Стратиграфия. Геологическая корреляция*, 19(2), 115–119.

Amelin Y., Zaitsev A.N. (2002) Precise geochronology of phoscorites and carbonatites: the critical role of U-series disequilibrium in age interpretations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66, 2399–2419. https://doi.org/10.1016/S0016-7037(02)00831-1

Anderson T. (2005) Detrital zircons as tracers of sedimentary provenance: limiting conditions from statistics and numerical simulation. *Chemical Geology*, 216, 249–270. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2004.11.013

Barbeau D.L., Olivero E.B., Swanson-Hysell N.L., Zahid K.M., Murray K.E., Gehrel G.E. (2009) Detrital-zircon geochronology of the eastern Magallanes Foreland basin: implications for Eocene kinematics of the Northern Scotia arc and drake passage. *Earth and Planetary Science Letters*, 284, 489–503. https://doi.org/10.1016/j.epsl.2009.05.014

Bell E.A., Boehnke P., Harrison T.M. (2016) Recovering the primary geochemistry of Jack Hills zircons through quantitative estimates of chemical alteration. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 191, 187–202. http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2016.07.016

Belousova E.A., Griffin W.L., O'Reilly S.Y., Fisher N.I. (2002) Igneous zircon: trace element composition as an indicator of source rock type. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 143, 602–622. https://doi.org/10.1007/s00410-002-0364-7

Belousova E.A., Kostitsyn Y.A., Griffin W.L., Begg G.C., O'Reilly S.Y., Pearson N.J. (2010) The growth of the continental crust: Constraints from zircon Hf-isotope data. *Lithos*, 119, 457–466. https://doi.org/10.1016/j.lithos.2010.07.024

Bodorkos S., Wingate M.T.D., Kirkland C.L. (2008) 174736: Granofelsic metasyenogranite, Mount Fanny; geochronology dataset 717. Compilation of Geochronology Data. Geological Survey of Western Australia, 4.

Boone S.C., Dalton H., Pren, A., Kohlmann F., Theile M., Gréau Y., Florin G., Noble W., Hodgekiss S.A., Ware B., Phillips D. (2022) AusGeochem: an open platform for geochemical data preservation, dissemination and synthesis. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 46 (2), 245–259. https://doi.org/10.1111/ggr.12419

Botev Z.I., Grotowski J.F., Kroese D.P. (2010) Kernel density estimation via diffusion. *Annals of Statistics*, 38, 2916–2957. https://doi.org/10.1214/10-AOS799

Cawood P.A., Hawkesworth C.J., Dhuime B. (2012) Detrital zircon record and tectonic setting. *Geology*, 40, 875–878. https://doi.org/10.1130/G32945.1

Chapman J.B., Gehrels G.E., Ducea M.N., Giesler N., Pullen A. (2016) A new method for estimating parent rock trace element concentrations from zircon. *Chemical Geology*, 439, 59–70. http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.06.014

Compston W., Williams I.S., Clement S.W. (1982) U–Pb ages within single zircons using a sensitive high massresolution ion microprobe. *30th American Society Mass Spectrometry Conference*, Honolulu, 593–595.

Condon D., Schoene B., Schmitz M., Schaltegger U., Ickert R.B., Amelin Y., Augland L.E., Chamberlain K.R., Coleman D.S., Connelly J.N., Corfu F., Crowley J.L., Davies J.H.F.L., Denyszyn S.W., Eddy M.P., Gaynor S.P., Heaman L.M., Huyskens M.H., Kamo S., Kasbohm J., Keller C.B., MacLennan S.A., McLean N.M., Noble S., Ovtcharova M., Paul A., Ramezani J., Rioux M., Sahy D., Scoates J.S., Szymanowski D., Tapster S., Tichomirowa M., Wall C.J., Wotzlaw J.-F., Yang C., Yin Q.-Z. (2024) Recommendations for the reporting and interpretation of isotope dilution U-Pb geochronological information. *GSA Bulletin*, 136 (9/10), 4233–4251. https://doi.org/10.1130/B37321.1

Corfu F., Hanchar J.M., Hoskin P.W.O., Kinny P. (2003) Atlas of zircon textures. *Zircon: Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 53, 469–500. https://doi.org/1529-6466/03/0053-0016$05.00

Coutts D.S., Matthews W.A., Hubbard S.M. (2019) Assessment of widely used methods to derive depositional ages from detrital zircon populations. *Geoscience Frontiers*, 10(4), 1421–1435. https://doi.org/10.1016/j.gsf.2018.11.002

Crisp L.J., Berry A.J., Burnham A.D., Miller L.A., Newville M. (2023) The Ti-in-zircon thermometer revised: The effect of pressure on the Ti site in zircon. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 360, 241–258. https://doi.org/10.1016/j.gca.2023.04.031

Dickinson W.R., Gehrels G.E. (2009) U-Pb ages of detrital zircons in Jurassic eolian and associated sandstones of the Colorado plateau: evidence for transcontinental dispersal and intraregional recycling of sediment. *GSA Bulletin*, 121, 408–433. https://doi.org/10.1130/B26406.1

Fedo C.M., Sircombe K.N., Rainbird R.H. (2003) Detrital zircon analysis of the sedimentary record. *Zircon: Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 53, 277–303. https://doi.org/1529-6466/03/0053-0010$05.00

Ferry J.M., Watson E.B. (2007) New thermodynamic models and revised calibrations for the Ti-in-zircon and Zr-in-rutile thermometers. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 154, 429–437. https://doi.org/10.1007/s00410-007-0201-0

Frei D., Gerdes A. (2009) Precise and accurate in situ U–Pb dating of zircon with high sample throughput by automated LA-SF-ICP-MS. *Chemical Geology*, 261, 261–270. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.07.025

Fu B., Page F.Z., Cavosie A.J., Fournelle J., Kita N.T., Lackey J.S., Wilde S.A., Valley J.W. (2008) Ti-in-zircon thermometry: applications and limitations. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 156, 197–215. https://doi.org/10.1007/s00410-008-0281-5

Gehrels G. (2012) Detrital zircon U-Pb geochronology: current methods and new opportunities. In: *Tectonics of sedimentary basins: recent advances, first edition*. Blackwell Publishing Ltd., 47–62. https://doi.org/10.1002/9781444347166.ch2

Gladkochub D.P., Donskaya T.V., Stanevich A.M., Pisarevsky S.A., Zhang S., Motova Z.L., Mazukabzov A.M., Li H. (2019) U-Pb detrital zircon geochronology and provenance of Neoproterozoic sedimentary rocks in southern Siberia: New insights into breakup of Rodinia and opening of Paleo-Asian Ocean. *Gondwana Research*, 65, 1–16. https://doi.org/10.1016/j.gr.2018.07.007

Grimes C.B., John B.E., Kelemen P.B., Mazdab F., Wooden J.L., Cheadle M.J., Hanghoj K., Schwartz J.J. (2007) The trace element chemistry of zircons from oceanic crust: a method for distinguishing detrital zircon provenance. *Geology*, 35, 643–646. https://doi.org/10.1130/G23603A.1

Grimes C.B., Wooden J.L., Cheadle M.J., John B.E. (2015) "Fingerprinting" tectonomagmatic provenance using trace elements in igneous zircon. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 170, 46. https://doi.org/10.1007/s00410-015-1199-3

Hiess J., Condon D.J., McLean N., Noble S.R. (2012) $^{238}U/^{235}U$ systematics in terrestrial uranium-bearing minerals. *Science*, 335(6076), 1610–1614. https://doi.org/10.1126/science.1215507

Hoskin P.W.O. (2005) Trace-element composition of hydrothermal zircon and the alteration of hadean zircon from the Jack Hills, Australia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69, 637–648. https://doi.org/10.1016/j.gca.2004.07.006

Hoskin P.W.O., Schaltegger U. (2003) The composition of zircon and igneous and metamorphic petrogenesis. *Zircon: Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 53, 27–62. https://doi.org/1529-6466/03/0053-0002$05.00

Howard K.E., Hand M., Barovich K.M., Reid A., Wade B.P., Belousova E.A. (2009) Detrital zircon ages: Improving interpretation via Nd and Hf isotopic data. *Chemical Geology*, 262, 277–292. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2009.01.029

Hu P.-Y., Zhai Q.-G., Cawood P.A., Weinberg R.F., Zhao G.-C., Zhou R.-J., Tang Y., Liu Y.-M. (2024) Detrital zircon REE and tectonic settings. *Lithos*, 480–481, 107661. https://doi.org/10.1016/j.lithos.2024.107661

Ibañez-Mejia M., Pullen A., Pepper M., Urbani F., Ghoshal G., Ibañez-Mejia J.C. (2018) Use and abuse of detrital zircon U-Pb geochronology – A case from the Río Orinoco delta, eastern Venezuela. *Geology*, 46, 1019–1022. https://doi.org/10.1130/G45596.1

Ireland T.R., Williams I.S. (2003) Considerations in Zircon Geochronology by SIMS. *Zircon: Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 53, 215–242. https://doi.org/1529-6466/03/0053-0008$05.00

Itano K., Sawada H. (2024) Revisiting the geochemical classification of zircon source rocks using a machine learning approach. *Mathematical Geosciences*, 56, 1139–1160. https://doi.org/10.1007/s11004-023-10128-z

Jaffey A.H., Flynn K.F., Glendenin L.E., Bentley W.C., Essling A.M. (1971) Precision measurement of half-lives and specific activities of ^{235}U and ^{238}U. *Physical Review*, C4(5), 1889–1906.

Kinny P.D., Maas R. (2003) Lu–Hf and Sm–Nd isotope systems in zircon. *Zircon: Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 53, 327–341. https://doi.org/1529-6466/03/0053-0012$05.00

Kirkland C.L., Smithies R.H., Taylor R.J.M., Evans N., McDonald B. (2015) Zircon Th/U ratios in magmatic environs. *Lithos*, 212–215, 397–414. http://dx.doi.org/10.1016/j.lithos.2014.11.021

Kohn M.J., Kelly N.M. (2018) Petrology and geochronology of metamorphic zircon. In: *Microstructural geochronology: planetary records down to atom scale*. Geophysical Monograph 232, first edition, 35–61. https://doi.org/10.1002/9781119227250.ch2

Konzett J., Armstrong R.A., Sweeney R.J., Compston W. (1998) The timing of MARID metasomatism in the Kaapvaal mantle: an ion probe study of zircons from MARID xenoliths. *Earth and Planetary Science Letters*, 160, 133–145. https://doi.org/10.1016/S0012-821X(98)00073-9

Kosler J., Sylvester P.J. (2003) Present trends and the future of zircon in U-Pb geochronology: laser ablation ICPMS. *Zircon: Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 53, 243–275. https://doi.org/1529-6466/03/0053-0009$05.00

Kovach V., Adamskaya E., Kotov A., Podkovyrov V., Tolmacheva E., Gladkochub D., Sklyarov E., Velikoslavinsky S., Plotkina Yu., Skovitina T., Wang K.-L., Lee H.-Y., Gorokhovsky B. (2023) Age of provenance for the Palaeoproterozoic Kemen Group, Udokan Complex: Newly recognised Palaeoproterozoic crust-forming event in the western Aldan Shield, Siberian Craton. *Precambrian Research*, 396, 107158. https://doi.org/10.1016/j.precamres.2023.107158

Kovarik A.F., Adams N.I. (1932) A new determination of the disintegration constant of uranium by the method of counting α-particles. *Physical Review*, 40, 718–726.

Kuper K.M, Armstrong R., Kirkland C.L., Olierook H.K.H., Clark C., Evans K. (2024) Implications of high-grade metamorphism on detrital zircon data sets: A case study from the Fraser Zone, Western Australia. *Chemical Geology*, 647, 121918. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2023.121918

Lana C., Farina F., Gerdes A., Alkmim A., Gonçalves G.O., Jardim A.C. (2017) Characterization of zircon reference materials via high precision U–Pb LA-MC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 32, 2011–2023. https://doi.org/10.1039/C7JA00167C

Larsen E.S., Keevil N.B., Harrison H.C. (1952) Method for determining the age of igneous rocks using the accessory minerals. *Geological Society of America Bulletin*, 63, 1045–1052.

Li X.-H., Li Z.-X., Li W.-X. (2014) Detrital zircon U–Pb age and Hf isotope constrains on the generation and reworking of Precambrian continental crust in the Cathaysia Block, South China: A synthesis. *Gondwana Research*, 25, 1202–1215. http://dx.doi.org/10.1016/j.gr.2014.01.003.

Li K., Hu X., Chai R., Yang J., Xue W., Yingdi P., Fang C., Anlin M., Hu H., Guo Q., Yang W., Hu L., Qi L., Chen G., Sun G., Zhang S., Deng T., Li K., Biao G. (2025) OneDZ: A Global Detrital Zircon Database and Implications for Constructing Giant Geoscience Database. *Earth System Science Data*, Open Access. https://doi.org/10.5194/essd-2025-157

Ludwig K.R. (2012) Isoplot v. 3.75. A geochronological toolkit for Microsoft Excel. Vol. 5. Berkeley Geochronology Center, Special Publication, 1–75.

Ludwig K.R., Mundil R. (2002) Extracting reliable U-Pb ages and errors from complex populations of zircons from Phanerozoic tuffs. *Geochemica et Comschimica Acta*, 66 (Suppl. 1), 461.

Mattinson J.M. (2005) Zircon U-Pb chemical abrasion ("CATIMS") method; combined annealing and multi-step partial dissolution analysis for improved precision and accuracy of zircon ages. *Chemical Geology*, 220, 47–66. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2005.03.011

Morton A., Clauoé-Long J.C., Berge C. (1996) SHRIMP constraints on sediment provenance and transport history in the Mesozoic Statfjord Formation, North Sea. *Journal of the Geological Society*, 153, 915–929. https://doi.org/10.1144/gsjgs.153.6.0915

Nielsen R., Sundell K., Saylo J.E. (2024) DZTOOLBOX.COM, a Web App for Quantitative Detrital Geochronology Analysis. *GSA Connects 2024 Meeting in Anaheim*, California, 56, 405479. https://doi.org/10.1130/abs/2024AM-405479

Nemchin A.A., Cawood P.A. (2005) Discordance of the U-Pb system in detrital zircons: Implication for provenance studies of sedimentary rocks. *Sedimentary Geology*, 182, 143–162. https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2005.07.011

Palenova E.E., Yudovskaya M.A., Frei D., Rodionov N.V. (2019) Detrital zircon U–Pb ages of Paleo- to Neoproterozoic black shales of the Baikal-Patom Highlands in Siberia with implications to timing of metamorphism and gold mineralization. *Journal of Asian Earth Sciences*, 174, 37–58. https://doi.org/10.1016/j.jseaes.2018.10.022

Parrish R.R., Noble S.R. (2003) Zircon U-Th-Pb geochronology by isotope dilution-thermal ionization mass spectrometry (ID-TIMS). *Zircon: Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 53, 183–213. https://doi.org/1529-6466/03/0053-0007$05.00

Pelleter E., Cheilletz A., Gasquet D., Mouttaqi A., Annich M., El Hakour A., Deloule E., Féraud G. (2007) Hydrothermal zircons: A tool for ion microprobe U–Pb dating of gold mineralization (Tamlalt-Menhouhou gold deposit — Morocco). *Chemical Geology*, 245, 135–161. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2007.07.026

Powerman V.I., Buyantuev M.D., Ivanov A.V. (2021) A review of detrital zircon data treatment, and launch of a new tool 'Dezirteer' along with the suggested universal workflow. *Chemical Geology*, 583, 120437. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2021.120437

Powerman V., Shatsillo A., Chumakov N., Kapitonov I., Hourigan J. (2015) Interaction between the Central Asian Orogenic Belt (CAOB) and the Siberian craton as recorded by detrital zircon suites from Transbaikalia. *Precambrian*

Research, 267 (1), 39–71. https://doi.org/10.1016/j.precamres.2015.05.015

Puetz S.J., Spencer C.J., Condie K.C., Roberts N.M. (2024) Enhanced U-Pb detrital zircon, Lu-Hf zircon, $\delta^{18}O$ zircon, and Sm-Nd whole rock global databases. *Scientific Data*, 11, 56. https://doi.org/10.1038/s41597-023-02902-9

Pullen A., Ibanez-Mejia M., Gehrels G.E., Ibanez-Mejia J.C., Pecha M. (2014) What happens when n=1000? Creating large-n geochronologic datasets with LA-ICPMS for geologic investigations. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 29, 971–980. https://doi.org/10.1039/C4JA00024B

Rasmussen B. (2005) Zircon growth in very low grade metasedimentary rocks: evidence for zirconium mobility at 250 °C. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 150, 146–155. https://doi.org/10.1007/s00410-005-0006-y

Roberts N.M.W., Yakymchuk C., Spencer C.J., Keller C.B., Tapster S.R. (2024) Revisiting the discrimination and distribution of S-type granites from zircon trace element composition. *Earth and Planetary Science Letters*, 633, 118638. https://doi.org/10.1016/j.epsl.2024.118638

Rodriguez-Corcho A.F., Rojas-Agramonte Y., Barrera-Gonzalez J.A., Marroquin-Gomez M.P., Bonilla-Correa S., Izquierdo-Camacho D., Delgado-Balaguera S.M., Cartwright-Buitrago D., Muñoz-Granados M.D., Carantón-Mateus W.G., Corrales-García A., Laverde-Martinez A.F., Cuervo-Gómez A., Rodriguez-Ruiz M.A., Marin-Jaramillo J.P., Salazar-Cuellar N., Esquivel-Arenales L.C., Daroca M.E., Carvajal A.S., Perea-Pescador A.M., Solano-Acosta J.D., Diaz S., Guillen A., Bayona G., Cardona-Molina A., Eglington B., Montes C. (2021) The Colombian geochronological database (CGD). *International Geology Review*, 1–35. https://www.tandfonline.com/loi/tigr20

Rubatto D. (2017) Zircon: the metamorphic mineral. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 83, 261–295. http://dx.doi.org/10.2138/rmg.2017.83.09

Sanchez G., Halpin J.A., Gard M., Hasterok D., Stål T., Raimondo T., Peters S., Burton-Johnson A. (2021) PetroChron Antarctica: A geological database for interdisciplinary use. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 22, 2021GC010154. https://doi.org/10.1029/2021GC010154

Saylor J.E., Jordan J.C., Sundell K.E., Wang X., Wang S., Deng T. (2018) Topographic growth of the Jishi Shan and its impact on basin and hydrology evolution, NE Tibetan Plateau. *Basin Research*, 30 (3), 544–563. https://doi.org/10.1111/bre.12264

Saylor J.E., Sundel K.E. (2016) Quantifying comparison of large detrital geochronology data sets. *Geosphere*, 12 (1), 203–220. https://doi.org/10.1130/GES01237.1

Saylor J.E., Sundell K.E., Sharman G.R. (2019) Characterizing sediment sources by non-negative matrix factorization of detrital geochronological data. *Earth and Planetary Science Letters*, 512, 46–58. https://doi.org/10.1016/j.epsl.2019.01.044

Schaltegger U., Schmitt A.K., Horstwood M.S.A. (2015) U–Th–Pb zircon geochronology by ID-TIMS, SIMS, and laser ablation ICP-MS: Recipes, interpretations, and opportunities. *Chemical Geology*, 402, 89–110. http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2015.02.028

Schoene B., Crowley J.L., Condon D.J., Schmitz M.D., Bowring S.A. (2006) Reassessing the uranium decay constants for geochronology using ID-TIMS U–Pb data. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70, 426–445. https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.09.007

Sharman G.R., Sharman J.P., Sylvester Z. (2018) detritalPy: A Python – based toolset for visualizing and analyzing detrital geo–thermochronologic data. *The Depositional Record*, 4, 202–215. https://doi.org/10.1002/dep2.45

Shimazaki H., Shinomoto S. (2010) Kernel bandwidth optimization in spike rate estimation. *Journal of Computational Neuroscience*, 29, 171–182. https://doi.org/10.1007/s10827-009-0180-4.

Sircombe K.N. (2000) Quantitative comparison of large sets of geochronological data using multivariate analysis: a provenance study example from Australia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64, 1593–1616. https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00388-9

Sircombe K.N. (2004) AGEDISPLAY: an EXCEL workbook to evaluate and display univariate geochronological data using binned frequency histograms and probability density distributions. *Computers and Geosciences*, 30(1), 21–31. https://doi.org/10.1016/j.cageo.2003.09.006

Sircombe K.N., Hazelton M.L. (2004) Comparison of detrital zircon age distributions by kernel functional estimation. *Sedimentary Geology*, 171, 91–111. https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2004.05.012

Slama J., Košler J. (2012) Effects of sampling and mineral separation on accuracy of detrital zircon studies. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 13, Q05007. https://doi.org/10.1029/2012GC004106

Snelling A. (2017) Determination of the decay constants and half-lives of uranium-238 (^{238}U) and uranium-235 (^{235}U), and the implications for U-Pb and Pb-Pb radioisotope dating methodologies. *Answers Research Journal*, 10, 1–38. www.answersingenesis.org/arj/v/238U235UBU-Pb_Pb-Pb_radioisotopeBdatingBmethodologies.pdf

Spencer C.J., Cavosie A.J., Morrell T.R., Lu G.M., Liebmann J., Roberts N.M.W. (2022) Disparities in oxygen isotopes of detrital and igneous zircon identify erosional bias in crustal rock record. *Earth and Planetary Science Letters*, 577, 117248. https://doi.org/10.1016/j.epsl.2021.117248

Spencer C.J., Kirkland C.L., Taylor R.J.M. (2016) Strategies towards statistically robust interpretations of in situ U-Pb zircon geochronology. *Geoscience Frontiers*, 7, 581–589. http://dx.doi.org/10.1016/j.gsf.2015.11.006

Steiger R.H., Jiager E. (1977) Subcommission on Geochronology: convention on the use of decay constants in geo- and cosmochronology. *Earth and Planetary Science Letters*, 36, 359–362. https://doi.org/10.1016/0012-821X(77)90060-7

Sun Y., Wu L., Jiao Y., Rong H., Zhang F. (2021)

Alteration and elements migration of detrital zircons from the Daying uranium deposit in the Ordos Basin, China. *Ore Geology Reviews*, 139, 104418. https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2021.104418

Sundell K.E., Saylor J.E. (2017) Unmixing detrital geochronology age distributions. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 18 (8), 2872–2886. https://doi.org/10.1002/2016GC006774

Sundell K., Saylor J.E., Pecha M. (2019) Provenance and recycling of detrital zircons from Cenozoic Altiplano strata and the crustal evolution of western South America from combined U-Pb and Lu-Hf isotopic analysis. *Andean Tectonics*, 363–397. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816009-1.00014-9

Tera F., Wasserburg G.J. (1972) U-Th-Pb systematic in three Apollo 14 basalts and the problem of initial Pb in lunar rocks. *Earth and Planetary Science Letters*, 14, 281–304. https://doi.org/10.1016/0012-821X(72)90128-8

Tilton G.R., Davis G.L., Wetherill G.W., Aldrich L.T. (1957) Isotopic ages of zircon from granites and pegmatites. *Transactions American Geophysical Union*, 38, 360–371. https://doi.org/10.1029/TR038i003p00360

Tilton G.R., Patterson C., Brown H., Inghram M., Hayden R., Hess D., Larsen E. (1955) Isotopic composition and distribution of lead, uranium and thorium in a Precambrian granite. *GSA Bulletin*, 66(9), 1131–1148. https://doi.org/10.1130/0016-7606(1955)66[1131:ICADOL]2.0.CO;2

Valley J.W. (2003) Oxygen isotopes in zircon. *Zircon: Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 53, 343–385. https://doi.org/1529-6466/03/0053-0013$05.00

Vermeesch P. (2009) RadialPlotter: a Java application for fission track, luminescence and other radial plots. *Radiation Measurements*, 44(4), 409–410.

Vermeesch P. (2012) On the visualisation of detrital age distributions. *Chemical Geology*, 312–313, 190–194. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.04.0210

Vermeesch P. (2013) Multi-sample comparison of detrital age distributions. *Chemical Geology*, 341, 140–146. http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.01.010

Vermeesch P. (2018) IsoplotR: a free and open toolbox for geochronology. *Geoscience Frontiers*, 9, 1479–1493. https://doi.org/10.1016/j.gsf.2018.04.001

Vermeesch P. (2021) Maximum depositional age estimation revisited. *Geoscience Frontiers*, 12, 843–850. https://doi.org/10.1016/j.gsf.2020.08.008

Vermeesch P., Resentini A., Garzanti E. (2016) An R package for statistical provenance analysis. *Sedimentary Geology*, 336, 14–25. http://dx.doi.org/10.1016/j.sedgeo.2016.01.009

Voice P.J. (2010) The global detrital zircon database: Quantifying the timing and rate of crustal growth. PhD thesis. Blacksburg, Virginia, 273 p.

Wang C.Y., Campbell I.H., Allen C.M., Williams I.S., Eggins S.M. (2009) Rate of growth of the preserved North American continental crust: Evidence from Hf and O isotopes in Mississippi detrital zircons. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73, 712–728. https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.10.037

Watson E.B., Wark D.A., Thomas J.B. (2006) Crystallization thermometers for zircon and rutile. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 151, 413–433. https://doi.org/10.1007/s00410-006-0068-5

Wetherill G.W. (1956) Discordant uranium-lead ages. *International Transactions of the American Geophysical Union*, 37, 320–326. https://doi.org/10.1029/TR037i003p00320

Wilk M.B., Gnanadesikan R. (1968) Probability plotting methods for the analysis of data. *Biometrika*, 55 (1), 1–17. https://doi.org/10.1093/biomet/55.1.1

Wooden J.L., Mazdab F.K., Barth A.P. (2007) Using the temperature and compositional characteristics of zircon and sphene to better understand the petrogenesis of Mesozoic magmatism in the Transverse Ranges, California. *Proceedings of the Ores and Orogenesis Conference*, Tucson, AZ, 154.

Wu Y., Fang X., Ji J. (2023) A global zircon U–Th–Pb geochronology database. *Earth System Science Data Discussions*, 1–20. https://doi.org/10.5194/essd-2023-20

Xie L.W., Zhang Y.B., Zhang H.H., Sun J.F. Wu F.Y. (2008) In situ simultaneous determination of trace elements, U-Pb and Lu-Hf isotopes in zircon and baddeleyite. *Chinese Science Bulletin*, 53(10), 1565–1573. https://doi.org/10.1007/s11434-008-0086-y

Yakymchuk C., Kirkland C.L., Clark C. (2018) Th/U ratios in metamorphic zircon. *Journal of Metamorphic Geology*, 36, 715–737. https://doi.org/10.1111/jmg.12307

Yang J., Cawood P.A., Du Y., Huang H., Huang H., Tao P. (2012) Large igneous province and magmatic arc sourced Permian–Triassic volcanogenic sediments in China. *Sedimentary Geology*, 261–262, 120–131. https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2012.03.018

Zhang B., Liu S., Zhang C. (2023) EaDz: A web-based, relational database for detrital zircons from East Asia. *Computers and Geosciences*, 171, 105288. https://doi.org/10.1016/j.cageo.2022.105288

Zhang H., Lu H., Xu X., Liu X., Yang T., Stevens T., Bird A., Xu Z., Zhang T., Lei F., Feng H. (2016) Quantitative estimation of the contribution of dust sources to Chinese loess using detrital zircon U-Pb age patterns. *Journal of Geophysical Research: Earth Surface*, 121, 2085–2099. https://doi.org/10.1002/2016JF003936

Zhong S., Feng C., Seltmann R., Li D., Qu H. (2018) Can magmatic zircon be distinguished from hydrothermal zircon by trace element composition? The effect of mineral inclusions on zircon trace element composition. *Lithos*, 314–315, 646–657. https://doi.org/10.1016/j.lithos.2018.06.029

Zhong S.H., Liu Y., Li S.Z., Bindeman I.N., Cawood P.A., Seltmann R., Niu J.H., Guo G.H., Liu J.Q. (2023) A machine learning method for distinguishing detrital zircon provenance. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 178, 35. https://doi.org/10.1007/s00410-023-02017-9

REFERENCES

Amelin Y., Zaitsev A.N. (2002) Precise geochronology of phoscorites and carbonatites: the critical role of U-series disequilibrium in age interpretations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66, 2399–2419. https://doi.org/10.1016/S0016-7037(02)00831-1

Anderson T. (2005) Detrital zircons as tracers of sedimentary provenance: limiting conditions from statistics and numerical simulation. *Chemical Geology*, 216, 249–270. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2004.11.013

Aranovich L.Y., Bortnikov N.S. (2018) New Zr-Hf geothermometer for magmatic zircons. *Petrology*, 26(2), 115–120. https://doi.org/10.1134/S0869591118020029

Aranovich L.Y., Bortnikov N.S., Sharkov E.V., Zinger T.F., Antonov A.V. (2013) Zircon in gabbroids from the axial zone of the Mid-Atlantic Ridge, Markov Deep, 6° N: correlation of geochemical features with petrogenetic processes. *Petrology*, 21(1), 1–15. https://doi.org/10.1134/S0869591113010025

Barbeau D.L., Olivero E.B., Swanson-Hysell N.L., Zahid K.M., Murray K.E., Gehrel G.E. (2009) Detrital-zircon geochronology of the eastern Magallanes Foreland basin: implications for Eocene kinematics of the Northern Scotia arc and drake passage. *Earth and Planetary Science Letters*, 284, 489–503. https://doi.org/10.1016/j.epsl.2009.05.014

Bell E.A., Boehnke P., Harrison T.M. (2016) Recovering the primary geochemistry of Jack Hills zircons through quantitative estimates of chemical alteration. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 191, 187–202. http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2016.07.016

Belousova E.A., Griffin W.L., O'Reilly S.Y., Fisher N.I. (2002) Igneous zircon: trace element composition as an indicator of source rock type. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 143, 602–622. https://doi.org/10.1007/s00410-002-0364-7

Belousova E.A., Kostitsyn Y.A., Griffin W.L., Begg G.C., O'Reilly S.Y., Pearson N.J. (2010) The growth of the continental crust: Constraints from zircon Hf-isotope data. *Lithos*, 119, 457–466. https://doi.org/10.1016/j.lithos.2010.07.024

Bodorkos S., Wingate M.T.D., Kirkland C.L. (2008) 174736: Granofelsic metasyenogranite, Mount Fanny; geochronology dataset 717. Compilation of Geochronology Data. Geological Survey of Western Australia, 4.

Boone S.C., Dalton H., Pren, A., Kohlmann F., Theile M., Gréau Y., Florin G., Noble W., Hodgekiss S.A., Ware B., Phillips D. (2022) AusGeochem: an open platform for geochemical data preservation, dissemination and synthesis. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 46(2), 245–259. https://doi.org/10.1111/ggr.12419

Botev Z.I., Grotowski J.F., Kroese D.P. (2010) Kernel density estimation via diffusion. *Annals of Statistics*, 38, 2916–2957. https://doi.org/10.1214/10-AOS799

Cawood P.A., Hawkesworth C.J., Dhuime B. (2012) Detrital zircon record and tectonic setting. *Geology*, 40, 875–878. https://doi.org/10.1130/G32945.1

Chapman J.B., Gehrels G.E., Ducea M.N., Giesler N., Pullen A. (2016) A new method for estimating parent rock trace element concentrations from zircon. *Chemical Geology*, 439, 59–70. http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.06.014

Chumakov N.M., Kapitonov I.N., Semikhatov M.A., Leonov M.V., Rud'ko S.V. (2011) Vendian age of the upper part of the Patom Complex in Middle Siberia: U/Pb LA-ICPMS dates of detrital zircons from the Nikol'skoe and Zherba Formations. *Stratigraphy and Geological Correlation*, 19(2), 233–237. https://doi.org/10.1134/S0869593811020043.

Compston W., Williams I.S., Clement S.W. (1982) U–Pb ages within single zircons using a sensitive high massresolution ion microprobe. *30th American Society Mass Spectrometry Conference*, Honolulu, 593–595.

Condon D., Schoene B., Schmitz M., Schaltegger U., Ickert R.B., Amelin Y., Augland L.E., Chamberlain K.R., Coleman D.S., Connelly J.N., Corfu F., Crowley J.L., Davies J.H.F.L., Denyszyn S.W., Eddy M.P., Gaynor S.P., Heaman L.M., Huyskens M.H., Kamo S., Kasbohm J., Keller C.B., MacLennan S.A., McLean N.M., Noble S., Ovtcharova M., Paul A., Ramezani J., Rioux M., Sahy D., Scoates J.S., Szymanowski D., Tapster S., Tichomirowa M., Wall C.J., Wotzlaw J.-F., Yang C., Yin Q.-Z. (2024) Recommendations for the reporting and interpretation of isotope dilution U-Pb geochronological information. *GSA Bulletin*, 136 (9/10), 4233–4251. https://doi.org/10.1130/B37321.1

Corfu F., Hanchar J.M., Hoskin P.W.O., Kinny P. (2003) Atlas of zircon textures. *Zircon: Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 53, 469–500. https://doi.org/1529-6466/03/0053-0016$05.00

Coutts D.S., Matthews W.A., Hubbard S.M. (2019) Assessment of widely used methods to derive depositional ages from detrital zircon populations. *Geoscience Frontiers*, 10(4), 1421–1435. https://doi.org/10.1016/j.gsf.2018.11.002

Crisp L.J., Berry A.J., Burnham A.D., Miller L.A., Newville M. (2023) The Ti-in-zircon thermometer revised: The effect of pressure on the Ti site in zircon. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 360, 241–258. https://doi.org/10.1016/j.gca.2023.04.031

Dickinson W.R., Gehrels G.E. (2009) U-Pb ages of detrital zircons in Jurassic eolian and associated sandstones of the Colorado plateau: evidence for transcontinental dispersal and intraregional recycling of sediment. *GSA Bulletin*, 121, 408–433. https://doi.org/10.1130/B26406.1

Didenko A.N., Otoh S., Golozubov V.V., Arkhipov M.V., Kudymov A.V., Peskov A.Yu., Nagata M., Yamamoto K. (2018) Detrital zircons from the Albian sandstone of the Silasa and Kema Formations (Sikhote-Alin Orogen): U-Pb age and geodynamic implications. *Doklady Earth Sciences*, 481, 1000–1003. https://doi.org/10.1134/S1028334X18080032

Faure G. (1989) Principles of isotope geology. Moscow, Mir, 590 p. (in Russian)

Fedo C.M., Sircombe K.N., Rainbird R.H. (2003) Detrital zircon analysis of the sedimentary record. *Zircon: Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 53, 277–303. https://doi.org/1529-6466/03/0053-0010$05.00

Ferry J.M., Watson E.B. (2007) New thermodynamic models and revised calibrations for the Ti-in-zircon and Zr-in-rutile thermometers. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 154, 429–437. https://doi.org/10.1007/s00410-007-0201-0

Frei D., Gerdes A. (2009) Precise and accurate in situ U–Pb dating of zircon with high sample throughput by automated LA-SF-ICP-MS. *Chemical Geology*, 261, 261–270. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.07.025

Fu B., Page F.Z., Cavosie A.J., Fournelle J., Kita N.T., Lackey J.S., Wilde S.A., Valley J.W. (2008) Ti-in-zircon thermometry: applications and limitations. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 156, 197–215. https://doi.org/10.1007/s00410-008-0281-5

Gehrels G. (2012) Detrital zircon U-Pb geochronology: current methods and new opportunities. In: *Tectonics of sedimentary basins: recent advances, first edition*. Blackwell Publishing Ltd., 47–62. https://doi.org/10.1002/9781444347166.ch2

Gladkochub D.P., Donskaya T.V., Stanevich A.M., Pisarevsky S.A., Zhang S., Motova Z.L., Mazukabzov A.M., Li H. (2019) U-Pb detrital zircon geochronology and provenance of Neoproterozoic sedimentary rocks in southern Siberia: New insights into breakup of Rodinia and opening of Paleo-Asian Ocean. *Gondwana Research*, 65, 1–16. https://doi.org/10.1016/j.gr.2018.07.007

Gladkochub D.P., Stanevich A.M., Mazukabzov A.M., Donskaya T.V., Motova Z.L., Kornilova T.A., Pisarevsky S.A., Nicoll G. (2013) Early evolution of the Paleoasian Ocean: LA-ICP-MS dating of detrital zircon from Late Precambrian sequences of the southern margin of the Siberian Craton. *Russian Geology and Geophysics*, 54 (10), 1150–1163. https://doi.org/10.1016/j.rgg.2013.09.002

Grimes C.B., John B.E., Kelemen P.B., Mazdab F., Wooden J.L., Cheadle M.J., Hanghoj K., Schwartz J.J. (2007) The trace element chemistry of zircons from oceanic crust: a method for distinguishing detrital zircon provenance. *Geology*, 35, 643–646. https://doi.org/10.1130/G23603A.1

Grimes C.B., Wooden J.L., Cheadle M.J., John B.E. (2015) "Fingerprinting" tectonomagmatic provenance using trace elements in igneous zircon. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 170, 46. https://doi.org/10.1007/s00410-015-1199-3

Hiess J., Condon D.J., McLean N., Noble S.R. (2012) $^{238}U/^{235}U$ systematics in terrestrial uranium-bearing minerals. *Science*, 335(6076), 1610–1614. https://doi.org/10.1126/science.1215507

Hoskin P.W.O. (2005) Trace-element composition of hydrothermal zircon and the alteration of hadean zircon from the Jack Hills, Australia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69, 637–648. https://doi.org/10.1016/j.gca.2004.07.006

Hoskin P.W.O., Schaltegger U. (2003) The composition of zircon and igneous and metamorphic petrogenesis. *Zircon: Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 53, 27–62. https://doi.org/1529-6466/03/0053-0002$05.00

Howard K.E., Hand M., Barovich K.M., Reid A., Wade B.P., Belousova E.A. (2009) Detrital zircon ages: Improving interpretation via Nd and Hf isotopic data. *Chemical Geology*, 262, 277–292. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2009.01.029

Hu P.-Y., Zhai Q.-G., Cawood P.A., Weinberg R.F., Zhao G.-C., Zhou R.-J., Tang Y., Liu Y.-M. (2024) Detrital zircon REE and tectonic settings. *Lithos*, 480–481, 107661. https://doi.org/10.1016/j.lithos.2024.107661

Ibañez-Mejia M., Pullen A., Pepper M., Urbani F., Ghoshal G., Ibañez-Mejia J.C. (2018) Use and abuse of detrital zircon U-Pb geochronology – A case from the Río Orinoco delta, eastern Venezuela. *Geology*, 46, 1019–1022. https://doi.org/10.1130/G45596.1

Ireland T.R., Williams I.S. (2003) Considerations in Zircon Geochronology by SIMS. *Zircon: Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 53, 215–242. https://doi.org/1529-6466/03/0053-0008$05.00

Itano K., Sawada H. (2024) Revisiting the geochemical classification of zircon source rocks using a machine learning approach. *Mathematical Geosciences*, 56, 1139–1160. https://doi.org/10.1007/s11004-023-10128-z

Ivanov A.V., Bryansky N.V., Efremova U.S., Gladkochub E.A., Karimov A.A., Mikheeva E.A., Demonterova E.I., Dubensky A.S., Erofeeva K.G., Khubanov V.B., Semenova D.V., Karpov A.V., Rodionov N.V., Davydov V.G., Larionov A.N., Votyakov S.L., Chervyakovskaya M.V., Chervyakovsky V.S., Pankrushina E.A., Mandrygina D.A., Kulikova A.V., Minnebaev K.R., Zhang L.-L. (2025) Russian interlaboratory experience of U-Pb local dating of a zircon sample with a known age. *Materialy IX Rossiyskoy konferentsii po izotopnoy geokhronologii. Sootnoshenie vremeni obrazovaniya magmaticheskikh formatsiy i rudnykh mestorozhdeniy v metallogenicheskikh provintsiyakh Evrazii (Materials of the IX Russian Conference on Isotope Geochronology. Relationship between the Formation Time of Igneous Complexes and Ore Deposits in Eurasia Metallogenic Provinces)*. Moscow, IGEM RAN, 66–68. (in Russian).

Jaffey A.H., Flynn K.F., Glendenin L.E., Bentley W.C., Essling A.M. (1971) Precision measurement of half-lives and specific activities of ^{235}U and ^{238}U. *Physical Review*, C4(5), 1889–1906.

Kinny P.D., Maas R. (2003) Lu–Hf and Sm–Nd isotope systems in zircon. *Zircon: Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 53, 327–341. https://doi.org/1529-6466/03/0053-0012$05.00

Kirkland C.L., Smithies R.H., Taylor R.J.M., Evans N., McDonald B. (2015) Zircon Th/U ratios in magmatic environs. *Lithos*, 212–215, 397–414. http://dx.doi.org/10.1016/j.lithos.2014.11.021

Kohn M.J., Kelly N.M. (2018) Petrology and geochronology of metamorphic zircon. In: *Microstructural geochronology: planetary records down to atom scale*. Geophysical Monograph 232, first edition, 35–61. https://doi.org/10.1002/9781119227250.ch2

Konzett J., Armstrong R.A., Sweeney R.J., Compston W. (1998) The timing of MARID metasomatism in the Kaapvaal mantle: an ion probe study of zircons from MARID xenoliths. *Earth and Planetary Science Letters*, 160, 133–145. https://doi.org/10.1016/S0012-821X(98)00073-9

Kosler J., Sylvester P.J. (2003) Present trends and the future of zircon in U-Pb geochronology: laser ablation ICPMS. *Zircon: Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 53, 243–275. https://doi.org/1529-6466/03/0053-0009$05.00

Kovach V., Adamskaya E., Kotov A., Podkovyrov V., Tolmacheva E., Gladkochub D., Sklyarov E., Velikoslavinsky S., Plotkina Yu., Skovitina T., Wang K.-L., Lee H.-Y., Gorokhovsky B. (2023) Age of provenance for the Palaeoproterozoic Kemen Group, Udokan Complex: Newly recognised Palaeoproterozoic crust-forming event in the western Aldan Shield, Siberian Craton. *Precambrian Research*, 396, 107158. https://doi.org/10.1016/j.precamres.2023.107158

Kovach V.P., Salnikova E.B., Kotov A.B. (2025) Presentation of results of U-Th-Pb (LA-ICP-MS) geochronological studies of detrital zircon. *Materialy IX Rossiyskoy konferentsii po izotopnoy geokhronologii. Sootnoshenie vremeni obrazovaniya magmaticheskikh formatsiy i rudnykh mestorozhdeniy v metallogenicheskikh provintsiyakh Evrazii (Materials of the IX Russian Conference on Isotope Geochronology. Relationship between the Formation Time of Igneous Complexes and Ore Deposits in Eurasia Metallogenic Provinces)*. Moscow, IGEM RAN, 77–78. (in Russian).

Kovarik A.F., Adams N.I. (1932) A new determination of the disintegration constant of uranium by the method of counting α-particles. *Physical Review*, 40, 718–726.

Kozhevnikov V.N., Skublov S.G. (2010) Detritic zircons from the Archean quartzites of the Matlakhta Greenstone Belt of the Karelian Craton: Hydrothermal alterations, mineral inclusions, and isotope age. *Doklady Earth Sciences*, 430(2), 223–227. https://doi.org/10.1134/S1028334X10020170

Kuper K.M, Armstrong R., Kirkland C.L., Olierook H.K.H., Clark C., Evans K. (2024) Implications of high-grade metamorphism on detrital zircon data sets: A case study from the Fraser Zone, Western Australia. *Chemical Geology*, 647, 121918. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2023.121918

Lana C., Farina F., Gerdes A., Alkmim A., Gonçalves G.O., Jardim A.C. (2017) Characterization of zircon reference materials via high precision U–Pb LA-MC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 32, 2011–2023. https://doi.org/10.1039/C7JA00167C

Larsen E.S., Keevil N.B., Harrison H.C. (1952) Method for determining the age of igneous rocks using the accessory minerals. *Geological Society of America Bulletin*, 63, 1045–1052.

Letnikova E.F., Izokh A.E., Ivanov A.V., Shkolnik S.I., Letnikova A.F., Bulgakova D.D., Kolesov K.K. (2025) Late Riphean province of high-K volcanism in the southwest Siberian platform and its ore-bearing potential. *Materialy IX Rossiyskoy konferentsii po izotopnoy geokhronologii. Sootnoshenie vremeni obrazovaniya magmaticheskikh formatsiy i rudnykh mestorozhdeniy v metallogenicheskikh provintsiyakh Evrazii (Materials of the IX Russian Conference on Isotope Geochronology. Relationship between the Formation Time of Igneous Complexes and Ore Deposits in Eurasia Metallogenic Provinces)*. Moscow, IGEM RAN, 95–97. (in Russian).

Li X.-H., Li Z.-X., Li W.-X. (2014) Detrital zircon U–Pb age and Hf isotope constrains on the generation and reworking of Precambrian continental crust in the Cathaysia Block, South China: A synthesis. *Gondwana Research*, 25, 1202–1215. http://dx.doi.org/10.1016/j.gr.2014.01.003.

Li K., Hu X., Chai R., Yang J., Xue W., Yingdi P., Fang C., Anlin M., Hu H., Guo Q., Yang W., Hu L., Qi L., Chen G., Sun G., Zhang S., Deng T., Li K., Biao G. (2025) OneDZ: A Global Detrital Zircon Database and Implications for Constructing Giant Geoscience Database. *Earth System Science Data*, Open Access. https://doi.org/10.5194/essd-2025-157

Ludwig K.R. (2012) Isoplot v. 3.75. A geochronological toolkit for Microsoft Excel. Vol. 5. Berkeley Geochronology Center, Special Publication, 1–75.

Ludwig K.R., Mundil R. (2002) Extracting reliable U-Pb ages and errors from complex populations of zircons from Phanerozoic tuffs. *Geochemica et Comschimica Acta*, 66 (Suppl. 1), 461.

Mattinson J.M. (2005) Zircon U-Pb chemical abrasion ("CATIMS") method; combined annealing and multi-step partial dissolution analysis for improved precision and accuracy of zircon ages. *Chemical Geology*, 220, 47–66. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2005.03.011

Morton A., Clauoé-Long J.C., Berge C. (1996) SHRIMP constraints on sediment provenance and transport history in the Mesozoic Statfjord Formation, North Sea. *Journal of the Geological Society*, 153, 915–929. https://doi.org/10.1144/gsjgs.153.6.0915

Nielsen R., Sundell K., Saylo J.E. (2024) DZTOOLBOX.COM, a Web App for Quantitative Detrital Geochronology Analysis. *GSA Connects 2024 Meeting in Anaheim*, California, 56, 405479. https://doi.org/10.1130/abs/2024AM-405479

Nemchin A.A., Cawood P.A. (2005) Discordance of the U-Pb system in detrital zircons: Implication for provenance studies of sedimentary rocks. *Sedimentary Geology*, 182, 143–162. https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2005.07.011

Palenova E.E., Artemyev D.A., Eckermann G., Yudovskaya M.A., Budyak A.E. Zircons of the Mikhailovskaya Formation (Tonod Uplift, Bodaibo district of the Irkutsk region): age and origin. *Materialy IX Rossiyskoy konferentsii po izotopnoy geokhronologii. Sootnoshenie*

vremeni obrazovaniya magmaticheskikh formatsiy i rudnykh mestorozhdeniy v metallogenicheskikh provintsiyakh Evrazii (Materials of the IX Russian Conference on Isotope Geochronology. Relationship between the Formation Time of Igneous Complexes and Ore Deposits in Eurasia Metallogenic Provinces). Moscow, IGEM RAN, 122–125. (in Russian).

Palenova E.E., Yudovskaya M.A., Frei D., Rodionov N.V. (2019) Detrital zircon U–Pb ages of Paleo- to Neoproterozoic black shales of the Baikal-Patom Highlands in Siberia with implications to timing of metamorphism and gold mineralization. *Journal of Asian Earth Sciences*, 174, 37–58. https://doi.org/10.1016/j.jseaes.2018.10.022

Parrish R.R., Noble S.R. (2003) Zircon U-Th-Pb geochronology by isotope dilution-thermal ionization mass spectrometry (ID-TIMS). *Zircon: Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 53, 183–213. https://doi.org/1529-6466/03/0053-0007$05.00

Pelleter E., Cheilletz A., Gasquet D., Mouttaqi A., Annich M., El Hakour A., Deloule E., Féraud G. (2007) Hydrothermal zircons: A tool for ion microprobe U–Pb dating of gold mineralization (Tamlalt-Menhouhou gold deposit — Morocco). *Chemical Geology*, 245, 135–161. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2007.07.026

Powerman V.I., Buyantuev M.D., Ivanov A.V. (2021) A review of detrital zircon data treatment, and launch of a new tool 'Dezirteer' along with the suggested universal workflow. *Chemical Geology*, 583, 120437. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2021.120437

Powerman V., Shatsillo A., Chumakov N., Kapitonov I., Hourigan J. (2015) Interaction between the Central Asian Orogenic Belt (CAOB) and the Siberian craton as recorded by detrital zircon suites from Transbaikalia. *Precambrian Research*, 267 (1), 39–71. https://doi.org/10.1016/j.precamres.2015.05.015

Puetz S.J., Spencer C.J., Condie K.C., Roberts N.M. (2024) Enhanced U-Pb detrital zircon, Lu-Hf zircon, $\delta^{18}O$ zircon, and Sm-Nd whole rock global databases. *Scientific Data*, 11, 56. https://doi.org/10.1038/s41597-023-02902-9

Pullen A., Ibanez-Mejia M., Gehrels G.E., Ibanez-Mejia J.C., Pecha M. (2014) What happens when n=1000? Creating large-n geochronologic datasets with LA-ICPMS for geologic investigations. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 29, 971–980. https://doi.org/10.1039/C4JA00024B

Rasmussen B. (2005) Zircon growth in very low grade metasedimentary rocks: evidence for zirconium mobility at 250 °C. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 150, 146–155. https://doi.org/10.1007/s00410-005-0006-y

Roberts N.M.W., Yakymchuk C., Spencer C.J., Keller C.B., Tapster S.R. (2024) Revisiting the discrimination and distribution of S-type granites from zircon trace element composition. *Earth and Planetary Science Letters*, 633, 118638. https://doi.org/10.1016/j.epsl.2024.118638

Rodriguez-Corcho A.F., Rojas-Agramonte Y., Barrera-Gonzalez J.A., Marroquin-Gomez M.P., Bonilla-Correa S., Izquierdo-Camacho D., Delgado-Balaguera S.M., Cartwright-Buitrago D., Muñoz-Granados M.D., Carantón-Mateus W.G., Corrales-García A., Laverde-Martinez A.F., Cuervo-Gómez A., Rodriguez-Ruiz M.A., Marin-Jaramillo J.P., Salazar-Cuellar N., Esquivel-Arenales L.C., Daroca M.E., Carvajal A.S., Perea-Pescador A.M., Solano-Acosta J.D., Diaz S., Guillen A., Bayona G., Cardona-Molina A., Eglington B., Montes C. (2021) The Colombian geochronological database (CGD). *International Geology Review*, 1–35. https://www.tandfonline.com/loi/tigr20

Rubatto D. (2017) Zircon: the metamorphic mineral. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 83, 261–295. http://dx.doi.org/10.2138/rmg.2017.83.09

Sanchez G., Halpin J.A., Gard M., Hasterok D., Stål T., Raimondo T., Peters S., Burton-Johnson A. (2021) PetroChron Antarctica: A geological database for interdisciplinary use. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 22, 2021GC010154. https://doi.org/10.1029/2021GC010154

Saylor J.E., Jordan J.C., Sundell K.E., Wang X., Wang S., Deng T. (2018) Topographic growth of the Jishi Shan and its impact on basin and hydrology evolution, NE Tibetan Plateau. *Basin Research*, 30 (3), 544–563. https://doi.org/10.1111/bre.12264

Saylor J.E., Sundel K.E. (2016) Quantifying comparison of large detrital geochronology data sets. *Geosphere*, 12 (1), 203–220. https://doi.org/10.1130/GES01237.1

Saylor J.E., Sundell K.E., Sharman G.R. (2019) Characterizing sediment sources by non-negative matrix factorization of detrital geochronological data. *Earth and Planetary Science Letters*, 512, 46–58. https://doi.org/10.1016/j.epsl.2019.01.044

Schaltegger U., Schmitt A.K., Horstwood M.S.A. (2015) U–Th–Pb zircon geochronology by ID-TIMS, SIMS, and laser ablation ICP-MS: Recipes, interpretations, and opportunities. *Chemical Geology*, 402, 89–110. http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2015.02.028

Schoene B., Crowley J.L., Condon D.J., Schmitz M.D., Bowring S.A. (2006) Reassessing the uranium decay constants for geochronology using ID-TIMS U–Pb data. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70, 426–445. https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.09.007

Sharman G.R., Sharman J.P., Sylvester Z. (2018) detritalPy: A Python – based toolset for visualizing and analyzing detrital geo–thermochronologic data. *The Depositional Record*, 4, 202–215. https://doi.org/10.1002/dep2.45

Shimazaki H., Shinomoto S. (2010) Kernel bandwidth optimization in spike rate estimation. *Journal of Computational Neuroscience*, 29, 171–182. https://doi.org/10.1007/s10827-009-0180-4.

Sircombe K.N. (2000) Quantitative comparison of large sets of geochronological data using multivariate analysis: a provenance study example from Australia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64, 1593–1616. https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00388-9

Sircombe K.N. (2004) AGEDISPLAY: an EXCEL workbook to evaluate and display univariate geochronological data using binned frequency histograms and probability

density distributions. *Computers and Geosciences*, 30 (1), 21–31. https://doi.org/10.1016/j.cageo.2003.09.006

Sircombe K.N., Hazelton M.L. (2004) Comparison of detrital zircon age distributions by kernel functional estimation. *Sedimentary Geology*, 171, 91–111. https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2004.05.012

Slabunov A.I. (2025) Experience of geochronological studies of metamorphosed sediments: example of banded ferruginous quartzites of the Kostomuksha greenstone belt. *Materialy IX Rossiyskoy konferentsii po izotopnoy geokhronologii. Sootnoshenie vremeni obrazovaniya magmaticheskikh formatsiy i rudnykh mestorozhdeniy v metallogenicheskikh provintsiyakh Evrazii (Materials of the IX Russian Conference on Isotope Geochronology. Relationship between the Formation Time of Igneous Complexes and Ore Deposits in Eurasia Metallogenic Provinces)*. Moscow, IGEM RAN, 191–193. (in Russian).

Slama J., Košler J. (2012) Effects of sampling and mineral separation on accuracy of detrital zircon studies. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 13, Q05007. https://doi.org/10.1029/2012GC004106

Snelling A. (2017) Determination of the decay constants and half-lives of uranium-238 (^{238}U) and uranium-235 (^{235}U), and the implications for U-Pb and Pb-Pb radioisotope dating methodologies. *Answers Research Journal*, 10, 1–38. www.answersingenesis.org/arj/v/238U235UBU-Pb_Pb-Pb_radioisotopeBdatingBmethodologies.pdf

Spencer C.J., Cavosie A.J., Morrell T.R., Lu G.M., Liebmann J., Roberts N.M.W. (2022) Disparities in oxygen isotopes of detrital and igneous zircon identify erosional bias in crustal rock record. *Earth and Planetary Science Letters*, 577, 117248. https://doi.org/10.1016/j.epsl.2021.117248

Spencer C.J., Kirkland C.L., Taylor R.J.M. (2016) Strategies towards statistically robust interpretations of in situ U-Pb zircon geochronology. *Geoscience Frontiers*, 7, 581–589. http://dx.doi.org/10.1016/j.gsf.2015.11.006

Steiger R.H., Jiager E. (1977) Subcommission on Geochronology: convention on the use of decay constants in geo- and cosmochronology. *Earth and Planetary Science Letters*, 36, 359–362. https://doi.org/10.1016/0012-821X(77)90060-7

Sun Y., Wu L., Jiao Y., Rong H., Zhang F. (2021) Alteration and elements migration of detrital zircons from the Daying uranium deposit in the Ordos Basin, China. *Ore Geology Reviews*, 139, 104418. https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2021.104418

Sundell K.E., Saylor J.E. (2017) Unmixing detrital geochronology age distributions. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 18 (8), 2872–2886. https://doi.org/10.1002/2016GC006774

Sundell K., Saylor J.E., Pecha M. (2019) Provenance and recycling of detrital zircons from Cenozoic Altiplano strata and the crustal evolution of western South America from combined U-Pb and Lu-Hf isotopic analysis. *Andean Tectonics*, 363–397. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816009-1.00014-9

Tera F., Wasserburg G.J. (1972) U-Th-Pb systematic in three Apollo 14 basalts and the problem of initial Pb in lunar rocks. *Earth and Planetary Science Letters*, 14, 281–304. https://doi.org/10.1016/0012-821X(72)90128-8

Tilton G.R., Davis G.L., Wetherill G.W., Aldrich L.T. (1957) Isotopic ages of zircon from granites and pegmatites. *Transactions American Geophysical Union*, 38, 360–371. https://doi.org/10.1029/TR038i003p00360

Tilton G.R., Patterson C., Brown H., Inghram M., Hayden R., Hess D., Larsen E. (1955) Isotopic composition and distribution of lead, uranium and thorium in a Precambrian granite. *GSA Bulletin*, 66(9), 1131–1148. https://doi.org/10.1130/0016-7606(1955)66[1131:ICADOL]2.0.CO;2

Valley J.W. (2003) Oxygen isotopes in zircon. *Zircon: Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 53, 343–385. https://doi.org/1529-6466/03/0053-0013$05.00

Vermeesch P. (2009) RadialPlotter: a Java application for fission track, luminescence and other radial plots. *Radiation Measurements*, 44 (4), 409–410.

Vermeesch P. (2012) On the visualisation of detrital age distributions. *Chemical Geology*, 312–313, 190–194. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.04.0210

Vermeesch P. (2013) Multi-sample comparison of detrital age distributions. *Chemical Geology*, 341, 140–146. http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.01.010

Vermeesch P. (2018) IsoplotR: a free and open toolbox for geochronology. *Geoscience Frontiers*, 9, 1479–1493. https://doi.org/10.1016/j.gsf.2018.04.001

Vermeesch P. (2021) Maximum depositional age estimation revisited. *Geoscience Frontiers*, 12, 843–850. https://doi.org/10.1016/j.gsf.2020.08.008

Vermeesch P., Resentini A., Garzanti E. (2016) An R package for statistical provenance analysis. *Sedimentary Geology*, 336, 14–25. http://dx.doi.org/10.1016/j.sedgeo.2016.01.009

Voice P.J. (2010) The global detrital zircon database: Quantifying the timing and rate of crustal growth. PhD thesis. Blacksburg, Virginia, 273 p.

Wang C.Y., Campbell I.H., Allen C.M., Williams I.S., Eggins S.M. (2009) Rate of growth of the preserved North American continental crust: Evidence from Hf and O isotopes in Mississippi detrital zircons. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73, 712–728. https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.10.037

Watson E.B., Wark D.A., Thomas J.B. (2006) Crystallization thermometers for zircon and rutile. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 151, 413–433. https://doi.org/10.1007/s00410-006-0068-5

Wetherill G.W. (1956) Discordant uranium-lead ages. *International Transactions of the American Geophysical Union*, 37, 320–326. https://doi.org/10.1029/TR037i003p00320

Wilk M.B., Gnanadesikan R. (1968) Probability plotting methods for the analysis of data. *Biometrika*, 55 (1), 1–17. https://doi.org/10.1093/biomet/55.1.1

Wooden J.L., Mazdab F.K., Barth A.P. (2007) Using the temperature and compositional characteristics of zircon and sphene to better understand the petrogenesis of Mesozoic magmatism in the Transverse Ranges, California. *Proceedings of the Ores and Orogenesis Conference*, Tucson, AZ, 154.

Wu Y., Fang X., Ji J. (2023) A global zircon U–Th–Pb geochronology database. *Earth System Science Data Discussions*, 1–20. https://doi.org/10.5194/essd-2023-20

Xie L.W., Zhang Y.B., Zhang H.H., Sun J.F. Wu F.Y. (2008) In situ simultaneous determination of trace elements, U-Pb and Lu-Hf isotopes in zircon and baddeleyite. *Chinese Science Bulletin*, 53(10), 1565–1573. https://doi.org/10.1007/s11434-008-0086-y

Yakymchuk C., Kirkland C.L., Clark C. (2018) Th/U ratios in metamorphic zircon. *Journal of Metamorphic Geology*, 36, 715–737. https://doi.org/10.1111/jmg.12307

Yang J., Cawood P.A., Du Y., Huang H., Huang H., Tao P. (2012) Large igneous province and magmatic arc sourced Permian–Triassic volcanogenic sediments in China. *Sedimentary Geology*, 261–262, 120–131. https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2012.03.018

Zhang B., Liu S., Zhang C. (2023) EaDz: A web-based, relational database for detrital zircons from East Asia. *Computers and Geosciences*, 171, 105288. https://doi.org/10.1016/j.cageo.2022.105288

Zhang H., Lu H., Xu X., Liu X., Yang T., Stevens T., Bird A., Xu Z., Zhang T., Lei F., Feng H. (2016) Quantitative estimation of the contribution of dust sources to Chinese loess using detrital zircon U-Pb age patterns. *Journal of Geophysical Research: Earth Surface*, 121, 2085–2099. https://doi.org/10.1002/2016JF003936

Zhong S., Feng C., Seltmann R., Li D., Qu H. (2018) Can magmatic zircon be distinguished from hydrothermal zircon by trace element composition? The effect of mineral inclusions on zircon trace element composition. *Lithos*, 314–315, 646–657. https://doi.org/10.1016/j.lithos.2018.06.029

Zhong S.H., Liu Y., Li S.Z., Bindeman I.N., Cawood P.A., Seltmann R., Niu J.H., Guo G.H., Liu J.Q. (2023) A machine learning method for distinguishing detrital zircon provenance. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 178, 35. https://doi.org/10.1007/s00410-023-02017-9

Информация об авторах

Паленова Екатерина Евгеньевна – кандидат геолого-минералогических наук, научный сотрудник, Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН, г. Миасс, Челябинская обл., Россия; palenova@mineralogy.ru

Вострецов Вадим Игоревич – инженер-исследователь, Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН, г. Миасс, Челябинская обл., Россия; vostretswadim@gmail.com

Information about the authors

Ekaterina E. Palenova – Cand. Sci. (Geol.-Mineral.), Scientific Researcher, South Urals Federal Research Center of Mineralogy and Geoecology UB RAS, Miass, Russia; palenova@mineralogy.ru

Vadim I. Vostretsov – Engineer–Researcher, South Urals Federal Research Center of Mineralogy and Geoecology UB RAS, Miass, Russia; vostretswadim@gmail.com

https://doi.org/10.35597/2313-545X-2026-12-2-8
УДК 549+550.4:543.064

О влиянии погрешностей геохимических анализов на генетические геодинамические и геологические выводы

К.С. Иванов

Институт геологии и геохимии УрО РАН, ул. Академика Вонсовского 15, г. Екатеринбург, 620010 Россия, ivanovks55@ya.ru

Статья поступила в редакцию 04.12.2025 г., после доработки 20.01.2026 г., принята к печати 07.02.2026 г

Аннотация. Влияние точности геохимических анализов на генетические выводы обычно сильно недооценивается исследователями. Как правило, состав породы или минерала на диаграммах изображается в виде точки, фактически не имеющей размера, однако любой анализ должен выражаться на графиках и диаграммах не точкой, а полем, причем тем большим, чем больше погрешность анализа. Показано, что при погрешностях анализов ~30 % и более все генетические геохимические диаграммы, построения и выводы теряют какой-либо смысл, поскольку при таких погрешностях площадь «фигуративной точки» (точнее поля) единичного анализа может перекрыть одновременно 2–3 разных «геодинамических поля точек». Приводятся ИСП-МС анализы разных пород с высокими погрешностями. Примером ошибочных геодинамических построений, базирующихся только на геохимических данных, является отнесение триасовых вулканитов Западной Сибири к островодужным формациям. Предлагаются меры по увеличению точности геохимических анализов.

Ключевые слова: ИСП-МС анализы, погрешность, точность, треугольные диаграммы, геодинамические обстановки, рифты Западной Сибири.

Финансирование. Исследование выполнено в рамках государственного задания Института геологии и геохимии УрО РАН, тема № 123011800014-3.

Благодарности. Автор благодарен своим коллегам, кандидатам геол.-мин. наук В.Н. Смирнову и Н.В. Вахрушевой за предоставленные анализы, Т.Н. Сурину, научным редакторам журнала Е.В. Белогуб и И.Ю. Мелекесцевой, а также анонимному рецензенту за полезные замечания.

Конфликт интересов. Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов, связанных с рукописью.

Для цитирования: Иванов К.С. О влиянии погрешностей геохимических анализов на генетические геодинамические и геологические выводы. *Минералогия*, 2026, 12(2), 118–129. https://doi.org/10.35597/2313-545X-2026-12-2-8.

Influence of errors of geochemical analyses on genetic geodynamic and geological conclusions

K.S. Ivanov

Institute of Geology and Geochemistry UB RAS, ul. Akademika Vonsovskogo 15, Yekaterinburg, 620010 Russia; ivanovks55@ya.ru

Received 04.12.2025, revised 20.01.2026, accepted 07.02.2026

Abstract. The influence of analytical errors of geochemical analyses on genetic conclusions is typically underestimated by researchers. The composition of rocks or minerals, as a rule, is shown on diagrams as a point, actually with no size, however, all analyses should be presented on diagrams as fields rather than points. The larger the analytical error, the larger the field. It is shown that all genetic geochemical diagrams, interpretations, and conclusions are senseless with analytical errors of ~30 % and more, because the area of the "point" (more precisely, the field) of a single analysis in this case can cover 2–3 different geodynamic fields. Specific examples of results of ICP-MS analyses of different rocks with high analytical errors are shown. An example of erroneous geodynamic interpretations, which are based on geochemical data only, includes the island-arc classification of Triassic volcanic rocks of Western Siberia. Initiatives for the increasing the accuracy of geochemical analyses are proposed.

Keywords: ICP-MS analyses, analytical error, ternary diagrams, geodynamic settings, Western Siberia rifts.
Funding. This work was supported by state contract of the Institute of Geology and Geochemistry UB RAS no. 123011800014-3.
Acknowledgements. The author thanks to colleagues, Cand. Geol.-Mineral. Sci. V.N. Smirnov and N.V. Vakhrusheva for analyses, T.N. Surin, scientific editors of the journal E.V. Belogub and I.Yu. Melekestseva, and an anonymous reviewer for their helpful comments.
Conflict of interest. The author declares that he has no conflicts of interest.
For citation: . Ivanov K.S. Influence of errors of geochemical analyses on genetic geodynamic and geological conclusions. *Mineralogy*, 2026, 12(2), 118–129. https://doi.org/10.35597/2313-545X-2026-12-2-8.

Посвящается памяти
Надежды Владимировны Вахрушевой

ВВЕДЕНИЕ

«Генетические» геолого-геохимические диаграммы в настоящее время чрезвычайно широко распространены в научной литературе – без них не обходится практически ни одна статья, посвященная магматизму, вулканизму и многим другим темам в геологии, петрологии и геодинамике. Такие диаграммы часто используются и в отчетах по составлению государственных геологических карт России. Влияние точности геохимических анализов на генетические выводы геологами, как правило, недооценивается, а, чаще всего, не оценивается совсем)[1], однако оно весьма велико. Нагляднее всего рассмотреть эту проблему можно на примере использования тройных диаграмм в геохимии, которые представляют собой треугольные изображения состава горных пород, минералов или других веществ в виде смеси трех компонентов (рис. 1). Помимо геологии и геохимии, тройные диаграммы широко используются в металлургии, химии и некоторых других науках.

Ранее при разработке и использовании таких диаграмм геологи-геохимики старались добиваться, чтобы сумма трех компонентов составляла не менее 70–80 % общей массы исследуемого объекта, иногда условно (и бездоказательно) считая при этом, что влиянием остальных компонентов состава можно в первом приближении пренебречь. С развитием геохимии редких, редкоземельных и рассеянных элементов (Балашов, 1976; Тейлор, Мак-Леннан, 1988), особенно после внедрения масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС), ситуация сильно изменилась. Сейчас уже широко распространены треугольные геохимические диаграммы, базирующиеся на использовании только малых и редких элементов, составляющих чаще всего <1 % массы породы, но зачастую реперных для тех или иных геодинамических обстановок или иных условий образования, распространения и пр.

В геологии тройные диаграммы широко используются для отображения состава горных пород или минералов в зависимости от содержания минералов или пропорций химических элементов. На таких диаграммах основан ряд генетических геохимических классификаций. В современных научных статьях с помощью тройных геохимических диаграмм (основанных чаще всего на ИСП-МС анализах, полученных на квадрупольных масс-спектрометрах высокого разрешения с двойной фокусировкой) определяются, например, геодинамические обстановки формирования магматических горных пород, из чего следуют выводы об их генезисе, истории геологического развития региона, его металлогенической специализации и т. д.

ВЛИЯНИЕ ПОГРЕШНОСТИ АНАЛИЗОВ НА ПОЛОЖЕНИЕ ФИГУРАТИВНЫХ ТОЧЕК НА ГЕОХИМИЧЕСКИХ ДИАГРАММАХ

Как видно из рис. 1а, состав вещества на любой тройной диаграмме изображается в виде точки. Тремя компонентами, отображенными на диаграмме, могут быть, например, Nb–La–Yb или другие сочетания химических элементов (рис. 1б), соответственно, черная точка на рис. 1б будет отражать состав породы, содержащей 10 г/т La (компонент B), 15 г/т Yb (компонент C) и 25 г/т Nb (компонент A). Суммарное содержание этих трех компонентов составит в данном примере 50 г/т, т. е. 0.005 мас. %. Таким образом на диаграмму выносится каждый анализ с любым содержанием трех элементов. Впоследствии эти точки соотносятся с какой-либо дискриминационной треугольной диаграммой, построенной на базе сотен или даже тысяч высокока-

[1] Отдельные работы в этом направлении имеются, например, (Rollinson, 1993; Чащухин, 2009)

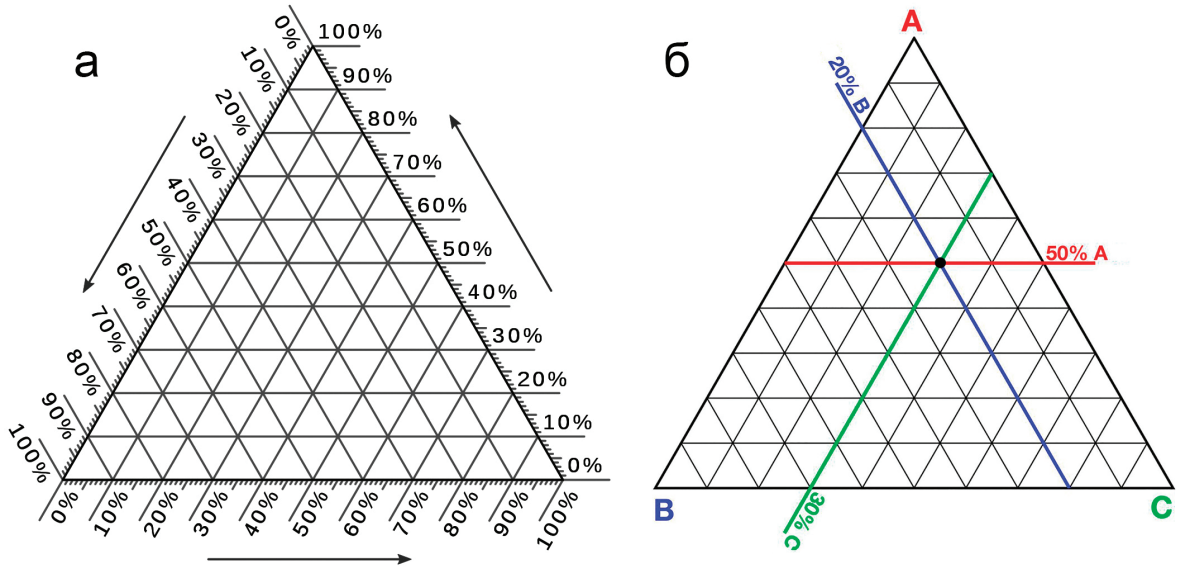


Рис. 1. Классический вид тройной диаграммы (а) и пример диаграммы для вещества, содержащего 50 % компонента А, 20 % компонента В и 30 % компонента С (б).

Fig. 1. Classic view of ternary diagram (a) and example of the diagram for a substance containing 50 % component A, 20 % component B and 30 % component C (б).

чественных анализов, полученных для, например, базальтов из заведомо известных геодинамических обстановок (Pearce et al., 1984; Mullen, 1983; Скляров и др., 2001; Гребенникова, Ханчук, 2021). По этим результатам на диаграммах оконтуриваются поля, куда попадают составы океанических базальтов, базальтов островных дуг, рифтов, внутренних зон континентов и т. д. (рис. 2).

Допустим, что от шести до десяти фигуративных точек из десяти анализов попали на диаграмме в область «базальтов островных дуг». Из этого, как правило, делается вывод, что и изучаемые породы также имеют островодужный генезис. Суть проблемы заключается в том, что любой анализ должен выражаться на графике или диаграмме не точкой (без площади), а областью, учитывающей погрешность анализа. Любая геолого-геохимическая диаграмма должна в идеале отражать также и точность анализов, что сейчас делается практически только в геохронологии. Таким образом, фактически порода содержит не 15 г/т Yb (как взято в вышеприведенном примере), а от 12 до 18 г/т при погрешности измерения, например, 20 %. В таком случае анализ должен изображаться на диаграмме не точкой, а фигурой, размер которой должен соответствовать погрешности анализа, как показано на примере тройной диаграммы вещества, содержащего 20 % (±8 %) компонента В, 30 % (±7 %) компонента С и 50 % (±5 %) компонента А (рис. 3) , где заштрихованный шестиугольник отображает область, отвечающую таким содержаниям и погрешностям. Как видно из рисунка, это уже не точка, а многоугольник, учитывая, что аналитические погрешности в конкретном примере малы.

При увеличении погрешностей определения химических элементов площадь «точки анализа» (точнее, его поля неопределенности), показанная заштрихованным многоугольником, будет больше. Построение серии таких диаграмм показало, что критическая величина погрешности определения химических элементов составляет примерно 30 %: на рис. 4 показаны случаи с «точкой» анализа в центре и краевой части диаграммы. При дальнейшем увеличении погрешностей анализов, поле любого единичного анализа становится столь велико, что может перекрывать сразу 2–3 принципиально разных геодинамических поля: достаточно сопоставить площадь заштрихованных многоугольников на рисунке 5 с площадями разных «геодинамических полей» на рисунке 2.

Погрешность измерения содержаний редких и рассеянных элементов в реальных пробах составляет, к сожалению, нередко более 30 % (Rollinson, 1993; Begley, Sharp, 1997; Сермягин, Пупышев,

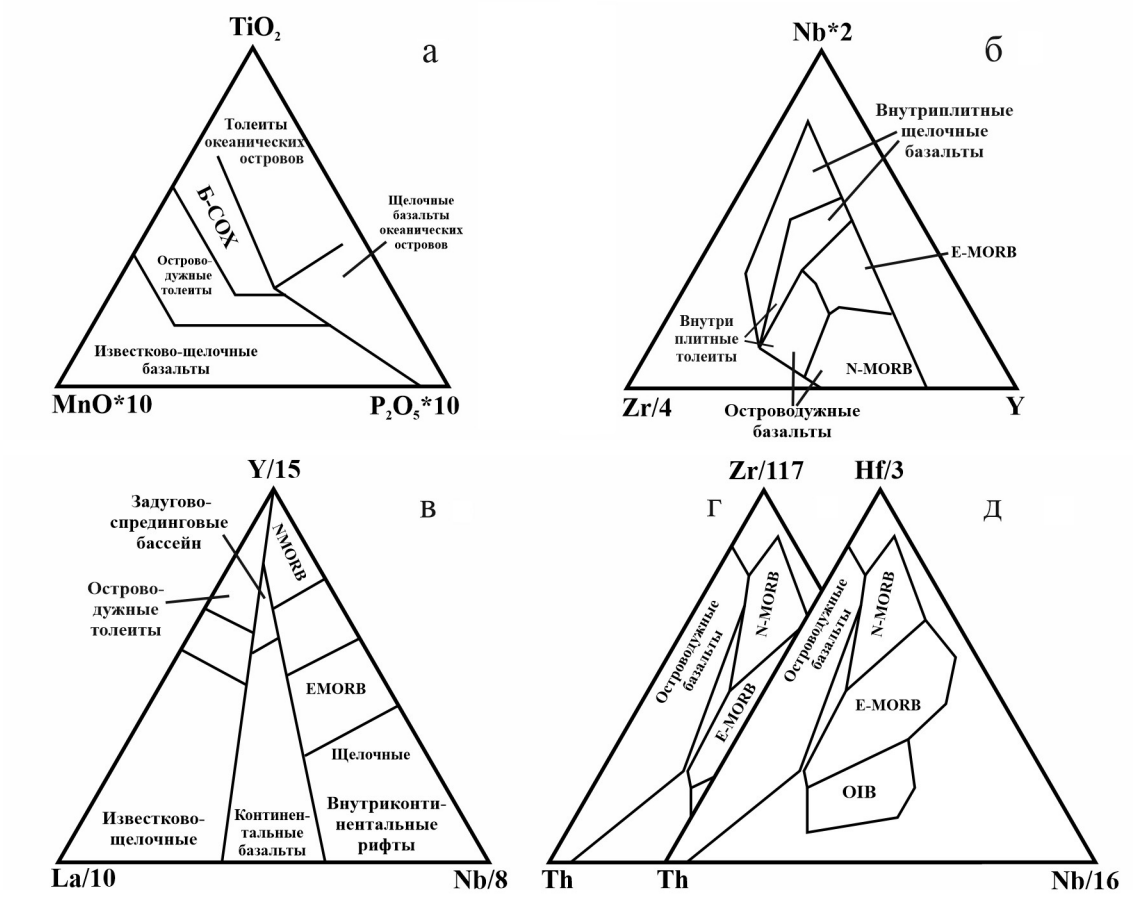


Рис. 2. Примеры дискриминационных геохимических диаграмм для базальтов: а) $10MnO–TiO_2–10P_2O_5$ (Mullen, 1983); б) Zr/4–2Nb–Y (Meschede, 1986); в) La/10–Y/15–Nb/8 (Cabanis, Lecolle, 1989); г) Th–Zr/117–Nb/16 (Sun, McDonough, 1989); д) Th–Hf/3–Nb/16 (Sun, McDonough, 1989).

Fig. 2. Examples of ternary diagrams for basalts: a) $10MnO–TiO_2–10P_2O_5$ (Mullen, 1983); б) Zr/4–2Nb–Y (Meschede, 1986); в) La/10–Y/15–Nb/8 (Cabanis, Lecolle, 1989); г) Th–Zr/117–Nb/16 (Sun, McDonough, 1989); д) Th–Hf/3–Nb/16 (Sun, McDonough, 1989).

2008; Пупышев, 2025). Причины погрешности могут быть разными, но как показывает практика, одна из главнейших причин – человеческий фактор. Важной составляющей погрешности измерения методом ИСП-МС является суммарный дрейф прибора (интенсивности, смещения максимумов массовых пиков и дискриминации ионов по массе) (Сермягин, Пупышев, 2008). Частой причиной ошибок является неполное разложение проб.

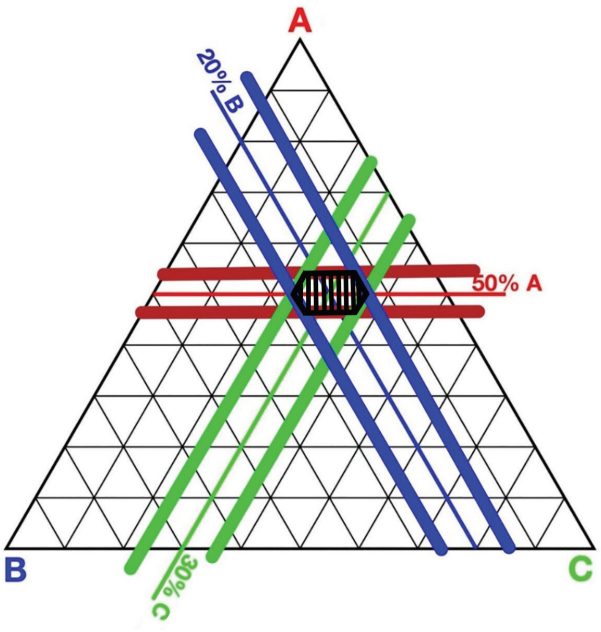


Рис. 3. Тройная диаграмма для вещества, содержащего 20 % (±8 %) компонента B, 30 % (±7 %) компонента C и 50 % (±5 %) компонента A.

Fig. 3. Ternary diagram for a substance containing 20 % (±8 %) component B, 30 % (±7 %) component C and 50 % (±5 %) component A.

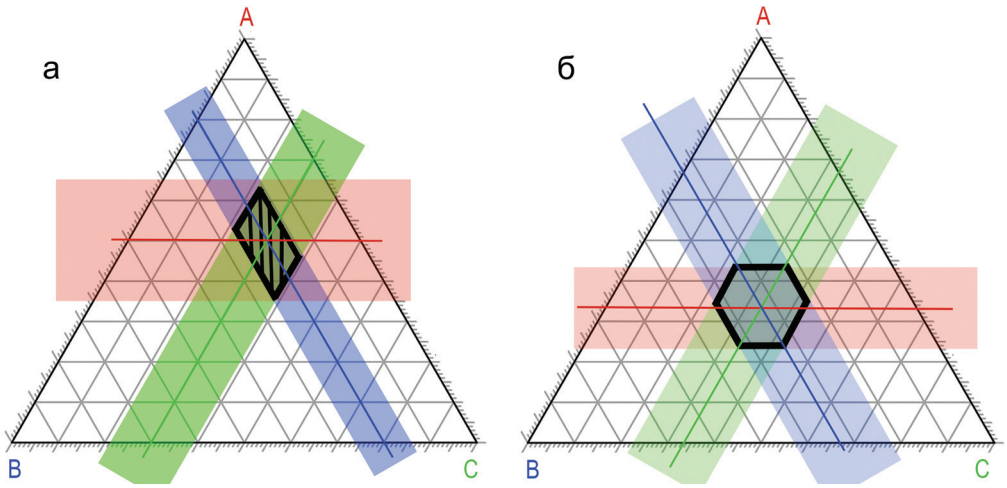


Рис. 4. Тройные диаграммы для вещества при погрешности определения содержаний элементов 30 %: а – A = B = C = 33.3 % (погрешность 30 % на диаграмме составит 10 %); б – 20 % (±6 %) компонента B, 30 % (±9 %) компонента C и 50 % (±15 %) компонента A (что также отвечает аналитической погрешности 30 %). Черные многоугольники соответствуют полю значений с погрешностями 30 %.

Fig. 4. Ternary diagram for a substance with analytical error of 30 %: a – A = B = C = 33.3 % (analytical error of 30 % will be 10 % on the diagram); б – 20 % (±6 %) component B, 30 % (±9 %) component C and 50 % (±15 %) component A (which also corresponds to analytical error of 30 %). Black polygons correspond to the field of values with analytical errors of 30 %.

Представление о погрешностях определения содержаний химических элементов дает простой эксперимент. Если взять одну и ту же представительную геологическую пробу, тщательно ее истереть и отквартовать, после чего отдать ее в разные лаборатории или даже в одну и ту же лабораторию несколько раз, то, как правило, будут получены разные значения содержаний химических элементов. Иногда, к сожалению, они могут отличаться не на 5–30 %, а значительно больше (до 10 раз и более). Такая работа была проделана в лаборатории региональной геологии и геотектоники Института геологии и геохимии УрО РАН (ИГГ УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия) и часть данных представлена в таблицах 1 и 2.

Очевидно, что аналогичный опыт имеется и у многих других геологов[2]. Если подобные результаты анализов вынести на корректную и информативную геохимическую диаграмму, то зачастую в итоге получается «мнимая реальность», т. е. артефакты. В качестве примера рисунок 5 показывает состав вещества, содержащего 20 % (±10 %) компонента B, 30 % (±15 %) компонента C и 50 % (±20 %) компонента A. Площадь точки конкретного анализа будет сопоставима с площадью того или иного геодинамического поля, и площадь одной точки (поля неопределенности, показанного на рис. 3–5 заштрихованными многоугольниками) одного анализа может одновременно перекрыть 2–3 разных геодинамических поля. Очевидно, на практике такое происходит часто и далеко не все анализы даже единого магматического комплекса попадают в пределы одного геодинамического поля.

Важно отметить, что истинное положение точки реального состава породы равновероятно в любом месте заштрихованного шестиугольника. Нельзя сказать, что его центр (в данном примере с 20, 30 и 50% содержаний компонентов – см. выше) является более вероятным, чем любой из периферических участков шестиугольника (этот вопрос хорошо изучен в геохронологии). При дальнейшем увеличении погрешности анализов все геохимические генетические диаграммы, построения и выводы теряют смысл. Это справедливо не только для тройных, но и для многих других типов дискриминационных диаграмм.

Все вышесказанное в полной мере относится и к так называемым геохимическим отношениям или геохимическим меткам, на соотношениях которых зачастую делаются геодинамические выводы.

[2] *Прим. ред.* Процедура постоянного контроля правильности получаемых анализов и расчета погрешностей предусмотрена в «Руководстве по качеству», обязательном для исполнения в аккредитованных химических лабораториях, при этом используются стандартные образцы, рекомендованные уполномоченными органами по аккредитации в Российской Федерации: Федеральной службой по аккредитации (Росаккредитация) и Ассоциацией аккредитованных центров «Аналитика».

Таблица 1. Содержание элементов-примесей в ультраосновных породах и хромитовой руде (г/т) по данным ИСП-МС, полученным в разных лабораториях
Table 1. Trace element content of ultramafic rocks and chromite ore (ppm) according to ICP-MS data from different laboratories

Номер условной лаборатории	№ пробы	№ лаб.	Li	Rb	Cs	Be	Sr	Ba	Co	Y	La	Ce	Pr
1	У-3164/1	18	1.4	3.3	0.02	0.04	71	49	150	1.40	0.898	2.090	0.166
2	У-3164/1	17-159	0.4	0.7	0.02	0.00	16	8	171	1.13	0.391	0.992	0.134
3	Р 4025/10	Р 4025/10	1.4	1.2	0.02	0.023	1.79	18.53	116.4	0.954	0.337	0.770	0.098
2	Р-4025-10	13-1954	0.9	н/о	0.005	н/о	1.15	0.70	95.8	0.041	0.007	0.024	0.001
3	Р 4025/17	Р 4025/17	0.9	0.4	0.02	0.01	2.58	7.21	115.1	0.412	0.163	0.377	0.045
2	Р-4025-17	13-1958	0.6	н/о	0.00	0.03	1.52	0.74	83.9	0.04	0.004	0.014	0.001
4[1]	3826	Х-1517-4	1.5	1.1	0.04	0.05	1.14	5.59	167.2	0.18	0.048	0.111	0.014
4[2]	3826	Х-1517-4	–	0.3	0.04		1.05	1.83	69.6	0.15	0.031	0.070	0.009
Номер условной лаборатории	№ пробы	№ лаб.	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
1	У-3164/1	18	1.334	0.240	0.082	0.276	0.064	0.273	0.053	0.145	0.011	0.154	0.025
2	У-3164/1	17-159	0.633	0.177	0.062	0.207	0.028	0.189	0.038	0.111	0.016	0.098	0.015
3	Р 4025/10	Р 4025/10	0.420	0.110	0.024	0.114	0.027	0.157	0.037	0.107	0.017	0.121	0.022
2	Р-4025-10	13-1954	0.009	0.003	н/о	0.005	н/о	0.006	н/о	0.006	н/о	0.014	0.003
3	Р 4025/17	Р 4025/17	0.188	0.053	0.012	0.044	0.013	0.072	0.016	0.052	0.0079	0.055	0.010
2	Р-4025-17	13-1958	0.004	0.003	н/о	0.004	н/о	0.006	н/о	0.005	н/о	0.013	0.001
4[1]	3826	Х-1517-4	0.059	0.020	0.012	0.024	0.004	0.025	0.006	0.022	0.004	0.029	0.005
4[2]	3826	Х-1517-4	0.039	0.011	0.004	0.012	0.002	0.018	0.005	0.015	0.003	0.021	0.004

Примечание. Породы: У-3164/1 – клинопироксенсодержащий дунит; Р 4025/10, Р 4025/17 – дуниты с акцессорной вкрапленностью хромшпинелида; 3826 – бедно-средневкрапленная хромитовая руда (годы измерений: [1] – 2007, [2] – 2005). Пробы Н.В. Вахрушевой. Здесь и в табл. 2, красным выделены результаты с максимальной погрешностью, где содержания элементов в одной и той же пробе отличаются в два раза и более.

Note. Rocks: У-3164/1 – clinopyroxene-bearing dunite; Р 4025/10 and Р 4025/17 – dunite with accessory chromite; 3826 – weakly and medium-disseminated chromite ore (years of analyses: [1] – 2007, [2] – 2005). Samples of N.V. Vakhrusheva. Here and in Table 2, the results with maximum analytical errors, locally, exceeding two times and more are highlighted in red.

Рис. 5. Тройная диаграмма для вещества, содержащего 20 % (±10 %) компонента B, 30 % (±15 %) компонента C и 50 % (±20 %) компонента A. Заштрихованный шестиугольник соответствует полю значений с указанными погрешностями.

Fig. 5. Ternary diagram for a substance containing 20 % (±10 %) component B, 30 % (±15 %) component C and 50 % (±20 %) component A. The hatched hexagon corresponds to the field of values with indicated analytical errors.

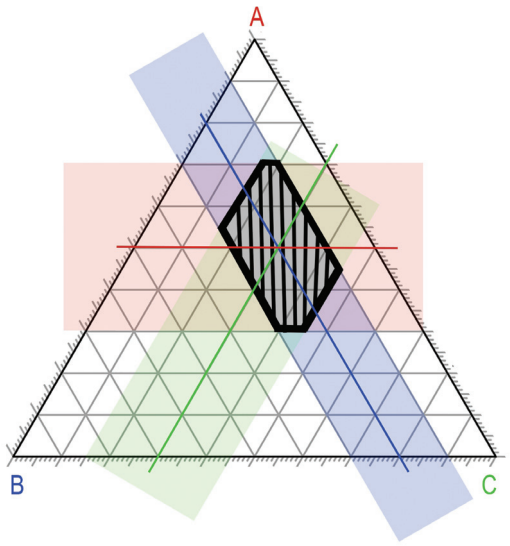


Таблица 2. Содержание элементов-примесей (г/т) в некоторых магматических породах по данным повторных «слепых» ИСП-МС анализов, полученных в одной лаборатории

Table 2. Trace element content of some igneous rocks (ppm) according to repeated "blind" ICP-MS data from one laboratory

№ пробы	№ лаб.	Li	Rb	Cs	Be	Sr	Ba	Co	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Sm-1-2[1]	19-1537	27	0.8	0.6	0.11	140	30	27	16	1.4	4.7	0.9	5	2	0.8	2.9	0.5	3.1	0.6	1.9	0.26	1.7	0.25
Sm-1-2[2]	21-372	24	1.4	0.7	0.1	300	40	31	25	1.6	5	0.8	4.6	1.6	0.6	2.3	0.4	2.3	0.5	1.4	0.19	1.2	0.18
Sm-2-2[1]	19-1539	30	2.7	0.34	0.31	300	90	39	16	3.3	9	1.5	8	2.3	0.9	3.1	0.5	3	0.6	1.8	0.26	1.6	0.25
Sm-2-2[2]	21-373	25	4	0.41	0.25	600	100	230	24	4	10	1.4	6	1.8	0.7	2.4	0.4	2.3	0.5	1.4	0.19	1.2	0.18
Хом-1[3]	19-1542	4.0	2.4	37.0	0.37	400	40.0	32.0	11.0	2.0	0.36	0.9	4.4	1.3	0.60	1.7	0.27	1.8	0.37	1.1	0.15	0.9	0.14
Хом-1[2]	21-377	1.5	2.4	40.0	0.19	600	40.0	34.0	16.0	2.3	0.81	0.8	3.9	1.1	0.45	1.5	0.22	1.5	0.29	0.9	0.12	0.8	0.11
Хом-6[3]	19-15-46	1.7	0.4	60.0	0.050	60	10.0	37.0	6.0	0.21	0.23	0.19	1.3	0.70	0.26	1.10	0.19	1.3	0.28	0.8	0.12	0.8	0.12
Хом-6[2]	21-378	1.8	0.7	70.0	0.039	180	14.0	41.0	10.0	0.24	0.67	0.18	1.1	0.50	0.19	0.85	0.14	0.9	0.20	0.6	0.09	0.6	0.09
Хом-9[3]	19-1548	1.5	11.0	1.8	1.30	17	170	1.10	2.2	1.3	0.37	0.44	1.8	0.45	0.08	0.49	0.09	0.7	0.15	0.5	0.08	0.6	0.09
Хом-9[2]	21-379	1.3	29.0	4.1	1.20	180	370	1.00	24.0	17.0	0.73	3.60	13.0	2.50	0.45	2.80	0.40	2.5	0.50	1.5	0.23	1.5	0.23

Примечание. Породы: Sm-1 и Sm-2 – долерит; Хом-1 – габбронорит; Хом-6 – габбро; Хом-9 – гранит. Годы измерений: [1] – 2019, [2] – 2021, [3] – 2020. Пробы В.Н. Смирнова.

Note. Rocks: Sm-1 and Sm-2 – dolerite; Хом-1 – gabbronorite; Хом-6 – gabbro; Хом-9 – granite. Years of measurements: [1] – 2019, [2] – 2021, [3] – 2020. Samples of V.N. Smirnov.

Таких соотношений используется, как известно, уже несколько десятков, например, Ba/Nb, Nb/Ta, Rb/Sr, Th/Yb, Sc/Y, Ti/Cr, Cr/Ni и т. д.

Погрешности дополнительно увеличиваются также из-за геологических причин, например, отбор непредставительных проб (измененных, выветрелых, с объемом, не соответствующим структуре и однородности породы и т. д.) или использование диаграмм, разработанных на примере свежих кайнотипных пород (подавляющее большинство диаграмм) для измененных палеотипных пород (практически все породы на Урале именно такие) или же для метаморфизованных пород высоких ступеней, когда постулируется так называемый «изохимический характер метаморфизма».

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ

В таблице 1 показано содержания элементов-примесей в ультрамафитах и хромитовой руде, полученные методом ИСП-МС анализа для одних и тех же проб в разных лабораториях. В таблице 2 представлены результаты ИСП-МС анализа одних и тех же проб основных пород, которые измерены в одной лаборатории, но в разные годы. Во многих случаях, особенно, в таблице 1 эти данные свидетельствуют о высоких погрешностях ИСП-МС анализа даже в одной и той же лаборатории.

Приведем пример ошибочных геодинамических построений, базирующихся только на геохимических данных по вулканитам Западной Сибири, геологическое строение которой неоднократно описано автором данной статьи (Иванов и др., 2003, 2009, 2016, 2018а, 2018б). В этом регионе известны (Сурков и др., 1982) крупные триасовые линейные структуры (рис. 6), выполненные, преимущественно, базальтами и, реже, риолитами, перекрытыми песчаниками. По данным геологических наблюдений считается, что это грабены или рифты. Ранее было показано (Сурков и др., 1982, Иванов и др., 2018б), что данная рифтовая система обусловила формирование как самого Западно-Сибирского мезозойско-кайнозойского нефтегазоносного мегабассейна, так и предопределила размещение в нем фаций (и мощностей) осадочного чехла и месторождений нефти и газа. Для триасовых базальтов Западной Сибири характерен кайнотипный облик и присутствие свежего вулканического стекла. Вторичные изменения, как правило, не превышают уровень цеолитовой фации.

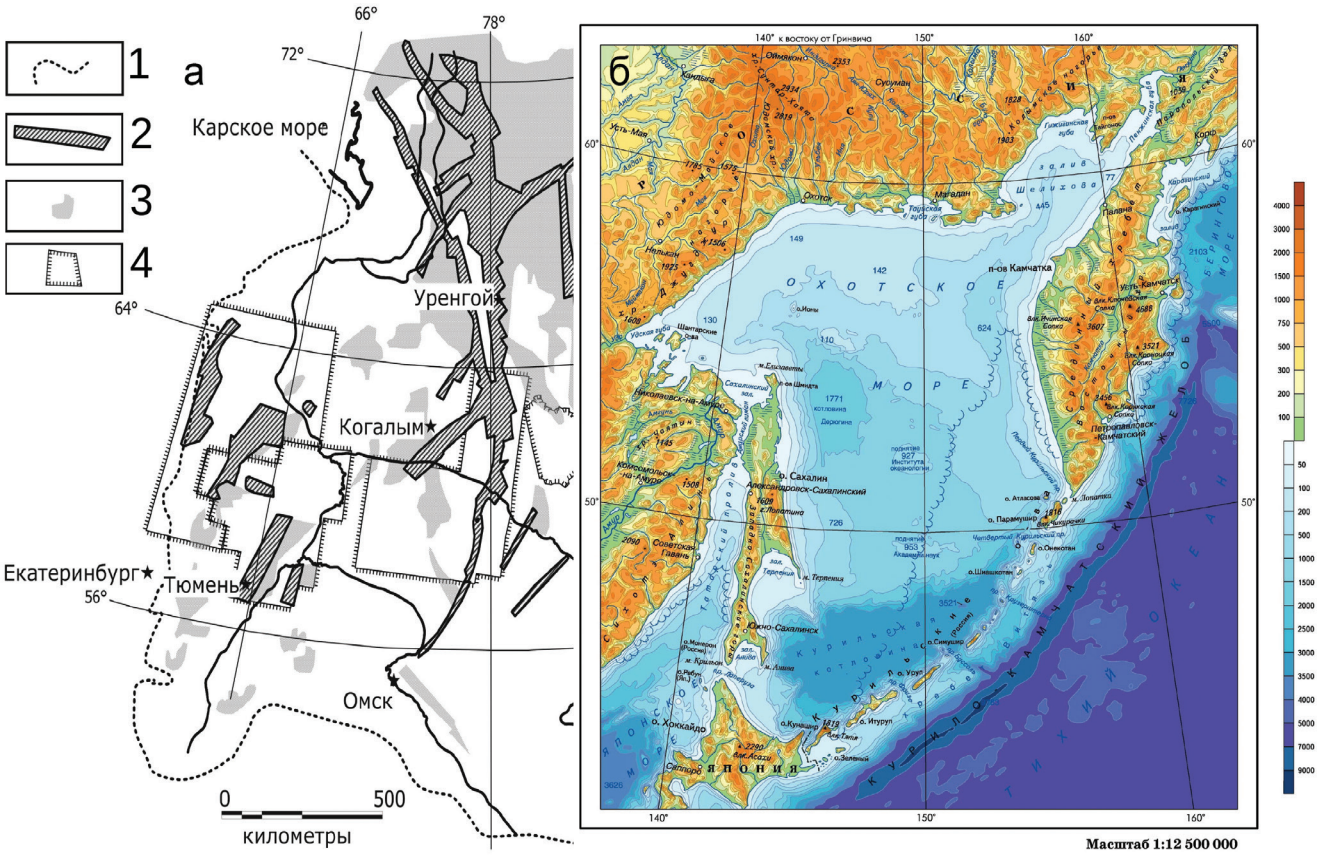


Рис. 6. Западно-Сибирская система триасовых рифтов (а) в сопоставлении с Курильско-Камчатской островной дугой (б) по данным (Сурков и др., 1982).

1 – границы Западно-Сибирской плиты; 2 – рифты; 3 – эффузивно-осадочный комплекс триаса (T1–T2) вне рифтов; 4 – границы территорий, где автор проводил картирование фундамента.

Fig. 6. West Siberian system of Triassic rifts (a) in comparison with Kuril-Kamchatka island arc (б) after (Surkov et al., 1982).

1 – boundaries of the West Siberian Plate; 2 – rifts; 3 – Triassic effusive-sedimentary complex (T1–T2) outside the rifts; 4 – boundaries of areas, where the author mapped the crystalline basement.

Не так давно стала активно высказываться альтернативная точка зрения на происхождение как этих вулканитов, так и слагаемых ими линейных триасовых структур. Представления об островодужном генезисе этих триасовых «вулканогенных поясов» основывались на интерпретации базы геохимических данных (Коровина, Кропотова, 2011; Шадрина и др., 2012). Так, авторы указывали, что «На классификационных диаграммах Н. Куно и Е. Муллена фигуративные точки базитов попадают в поле известково-щелочных базальтов, что принципиально отличает их от рифтогенных образований, представленных существенно толеитовыми разностями. На графиках *Zr–Nb–Y и La–Y–Nb* точки, характеризующие основные магматиты, локализованы в поле внутриплитных толеитовых базальтов и базальтов островных дуг. Аналогичная геодинамическая обстановка образования отражена на диаграмме *Hf–Rb–Ta,* построенной по данным состава средне-кислых вулканитов... Геохимические особенности исследованных вулканитов свидетельствуют о смешанных источниках магм, включающих компоненты как глубинных, так и коровых уровней генерации расплава. Такая бимодальность магматизма отмечается в зрелых островных дугах и в магматитах активных континентальных окраин, в частности, в образованиях трансформной континентальной окраины» (Шадрина и др., 2012).

С нашей точки зрения, эти аргументы представляются недостаточными. Триасовые комплексы и структуры в Западной Сибири, как известно, образуют так называемый «промежуточный этаж» – они несогласно накладываются на смятые палеозойские комплексы, слагающие фундамент Западно-Сибирской плиты, и перекрываются юрскими и более молодыми субгоризонтальными рыхлыми

мелководными осадками платформенного чехла. В палеозое Западная Сибирь прошла полный цикл геодинамического развития, включая рифтогенный (вулканотерригенные толщи кембрия, вскрытые скважинами в ЮВ части региона (Конторович и др., 2021)) и океанический (ультрабазиты и базальты с прослоями яшм, содержащими радиолярии и конодонты ордовика (Иванов К.С. и др., 2007) этапы. Островодужные породы силура и девона развиты здесь практически повсеместно (Иванов и др., 2016; Сенников и др., 2024). Коллизионная стадия развития проходила в течение карбона и перми и завершилась внедрением гранитных массивов ~275 млн лет назад. Следовательно, в раннем триасе здесь не могли возникнуть островные дуги, т. к. это нарушало бы последовательность геодинамических событий. Если допустить, что Западная Сибирь являет собой какой-то геодинамический феномен, это все равно не представляется возможным.

Поскольку в юре и позднее триасовые комплексы практически не испытали значительных тектонических перемещений, то их структуры находятся под покровом мезо-кайнозойских рыхлых отложений практически в том же виде, что и в доюрское время. Как видно из рис. 6, мегаформа триасовых вулканитов Западной Сибири не напоминает структуру островной дуги. Здесь нет ни открытого океана, ни предостроводужного глубоководного желоба. Это можно утверждать вполне определенно, т. к. регион хорошо изучен с применением сейсмических методов и бурения. Таким образом, отнесение триасовых комплексов Западной Сибири к островодужным образованиям (или же «образованиям трансформной континентальной окраины») это геологическая ошибка.

Отчасти процитированные авторы правы – «субдукционная» геохимическая компонента в триасовых вулканитах Западной Сибири действительно имеется. Эта субдукционная компонента была зафиксирована ранее с другим объяснением (Иванов К.П. и др., 2007). Формирование триасовых базальтов происходило в условиях рифтогенного растяжения молодой континентальной литосферы, сформировавшейся в позднем палеозое в результате процессов субдукции и коллизии, в связи с чем на ряде геохимических диаграмм в составе базальтов постоянно устанавливается и «субдукционная» компонента (Иванов К.П. и др., 2007). Таким образом, триасовые рифтовые базальты Западной Сибири формировались на островодужном субстрате, состоящем из вулканогенных толщ, близких к слагающим восточный островодужный сектор Урала. Поднимаясь к поверхности, триасовые базальты частично проплавляли и ассимилировали палеозойские островодужные комплексы фундамента молодой Западно-Сибирской платформы. Позднее это было подтверждено другими исследователями (Ivanov et al., 2013).

ВЫВОДЫ

Таким образом, использование геохимических данных (диаграмм и т. д.) для определения геодинамической природы геологических комплексов, их условий образования и других генетических выводов, не является панацеей. Они могут (и должны) использоваться с осторожностью, учетом погрешностей анализов и обязательно принимая во внимание независимые геологические факторы, такие, например, как форма геологических тел, последовательность их формирования и др., иначе ошибки, зачастую очень значительные, становятся фактически неизбежными. Критическая величина погрешности определения малых и редких химических элементов составляет примерно 30 %. При дальнейшем увеличении погрешности анализов все дискриминационные геохимические диаграммы, построения и выводы теряют смысл и приводят к ошибочным выводам.

Для уменьшения вероятности этих ошибок, прежде всего, необходимо признать наличие большой вышеописанной проблемы. Эффективные пути ее решения (т. е. повышения точности анализов), по-видимому, должны быть выработаны геологами и аналитиками совместно. Заказчики должны гарантировать представительность проб, т. е. использовать достаточное количество материала, который был правильно подготовлен (издроблен, отквартован и истерт), что особенно важно для крупнозернистых пород. Следует отдавать на химические анализы партии не менее чем из десяти проб. В каждую партию необходимо закладывать не менее одной «слепой» контрольной пробы. Эту пробу желательно проанализировать в разных аккредитованных лабораториях и иметь такие контрольные пробы для разных по составу пород (например, гранитов, андезитов, базальтов, ультраосновных пород). Заказчики должны тщательно изучать результаты химических анализов, быть осведомлены о величине погрешности анализа и приводить эти данные в методических частях своих статей.

ЛИТЕРАТУРА

Балашов Ю.А. (1976) Геохимия редкоземельных элементов. М., Наука, 268 с.

Гребенников А.В., Ханчук А.И. (2021) Геодинамика и магматизм трансформных окраин Тихоокеанского типа: основные теоретические аспекты и дискриминантные диаграммы. *Тихоокеанская геология*, 40(1), 3–24. https://doi.org/10.30911/0207-4028-2021-40-1-3-24

Иванов К.П., Иванов К.С., Федоров Ю.Н. (2007) Геохимия триасовых вулканитов Западно-Сибирской плиты (на примере туринской серии) / Геодинамика, магматизм, метаморфизм и рудообразование. Екатеринбург, ИГГ УрО РАН, 767–790.

Иванов К.С., Коротеев В.А., Печеркин М.Ф., Федоров Ю.Н., Ерохин Ю.В. (2009) История геологического развития и строение фундамента западной части Западно-Сибирского нефтегазоносного мегабассейна. *Геология и геофизика*, 50(4), 484–501.

Иванов К.С., Костров Н.П., Вахрушева Н.В., Ерохин Ю.В., Берзин С.В., Погромская О.Э., Степанов А.Е. (2018а) Геологическое строение фундамента центральной части Западно-Сибирской платформы (Югано-Колтогорский регион). Екатеринбург, ИГГ УрО РАН, 325 с.

Иванов К.С., Лац С.А., Коротеев В.А., Костров Н.П., Погромская О.Э. (2018б) Главные причины закономерности размещения месторождений нефти Западно-Сибирской платформы. *Доклады Академии наук*, 481(3), 286–289. https://doi.org/10.31857/S086956520001379-9

Иванов К.С., Смирнов В.Н., Ширяев П.Б. (2023) Исследования хромитоносности ультрабазитов. Посвящение Н.В. Вахрушевой (1959–2023). *Известия Уральского государственного горного университета*, 3(71), 172–176. https://doi.org/10.21440/2307-2091-2023-3-157-158

Иванов К.С., Федоров Ю.Н., Амон Э.О., Ерохин Ю.В., Бороздина Г.Н. (2007) О возрасте и составе офиолитов фундамента Западно-Сибирского нефтегазоносного мегабассейна. *Доклады Академии наук*, 413(4), 535–540.

Иванов К.С., Федоров Ю.Н., Ерохин Ю.В., Пономарев В.С. (2016) Геологическое строение фундамента Приуральской части Западно-Сибирского нефтегазоносного мегабассейна. Екатеринбург, ИГГ УрО РАН, 302 с.

Иванов К.С., Федоров Ю.Н., Коротеев В.А., Печеркин М.Ф., Кормильцев В.В., Погромская О.Э., Ронкин Ю.Л., Ерохин Ю.В. (2003) Строение и природа области сочленения Урала и Западной Сибири. *Доклады Академии наук*, 393(5), 647–651.

Конторович А.Э., Варламов А.И., Ефимов А.С., Конторович В.А., Коровников И.В., Кринин В.А., Сараев С.В., Сенников Н.В., Филиппов Ю.Ф. (2021) Стратиграфическая схема кембрийских отложений юга Предъенисейской части Западной Сибири. *Геология и геофизика*, 62(3), 443–465. https://doi.org/10.15372/GiG2020206

Коровина Т.А., Кропотова Е.П. (2011) Геохронология и геодинамика формирования промежуточного комплекса по данным изотопных исследований. Материалы XIV научно-практической конференции «Пути реализации нефтегазового и рудного потенциала ХМАО – Югры». Т. 1. Ханты-Мансийск, 246–250.

Пупышев А.А. (2025) Печатные и электронные издания по методу масс спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП). Библиографический указатель. *Аналитика и контроль*, 29(1), 96–116. https://doi.org/10.15826/analitika.2025.29.1.007

Сенников Н.В., Обут О.Т., Изох Н.Г., Тимохин А.В., Филиппов Ю.Ф., Хабибулина Р.А., Киприянова Т.П., Перегоедов Л.Г., Кульков Н.П., Ратанов Л.С., Макаренко С.Н., Родыгин С.А., Савина Н.И., Татьянин Г.М., Ковешников А.Е., Исаев Г.Д., Бочкарев В.С., Тимчук А.С., Иванов К.С., Якупов Р.Р., Модзалевская Т.Л., Нехорошева Л.В. (2024) Региональная стратиграфическая схема силурийских отложений Западной Сибири. *Геология и минерально-сырьевые ресурсы Сибири*, 2(58), 3–41. https://doi.org/10.20403/2078-0575-2024-2-3-41

Сермягин Б.А., Пупышев А.А. (2008) Некоторые вопросы оценки погрешностей масс-спектрометрических измерений изотопного состава элементов. *Масс-спектрометрия*, 5(3), 163–184.

Скляров Е.В., Гладкочуб Д.П., Донская Т.В., Иванов А.В., Летникова Е.Ф., Миронов А.Г., Бараш И.Г., Буланов В.А., Сизых А.И. (2001) Интерпретация геохимических данных. М., Интермет инжиниринг, 288 с.

Сурков В.С., Трофимук А.А., Жеро О.Г., Конторович А.Э., Смирнов Л.В. (1982) Триасовая рифтовая система Западно-Сибирской плиты, ее влияние на структуру и нефтегазоносность платформенного мезозойско-кайнозойского чехла. *Геология и геофизика*, (8), 3–15.

Тейлор С.Р., Мак-Леннан С.М. (1988) Континентальная кора: ее состав и эволюция. М., Мир, 381 с.

Чащухин И.С. (2009) Определение РЗЭ в ультрамафитах с использованием ICP-MS масс-спектрометров ELAN 6100 DRC и ELAN 9000 и различных способов разложения образцов. *Ежегодник-2008*. *Труды ИГГ УрО РАН*, 156, 350–353.

Шадрина С.В., Чирков В.Л., Крицкий И.Л. (2012) Геодинамические обстановки древних континентальных окраин, возможность их диагностики и реконструкций и нефтегазоносности (Западная Сибирь). *Всероссийская конференция по глубинному генезису нефти.* Москва, ЦГЭ.

Begley I.S., Sharp D.L. (1997) Characterisation and correction of instrumental bias in inductively coupled plasma quadrupole mass spectrometry for accurate measurement of lead isotope ratios. *Journal of Analytical Atomic Spectrom*etry, 12, 395–402. https://doi.org/10.1039/A605078F

Cabanis B., Lecolle M. (1989) Le diagramme La/10- Y/15-Nb/8; un outil pour la discrimination des series volcaniques et la mise en evidence des processus de melange et/ou de contamination crustale. *Comptes rendus de l'Académie des Sciences Paris*, 309(20), 2023–2029.

Ivanov A.V., He H., Yan L., Ryabov V.V., Shevko A.Y., Palesskii S.V., Nikolaeva I.V., (2013) Siberian traps large igneous province: evidence for two flood basalt pulses around Permo-Triassic boundary and in the Middle Triassic, and contemporaneous granitic magmatism. *Earth-Science Reviews*, 122, 58–76. https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2013.04.001.

Meschede M. (1986) A method of discriminating between different types of mid-ocean ridge basalts and continental tholeites with the Nb-Zr-Y diagram. *Chemical Geology*, 56, 207–218. https://doi.org/10.1016/0009-2541(86)90004-5

Mullen E.D. (1983) $MnO/TiO_2/P_2O_5$: a minor element discriminant for basaltic rocks of oceanic environments and its implications for petrogenesis. *Earth and Planetary Science Letters*, 62, 53–62. https://doi.org/10.1016/0012-821X(83)90070-5

Pearce J.A., Harris N., Tindle A.G. (1984) Trace element discrimination diagrams for the tectonic interpretation of granitic rocks. *Journal of Petrology*, 25, 956–983. https://doi.org/10.1093/petrology/25.4.956

Rollinson H.R. (1993) Using geochemical data: evaluation, presentation, interpretation. Longman, UK, 352 p.

Sun S., McDonough W.F. (1989) Chemical and Isotopic Systematics of Oceanic Basalts: Implications for Mantle Composition and Processes. *Geological Society Special Publication*, 42, 313–345.

REFERENCES

Balashov Yu.A. (1976) Geochemistry of rare earth elements. Moscow, Nauka, 268 p. (in Russian)

Begley I.S., Sharp D.L. (1997) Characterisation and correction of instrumental bias in inductively coupled plasma quadrupole mass spectrometry for accurate measurement of lead isotope ratios. *Journal of Analytical Atomic Spectrom*etry, 12, 395–402. https://doi.org/10.1039/A605078F

Cabanis B., Lecolle M. (1989) Le diagramme La/10- Y/15-Nb/8; un outil pour la discrimination des series volcaniques et la mise en evidence des processus de melange et/ou de contamination crustale. *Comptes rendus de l'Académie des Sciences Paris*, 309(20), 2023–2029.

Chashchukhin I.S. (2009) Analysis of rare earth elements in ultramafic rocks using ELAN 6100 DRC and ELAN 9000 ICP-MS mass spectrometers and various methods of sample decomposition. *Ezhegodnik-2008. Trudy IGG UrO RAN (Yearbook-2008. Proceedings of the IGG UB RAS)*, 156, 350–353 (in Russian).

Grebennikov A.V., Khanchuk A.I. (2021) Geodynamics and magmatism of the Pacific-type transform margins: aspects and discriminant diagrams. *Tikhookeanskaya geologiya (Russian Journal of Pacific Geology)*, 40(1), 3–24. (in Russian) https://doi.org/10.30911/0207-4028-2021-40-1-3-24

Ivanov K.S., Fedorov Yu.N., Amon E.O., Erokhin Y.V., Borozdina G.N., Fedorov Y.N. (2007) Age and composition of ophiloites from the basement of the West Siberian petroliferous megabasin. *Doklady Earth Sciences*, 413, 415–419. https://doi.org/10.1134/S1028334X0703021X

Ivanov K.S., Fedorov Yu.N., Erokhin Yu.V., Ponomarev V.S. (2016). Geological structure of the basement of the Cis-Urals part of the West Siberian petroleum megabasin. Yekaterinburg, IGG UrO RAN, 302 p. (in Russian)

Ivanov K.S., Fedorov Yu.N., Koroteev V.A., Pecherkin M.F., Kormiltsev V.V., Pogromskaya O.E., Ronkin Yu.L., Erokhin Yu.V. (2003) Structure and nature of the conjugation of the Urals and Western Siberia. *Doklady Earth Sciences*, 393(9), 1230–1234.

Ivanov A.V., He H., Yan L., Ryabov V.V., Shevko A.Y., Palesskii S.V., Nikolaeva I.V., (2013) Siberian traps large igneous province: evidence for two flood basalt pulses around Permo-Triassic boundary and in the Middle Triassic, and contemporaneous granitic magmatism. *Earth-Science Reviews*, 122, 58–76. https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2013.04.001.

Ivanov K.P., Ivanov K.S., Fedorov Yu.N. (2007) Geochemistry of Triassic volcanic rocks of the West Siberian Plate on example of the Tura Group. *Geodinamika, magmatizm, metamorfizm i rudoobrazovanie (Geodynamics, Magmatism, Metamorphism and Ore Formation)*. Yekaterinburg, IGG UrO RAN, 767–790. (in Russian)

Ivanov K.S., Koroteev V.A., Pecherkin M.F., Fedorov Yu.N., Erokhin Yu.V. (2009) The western part of the West Siberian petroleum megabasin: geologic history and structure of the basement. *Russian Geology and Geophysics*, 50(4), 365–379. https://doi.org/10.1016/j.rgg.2009.03.010

Ivanov K.S., Kostrov N.P., Vakhrusheva N.V., Erokhin Yu.V., Berzin S.V., Pogromskaya O.E., Stepanov A.E. (2018) Geological structure of the basement of the central part of the West Siberian platform (Yugan-Koltogorsky region). Yekaterinburg, IGG UrO RAN, 325 p. (in Russian)

Ivanov K.S., Lats S.A., Koroteev V.A., Kostrov N.P., Pogromskaya O.E. (2018) The main factors affecting the distribution of oil fields in the west Siberian platform. *Doklady Earth Sciences*, 481(1), 873–876. https://doi.org/10.1134/S1028334X18070218

Ivanov K.S., Smirnov V.N., Shiryaev P.B. (2023) Studies of chromite potential in ultramafic rocks. Dedication to N.V. Vakhrusheva (1959–2023). *Izvestiya Uralskogo gosudarstvennogo gornogo universiteta (News of the Ural State Mining University)*, 3(71), 172–176. (in Russian)

Kontorovich A.E., Varlamov A.I., Efimov A.S., Kontorovich V.A., Korovnikov I.V., Krinin V.A., Saraev S.V., Sennikov N.V., Filippov Y.F. (2021) Stratigraphic scheme of Cambrian deposits, south of the Cis-Yenisei area of West Siberia. *Russian Geology and Geophysics*, 62(3), 357–376. https://doi.org/10.2113/RGG20204317

Korovina T.A., Kropotova E.P. (2011) Geochronology and geodynamics of the intermediate complex formation

based on isotopic studies. *Materialy XIV nauchno-prakticheskoy konferentsii "Puti realizatsii neftegazovogo i rudnogo potentsyala KHMAO – Yugry" (Proceedings of the XIV Scientific and Practical Conference "Ways of Improvement of Petroleum and Ore Potential of the Khanty-Mansi Autonomous Okrug – Ugra")*, vol. 1. Khanty-Manshiysk, 246–250. (in Russian)

Meschede M. (1986) A method of discriminating between different types of mid-ocean ridge basalts and continental tholeites with the Nb-Zr-Y diagram. *Chemical Geology*, 56, 207–218. https://doi.org/10.1016/0009-2541(86)90004-5

Mullen E.D. (1983) $MnO/TiO_2/P_2O_5$: a minor element discriminant for basaltic rocks of oceanic environments and its implications for petrogenesis. *Earth and Planetary Science Letters*, 62, 53–62. https://doi.org/10.1016/0012-821X(83)90070-5

Pearce J.A., Harris N., Tindle A.G. (1984) Trace element discrimination diagrams for the tectonic interpretation of granitic rocks. *Journal of Petrology*, 25, 956–983. https://doi.org/10.1093/petrology/25.4.956

Pupyshev A.A. (2025) Printed and electronic publications on inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). A bibliographic index. *Analitika i kontrol (Analytics and Control)*, 29(1), 96–116. (in Russian)

Rollinson H.R. (1993) Using geochemical data: evaluation, presentation, interpretation. Longman, UK, 352 p.

Sennikov N.V., Obut O.T., Izokh N.G., Timokhin A.V., Filippov Yu.F., Khabibulina R.A., Kipriyanova T.P., Peregoedov L.G., Kulkov N.P., Ratanov L.S., Makarenko S.N., Rodygin S.A., Savina N.I., Tatyanin G.M., Koveshnikov A.E., Isaev G.D., Bochkarev V.S., Timchuk A.S., Ivanov K.S., Yakupov R.R., Modzalevskaya T.L., Nekhorosheva L.V. (2024) Regional stratigraphic scheme of the Silurian deposits of Western Siberia. *Geologiya i mineral'no-syr'evye resursy Sibiri (Geology and Mineral Resources of Siberia)*, 2(58), 3–41. (in Russian)

Sermyagin B.A., Pupyshev A.A. (2008) Some issues in assessing the errors of mass spectrometric measurements of the isotopic composition of elements. *Mass-spektrometriya (Mass Spectrometry)*, 5(3), 163–184. (in Russian)

Shadrina S.V., Chirkov V.L., Kritsky I.L. (2012) Geodynamic settings of ancient continental margins, possibility of their identification and reconstructions and petroleum potential (Western Siberia). *Vserossiyskaya konferentsiya po glubinnomu genezisu nefti (All-Russian Conference on Deep Oil Genesis)*. Moscow, TsGE. (in Russian)

Sklyarov E.V., Gladkochub D.P., Donskaya T.V., Ivanov A.V., Letnikova E.F., Mironov A.G., Barash I.G., Bulanov V.A., Sizykh A.I. (2001) Interpretation of geochemical data. Moscow, Intermet Engineering, 288 p. (in Russian)

Sun S., McDonough W.F. (1989) Chemical and Isotopic Systematics of Oceanic Basalts: Implications for Mantle Composition and Processes. *Geological Society Special Publication*, 42, 313–345.

Surkov V.S., Trofimuk A.A., Zhero O.G., Kontorovich A.E., Smirnov L.V. (1982) Triassic rift system in the West Siberian Plate and its influence on structure and petroleum potential of the platform Mesozoic-Cenozoic cover. *Geologiya i geofizika (Geology and Geophysics)*, 8, 3–15. (in Russian)

Taylor S.R., McLennan S.M. (1988) Continental crust: its composition and evolution. Moscow, Mir, 381 p. (in Russian)

Информация об авторе

Иванов Кирилл Святославич – доктор геолого-минералогических наук, главный научный сотрудник, Институт геологии и геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия; ivanovks55@ya.ru

Information about the author

Kirill S. Ivanov – Doct. Sci. (Geol.-Mineral.), Key Researcher, Institute of Geology and Geochemistry UB RAS, Yekaterinburg, Russia; ivanovks55@ya.ru

МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В ГЕОЛОГОРАЗВЕДОЧНЫХ РАБОТАХ / MINERALOGICAL METHODS IN GEOLOGICAL EXPLORATION

https://doi.org/10.35597/2313-545X-2026-12-2-9
УДК 549:553.3.065(575.14)

Топоминералогическое прогнозирование гидротермального оруденения на примере Зирабулак-Зиаэтдинского района (Узбекистан)

В.Д. Цой, С.Е. Булин, А.В. Расулова
Институт минеральных ресурсов, ул. Олимлар 64, г. Ташкент, 100164 Узбекистан; vtsoi@inbox.ru

Статья поступила в редакцию 23.12.2025 г., после доработки 20.02.2026 г., принята к печати 01.04.2026 г

Аннотация. В статье приводится методика топоминералогического прогнозирования гидротермального оруденения по наличию типоморфных минералов и пример ее применения для прогноза гидротермального оруденения в Зирабулак-Зиаэтдинском районе Республики Узбекистан. Для района оценен уровень минерализованности геологически выделенных однородных блоков и они сопоставлены с эталонными блоками, включающими известные месторождения. Теоретически возможные рудно-формационные типы месторождений в породах различных свит вынесены на стратиграфо-минералогические колонки.

Ключевые слова: топоминералогия, прогнозирование, гидротермальное оруденение, золото, вольфрам, типоморфные несквозные минералы, парагенетическая ассоциация, геологически однородный блок, удельная минерализованность, Узбекистан.

Финансирование. Государственная бюджетная тема № 635 «Сравнительная минералого-геохимическая характеристика оцениваемых золоторудных месторождений Узбекистана».

Благодарности. Авторы благодарят Ш.П. Алимова и Э.Х. Эргашева (АО «Узбекгеологоразведка») и М.У. Исокова и М.Ш. Ахмедова (ГУ Институт минеральных ресурсов) за содействие в проведении научно-исследовательских работ.

Вклад авторов: В.Д. Цой – топоминералогические исследования и количественное прогнозирование золото-серебряного и свинцово-цинкового оруденения в Чаткало-Кураминском районе; С.Е. Булин – адаптация методики для Зирабулак-Зиаэтдинского района; А.В. Расулова – изучение минерального состава рудных объектов для определения элементов картирования и значения минералов в виде удельной минерализованности.

Для цитирования: Цой В.Д., Булин С.Е., Расулова А.В. Топоминералогическое прогнозирование гидротермального оруденения на примере Зирабулак-Зиаэтдинского района (Узбекистан). *Минералогия*, 2026, 12(2), 130–144. https://doi.org/10.35597/2313-545X-2026-12-2-9.

Topomineralogical forecast of hydrothermal mineralization in the Zirabulak-Ziaetdi region (Uzbekistan)

V.D. Tsoi, S.E. Bulin, A.V. Rasulova
Institute of Mineral Resources, ul. Olimlar 64, Tashkent, 100164 Uzbekistan; vtsoi@inbox.ru

Received 23.12.2025, revised 20.02.2026, accepted 01.04.2026

Abstract. The paper presents a method of topomineralogical forecast of hydrothermal mineralization, which is based on the presence of typical minerals, and an example of its application for the forecasting the hydrothermal mineralization in the Zirabulak-Ziaetdi region of the Republic of Uzbekistan. For this region, the mineralization level of identified geologically homogeneous blocks is assessed and they are compared with reference blocks with known deposits. Theoretically possible types of ore deposits in various rocks are plotted in stratigraphic-mineralogical columns.

Keywords: topomineralogy, forecasting, hydrothermal mineralization, gold, tungsten, typomorphic non-through minerals, paragenetic mineral assemblages, geologically homogeneous block, specific mineralization, Uzbekistan.

Funding. State contract no. 635 "Comparative Mineralogical and Geochemical Characteristics of Assessed Gold Deposits of Uzbekistan".

Acknowledgments. We are grateful to Sh.P. Alimov and E.Kh. Ergashev (JSC Uzbekgeologorazvedka) and M.U. Isokov and M.Sh. Akhmedov (State Institute of Mineral Resources) for the assistance in studies.

Author contribution: V.D. Tsoi – topomineralogical studies and quantitative forecast of gold-silver and lead-zinc mineralization in the Chatkal-Kurama region; S.E. Bulin – adaptation of method for the Zirabulak-Ziaetdi region; A.V. Rasulova – study of mineral composition of ore objects for identification of mapping elements and significance of minerals as specific mineralization.

For citation: . Tsoi V.D., Bulin S.E., Rasulova A.V. Topomineralogical forecast of hydrothermal mineralization in the Zirabulak-Ziaetdi region (Uzbekistan). *Mineralogy*, 2026, 12(2), 130–144. https://doi.org/10.35597/2313-545X-2026-12-2-9.

ВВЕДЕНИЕ

Минералогическое картирование как метод исследования рудных объектов известен давно. Ретроспективные обзоры старинных минералогических карт приведены в работах А.Е. Ферсмана (1953), В.Г. Фекличева (1978), Н.П. Юшкина (1982). Еще в 1936 г. Я.Д. Готман на примере медного месторождения Коунрад (Казахстан) разработал специальную методику составления минералогических карт (Юшкин, 1982). Позднее появился целый ряд оригинальных работ по минералогическому картированию: Н.В. Петровской (1955, 1956) И.Х. Хамрабаева и др. (1971), Н.З. Евзиковой (1972), Б.В. Бродина (1976), В.Г. Фекличева (1978) и др. Их анализ позволил Н.П. Юшкину (1982) выделить следующие типы топоминералогических исследований:

1) минералого-геохимические (изучение геологии, минералогии, геохимии и генезиса, школа Института минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов (ИМГРЭ, г. Москва, Россия)); 2) специализированные минералогические (методические исследования минералов и минеральных ассоциаций, выявление топоминералогических и минералогических закономерностей, украинская школа); 3) кадастрово-описательные (составление минералогических кадастров определенных объектов и районов, узбекская, российская и украинская школы); 4) парагенетические (установление парагенетических типов минеральных ассоциаций, сибирская школа В.С. Соболева); 5) методические (разработка наиболее эффективных путей топоминералогических исследований, уральская школа Г.Н. Вертушкова, Б.В. Чесноковa). При этом роль минералогических исследований в прогнозно-поисковом комплексе оставалась «в тени» традиционных методов ввиду отсутствия способов количественной оценки, основанной на минералогических данных.

Методические подходы и цели представителей разных школ отличались. Н.В. Петровская (1955, 1956) использовала минералогическое картирование для разработки методов поисков и разведки рудных тел на колчеданных и золоторудных месторождениях. Элементами картирования служили отдельные минералы, минеральные ассоциации, а также минералогические и структурные разновидности руд. Н.З. Евзикова (1972) разработала метод картирования, основанный на габитусных типах кристаллов, отражающих эволюцию минералообразования. Аналогичную работу провел В.И. Зубов, который в качестве элементов картирования использовал габитусные типы кристаллов киновари. Упомянутые авторы пытались использовать кристалломорфологию в качестве поискового критерия.

Ф.Г. Фекличев (1978) провел минералогическое картирование Хибинского щелочного массива (Кольский полуостров), используя в качестве элемента картирования оптические свойства эвдиалита с выявлением пространственных закономерностей их изменения с последующим применением статистических методов. Л.В. Козырева и О.Е. Шемановская составили серию минералогических карт массива с распространением нефелина, полевых шпатов, пироксенов, амфиболов. Эти работы на новом витке развития минералогических методов использованы коллективом под руководством Г.Ю. Иванюка, выполнившим трехмерное минералогическое картирование Ковдорского фосфорит-карбонатитового комплекса (Хибины) для геометаллургического моделирования и оценки перспектив переработки комплексных руд (Ivanyuk et al., 2018a, 2018b; Mikhailova et al., 2018). Для прогноза оруденения данные работы не предназначались.

Г.Н. Вертушков (1972) уделял особое внимание крупномасштабному картированию, применению логико-математических методов и соче-

танию минералогического, геохимического и геологического картирования. Этот подход применил Б.В. Чесноков (1981) для детального минералогического картирования Березовского рудного района (Средний Урал). Разработанные им основы минералогического картирования района были направлены на выявление закономерностей распределения гидротермальной минерализации в пространстве и во времени. Б.В. Чесноковым 1) разработано положение о геологических условиях проявления гидротермальной минерализации рудного района; 2) определены общие и частные задачи минералогического картирования как метода изучения геологических условий минерализации; 3) сформулированы этапы минералогического картирования и их последовательность; 4) разработано положение о минералах-индикаторах эндогенной зональности гидротермальной минерализации; 5) разработана методика определения относительного возраста минералов; 6) выбран типичный («модельный») рудный район с гидротермальной минерализацией для апробирования разработанной методики; 7) на «модельном объекте» выполнен весь комплекс минералогического картирования; 8) даны рекомендации для минералогического картирования других районов с гидротермальным оруденением. Результаты этих работ использовались для совершенствования критериев локального поиска.

В Узбекистане значительные успехи были достигнуты в кадастрово-описательной области. Наиболее значима фундаментальная сводка «Минералы Узбекистана» под редакцией С.Т. Бадалова (1975). А.А. Бабаджанов провел детальное комплексное минералогическое картирование редкометалльного месторождения Лянгар (Навоийская область), которое успешно использовалось при прогнозировании скрытого оруденения. В частности, термолюминесценция и декрептоактивность кальцита контактовых мраморов оказались хорошими индикаторами вольфрамового оруденения. А.П. Исаев и С.Я. Клемперт (Швецов и др., 1975ф) провели минералогическое картирование жильных образований в Каульдинском рудном поле (Алмалыкский рудный район), в результате которого выделено три жильных узла с разными условиями структурного контроля золотого оруденения.

Нами совместно с А.П. Исаевым (1978ф, 1980ф) проведено структурно-минералогическое картирование в Алтынтопканском рудном районе. В качестве элементов картирования использовались новообразованные метасоматические минералы (кварц, карбонат, серицит, хлорит, калиевый полевой шпат и др.), а также экстенсивность проявления жильных минералов, выраженная частотой встречаемости и мощностью жил. В.Ф. Проценко и др., (1989ф) для золоторудного месторождения Амантайтау (Навоийская область) составил карту сульфидности по результатам объемно-весового определения содержаний пирита, которая рекомендована для анализа закономерностей локализации руд и строения рудных тел.

Среднемасштабные (1 : 100000) топоминералогические исследования проведены в Восточном Карамазаре (Цой и др., 1989ф) и Чаткало-Кураминском районе (Цой, 1989ф, 1997ф). В процессе топоминералогических работ разного масштаба разработана методика топоминералогического прогнозирования (Цой, Исаев, 1999; Цой и др., 2000, 2001).

Целью работы, результаты которой изложены ниже, стало составление топоминералогической прогнозной карты Зирабулак-Зиаэтдинского района Республики Узбекистан. В этих исследованиях в качестве элементов картирования использованы прямые признаки оруденения – рудообразующие минералы, имеющие строго определенное место в схеме гипогенного минералообразования.

КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ О ГЕОЛОГИЧЕСКОМ СТРОЕНИИ ЗИРАБУЛАК-ЗИАЭТДИНСКОГО РАЙОНА

В геологическом строении Зирабулак-Зиаэтдинского района принимают участие породы следующих свит: карачакудукской PR?kr, катармайской PR_2kt, булямушская R_3bl, джалкырской R_3dl, алтыаульской $O_{2\text{-}3}$al, ярманчинской O_3-S_1jr, дараитутской S_1dr, катаджарской S_1kt, терикбабинской S_1tr, пьязынской S_2pz и др. (рис. 1). На площади установлены следующие формации: 1) карбонатно-эффузивно-терригенная $O_{2\text{-}3}$-S_1 с карбонатно-песчано-сланцевой и карбонатно-эффузивно-терригенной фациями нижнего силура; 2) карбонатная (S_1-D_2) с доломитовой, кремнисто-карбонатной и известняковой фациями верхнего девона; известняковой и известняково-доломитовой фациями нижнего девона; 3) эффузивно-карбонатно-терригенная (S_2-$D_{1\text{-}2}$) с карбонатно-терригенной и эффузивно-терригенной фациями; 4) порфирово-шлировая (C_1) с карбонатно-терригенной и терригенно-вулканогенной фациями; 5) молассовая (C_2), состоящая из конгло-

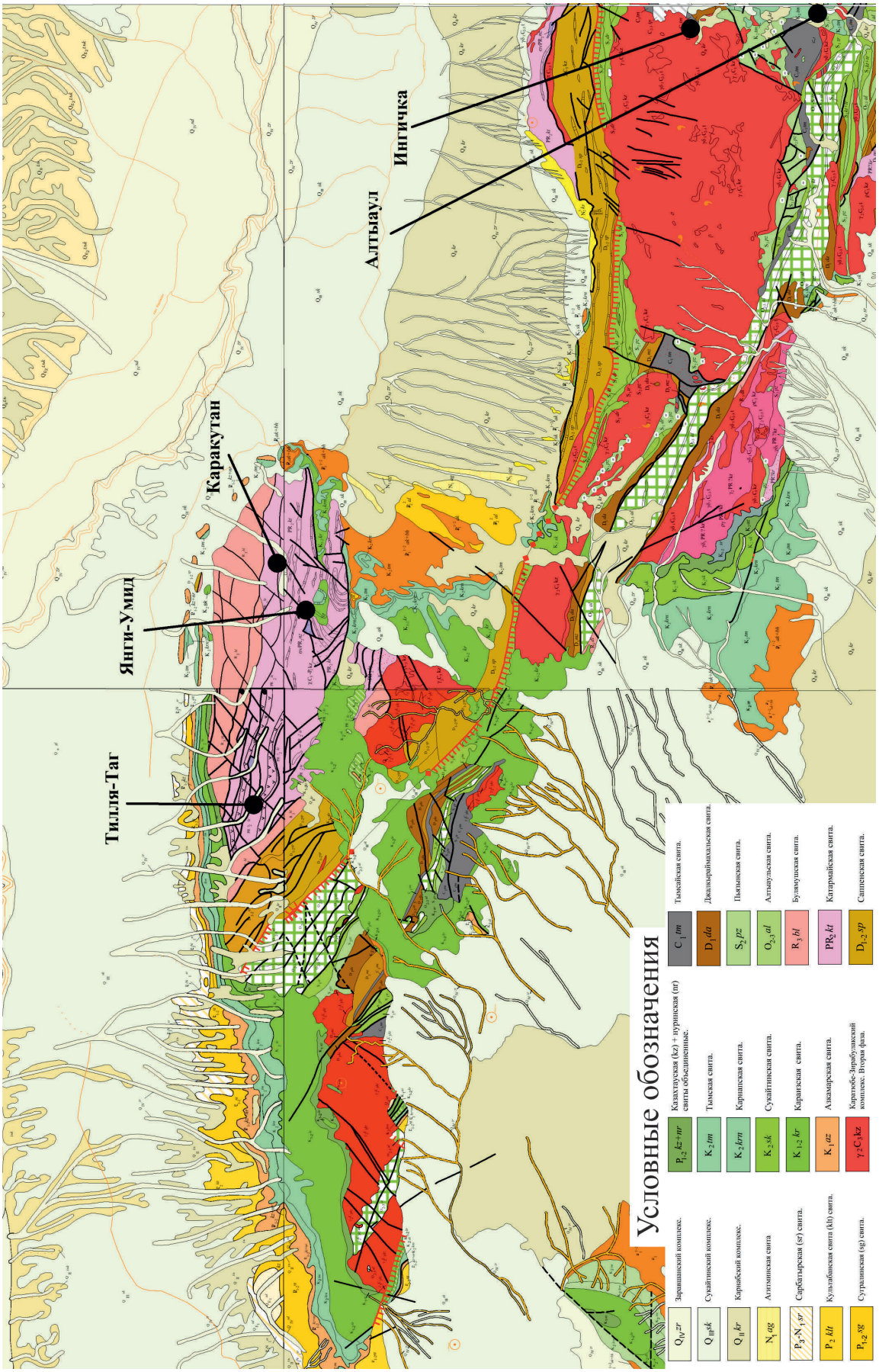


Рис. 1. Схематическая геологическая карта Зирабулак-Зиаэтдинского района, по А.К.Бухарину (Пирназаров и др., 2020).
Fig. 1. Schematic geological map of the Zirabulak-Ziaetdi region, after A.K.Bukharin (Pirnazarov et al., 2020).

мератов, гравелитов, песчаников полимиктовых, алевролитов, кварцево-слюдистых сланцев темно-серого и черного цветов. Рудоносность района определяется размещением таких полезных ископаемых как золото, серебро, вольфрам, олово, уран, медь и др. (Пирназаров и др. 2020) (рис. 1).

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Основные методические подходы изложены в трудах Н.П. Юшкина и диссертации В.Д. Цоя (2004). В их основе лежат знания о вещественном составе руд гидротермальных месторождений. При разработке методики составления поминеральных и топоминералогической карт учитывались геологическое строение района, имеющиеся типы рудных объектов (от месторождений до точек минерализации), особенности их формирования, закономерности размещения и частота встречаемости. Суть методики заключается в преобразовании карт рудоносности в поминеральные и топоминералогическую. Для этого производится балльная оценка экстенсивности проявления рудной минерализации на месторождениях, рудопроявлениях и точках минерализации. Исходным материалом служат карта рудоносности района и информация по минералогии существующих рудно-формационных типов месторождений (Цой, Исаев, 1999; Цой, 2001 и др.).

Методика составления поминеральных и топоминералогических карт (Цой, Исаев, 1999) сводится к выполнению следующих последовательных операций.

1. Вся исследуемая площадь разбивается на элементарные ячейки квадратной формы размером 2 × 2 км, в масштабе карты – 2 × 2 см. Размер ячеек определен, исходя из оптимальной плотности рудных объектов в ячейке. В ней должно быть не менее одного объекта. Рудные объекты представляются в виде набора определенных несквозных рудообразующих минералов. К ним отнесены минералы, занимающие в схеме гипогенного минералообразования строго определенное положение. Это магнетит, рутил, шеелит, арсенопирит, самородное золото, висмутин, сфалерит, блеклая руда, самородное серебро, антимонит.

2. В каждой ячейке подсчитывается экстенсивность проявления основной минерализации в баллах по различным рудным месторождениям, рудопроявлениям и точкам минерализации независимо от рудно-формационного типа. Если в рудных точках указанные минералы попадают в группу главных, то они оцениваются в 3 балла, в группу второстепенных – в 2 балла и группу редких – в 1 балл. Для рудопроявлений экстенсивность соответственно увеличивается на 1 балл, т. е. для главных минералов – 4 балла, второстепенных – 3 балла и редких – 2 балла. Для месторождений экстенсивность увеличивается еще на один балл (5, 4 и 3 соответственно). Такая поправка дает возможность учитывать масштабы оруденения. Таким образом, в каждой ячейке имеются числовые характеристики экстенсивности для отдельных рудообразующих минералов. Эти числовые характеристики и являются объектом дальнейших обобщений.

3. Геометризация ареалов распространения минерализации изолиниями. Первая изолиния оконтуривает участки с экстенсивностью проявления минерализации в 3 балла, вторая – 5. Выбор этих изолиний исключает пропуск месторождений, указывает на общие закономерности распределения минерализации и перспективы наращивания запасов минерального сырья за счет доизучения рудопроявлений и точек минерализации.

По району составлены поминеральные и сводная топоминералогическая карты. Ареалы отдельных рудообразующих минералов располагаются закономерно, положение их обусловлено направленностью геолого-структурного развития, последовательностью выделения минералов и долгоживущими рудоконтролирующими структурами. Топоминералогическая карта представляет собой совмещенный вариант всех поминеральных карт. Составление карты перспективных позиций включает следующие работы:

1. Разбивка исследуемой площади на геологически однородные блоки (ГОБ, по (Королев, 1976ф) – отдельные тектонические блоки (в нашем понимании участки)) по естественным геологическим границам (разломам, контактам пород и т. п.), характеризующиеся индивидуальными особенностями геологического строения, планом деформаций и преобладающими условиями размещения оруденения (рис. 2).

2. Построение частных формационных колонок для ГОБов (рис. 3).

3. Подсчет удельных значений экстенсивности минерализации (УМ) для каждого ГОБа. Под УМ понимается отношение суммы баллов в ГОБе к его площади, выраженном количеством элементарных ячеек. По каждому ГОБу даны общая УМ и частная, относящаяся к золотому оруденению.

4. Построение графиков изменчивости значений УМ для исследуемых гидротермального и

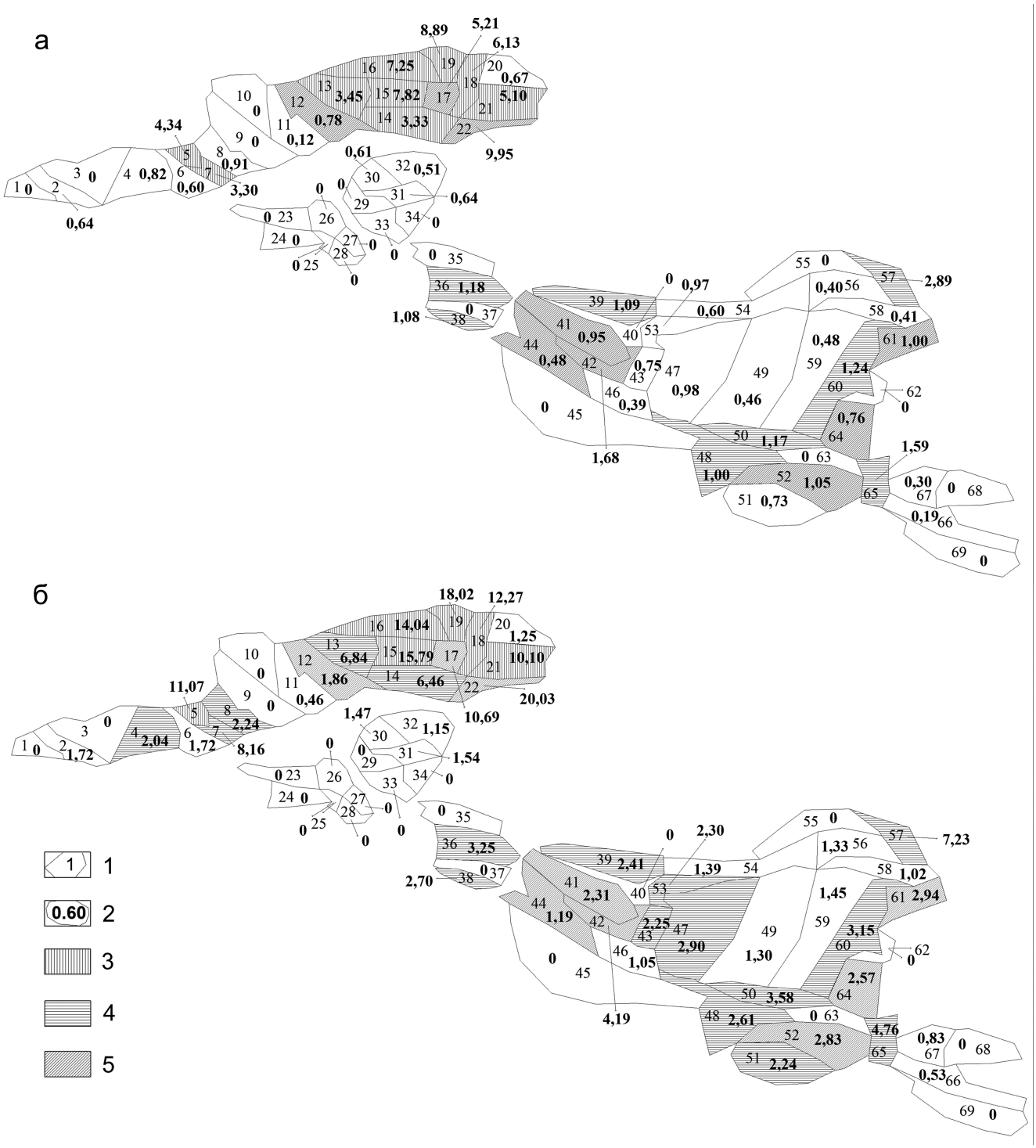


Рис. 2. Топоминералогическая прогнозные карты Зирабулак-Зиаэтдинского района для золотого (а) и гидротермального (б) оруденения.

1 – номера ГОБов; 2 – удельная минерализованность; 3, 4 – перспективные ГОБы первой (3) и второй (4) очереди; 5 – ГОБы с месторождениями.

Fig. 2. Topomineralogical forecast maps of the Zirabulak-Ziaetdin region for gold (a) and hydrothermal (б) mineralization.

1 – numbers of geologically homogeneous blocks; 2 – specific mineralization; 3, 4 – promising geologically homogeneous blocks of the first (3) and second (4) orders; 5 – geologically homogeneous blocks with deposits.

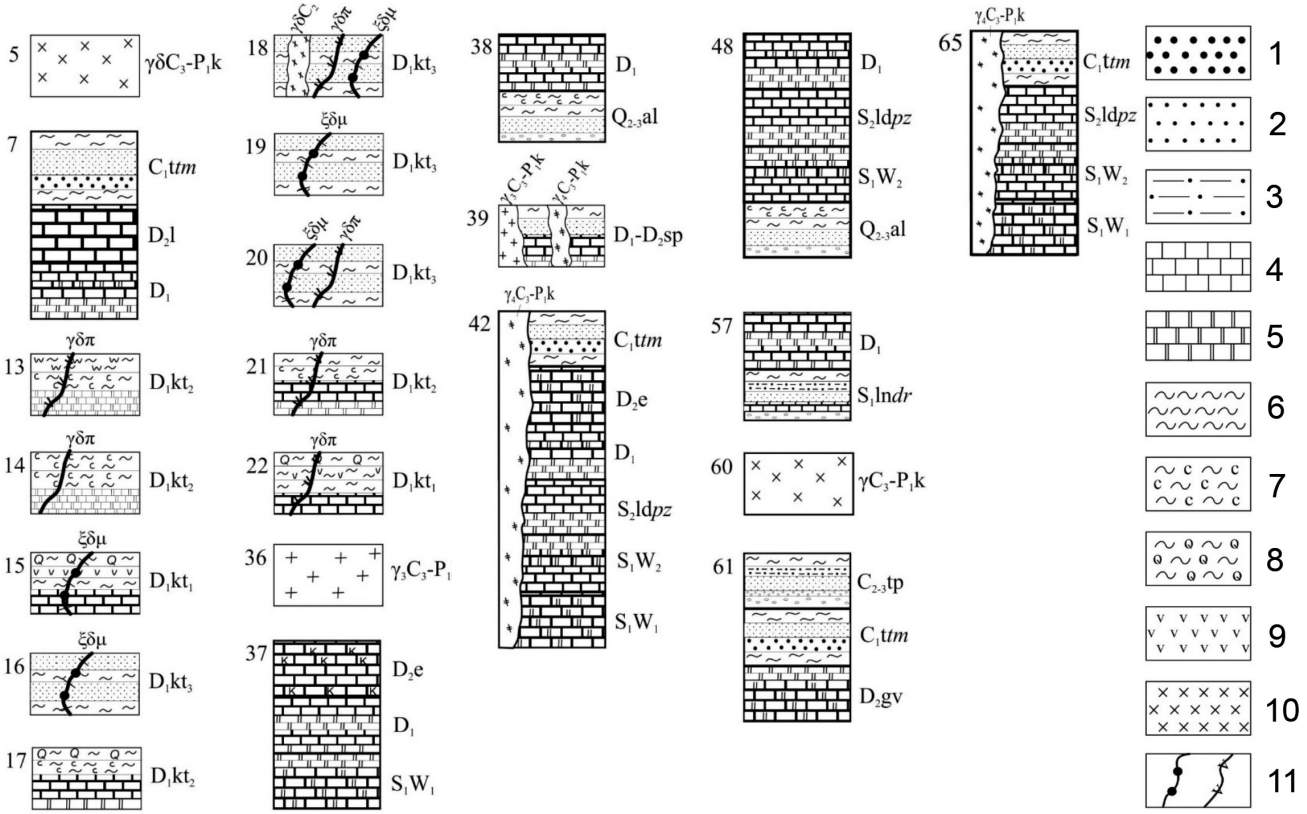


Рис. 3. Литолого-стратиграфические колонки геологически однородных блоков Зирабулак-Зиаэтдинского района.

1 – гравелиты; 2 – песчаники; 3 – алевролиты; 4 – известняки; 5 – доломиты; 6 – сланцы; 7 – серицитовые сланцы; 8 – кварцевые сланцы; 9 – основные эффузивы; 10 – граниты, гранодиориты; 11 – дайки.

Fig. 3. Lithological-stratigraphic columns of geological homogeneous blocks of the Zirabulak-Ziaetdin region.

1 – gravelite; 2 – sandstone; 3 – siltstone; 4 – limestone; 5 – dolomite; 6 – shale; 7 – sericite shale; 8 – quartz shale; 9 – mafic effusive rocks; 10 – granite, granodiorite; 11 – dikes.

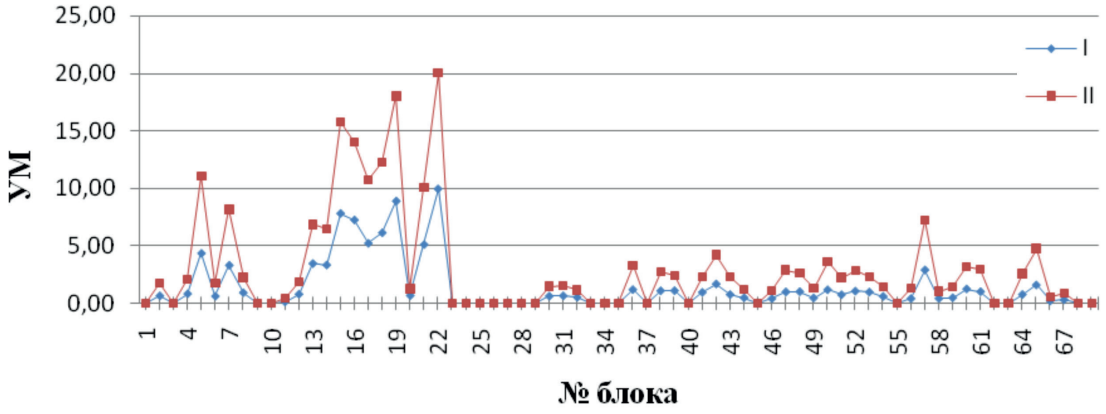


Рис. 4. Изменчивость значений удельной минерализованности (УМ) в геологически-однородных блоках Зирабулак-Зиаэтдинского района для золоторудных месторождений (I) и гидротермального оруденения в целом (II).

Fig. 4. Variability of specific mineralization (УМ) values in geologically homogeneous blocks of the Zirabulak-Ziaetdin region for gold deposits (I) and hydrothermal mineralization in general (II).

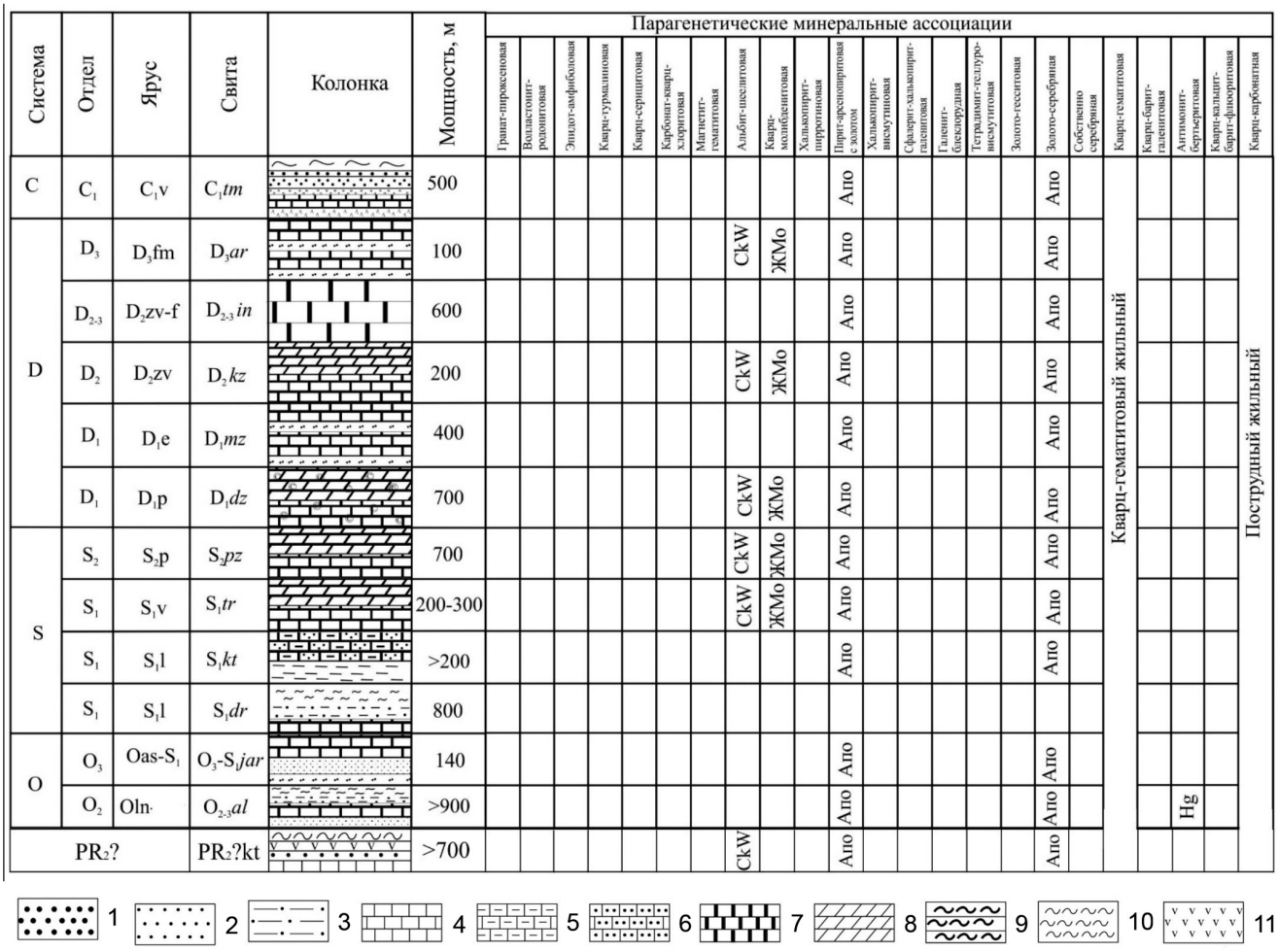


Рис. 5. Стратиграфо-минералогическая таблица Зирабулак-Зиаэтдинского района.

1 – гравелиты; 2 – песчаники; 3 – алевролиты; 4 – известняки; 5 – глинистые известняки; 6 – известняки с примесью терригенного материала; 7 – мраморы; 8 – доломиты; 9 – кремнистые породы; 10 – сланцы; 11 – основные эффузивы. Типы оруденения: CkW – скарнового-вольфрамовый; ЖМо – жильный кварц-молибденитовый; Апо – апокарбонатный золотой и золото-серебряный.

Fig. 5. Stratigraphic and mineralogical table of the Zirabulak-Ziaetdin region.

1– gravelite; 2 – sandstone; 3 – siltstone; 4 – limestone; 5 – clayey limestone; 6 – limestone with terrigenous material; 7 – marble; 8 – dolomite; 9 – siliceous rocks; 10 – shale; 11 – mafic effusive rocks. Mineralization types: CkW – skarn W; ЖМо – veined quartz-molybdenite; Апо – gold and gold-silver after carbonates.

золотого типов, на которых выделены уровни перспективности (УП) первого и второго порядка (очереди) (рис. 4). Уровни перспективности устанавливаются по значениям УМ в ГОБах, содержащих месторождения. ГОБы являются перспективными на тот или иной тип оруденения, если значения УМ выше уровня перспективности: так, для золотого оруденения выделены уровни перспективности первого порядка > 3 баллов и второго порядка – 1–3 балла, а для гидротермального оруденения уровни перспективности первого порядка > 10 баллов и второго порядка – 2–10 баллов (рис. 4).

5. Выделение перспективных ГОБов на основе графиков изменчивости УМ.

Для оценки ожидаемых рудно-формационных типов месторождений в конкретных ГОБах составлена стратиграфо-минералогическая таблица (СМТ) (рис. 5). Ожидаемые рудно-формационные типы месторождений в каждом ГОБе определяются по СМТ с учетом частной стратиграфической колонки и значений УМ.

Таким образом, топоминералогические исследования и на их основе количественное прогнозирование позволяют решать, как металлогенические, так и поисковые задачи. Методика топоминералогического прогнозирования имеет преимущество перед другими, так как использует прямые признаки оруденения – рудообразующие минералы.

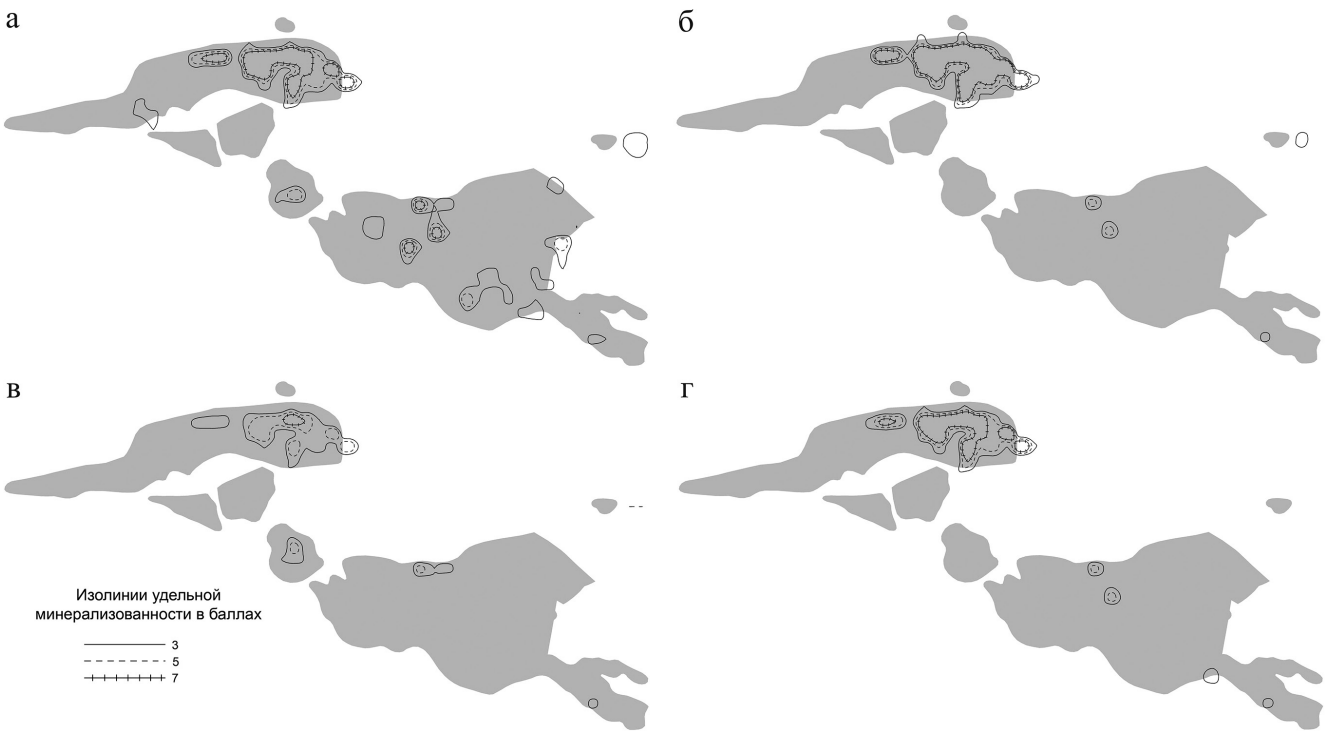


Рис. 6. Поминеральные карты Зирабулак-Зиаэтдинского района: а – арсенопирит; б – самородное золото; в – блеклая руда; г – самородное серебро.

Здесь и на рис. 7, изолинии удельной минерализованности: 1 – 3 балла; 2 – 5 баллов; 3 – 7 баллов.

Fig. 6. Mineral maps of the Zirabulak-Ziaetdin region: a – arsenopyrite; б – native gold; в – fahlore; г –native silver.

Here and in Fig. 7: isolines of specific mineralization: 1 – 3 scores; 2 – 5 scores; 3 – 7 scores.

РЕЗУЛЬТАТЫ ПРИМЕНЕНИЯ ТОПОМИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО ПРОГНОЗИРОВАНИЯ В ЗИРАБУЛАК-ЗИАЭТДИНСКОГО РАЙОНЕ

В основу топоминералогического прогнозирования оруденения в Зирабулак-Зиаэтдинском районе положены геологическая и тектоническая карты и данные о разведанных и детально изученных месторождениях (золоторудных Янги-Давон, Каракутан, Тилля-таг, скарново-вольфрамового Ингичка; ртутного Алты-Аул), гидротермальный генезис которых считается доказанным.

На основании изучения минералогической зональности известных месторождений в районе выделены следующие стадии с парагенетическими минеральными ассоциациями (ПМА): силикатно-карбонатная (карбонат-кварц-хлоритовая), ранняя оксидная (магнетит-гематитовая), вольфраматов (альбит-шеелитовая), раннесульфидная (кварц-молибденитовая, халькопирит-пирротиновая, пирит-арсенопиритовая, халькопирит-висмутовая), полиметаллическая (сфалерит-халькопирит-галенитовая, галенит-блекловорудная), золото-серебряная (тетрадимит-теллуровисмутовая, золото-гесситовая, золото-серебряная, серебряная), поздняя оксидная (кварц-гематитовая), сульфатная (кварц-барит-галенитовая), сурьмяная (антимонит-бертьеритовая), карбонатно-фторидная (кварц-кальцит-барит-флюоритовая) и силикатно-карбонатная (кварц-карбонатная). В качестве элементов картирования выделены основные рудообразующие минералы, имеющие в схеме гипогенного минералообразования строго определенное положение: магнетит, рутил, шеелит, арсенопирит, самородное золото, висмутин, сфалерит, блеклая руда, самородное серебро, антимонит. Сквозные минералы, такие как пирит, халькопирит, галенит и др. не использовались (табл. 1).

В соответствии с разработанной методикой выполнены следующие последовательные шаги:

1. Выделены ГОБы (рис. 2) и для них составлены литолого-стратиграфические колонки (рис. 3).

2. Проанализирована минералогическая зональность и последовательность минералообразования на эталонных (модельных) месторождениях района (золотых – месторождения Каракутан, Тилля-таг, Янги-Умид; вольфрама – Ингичка; ртути –рудо-

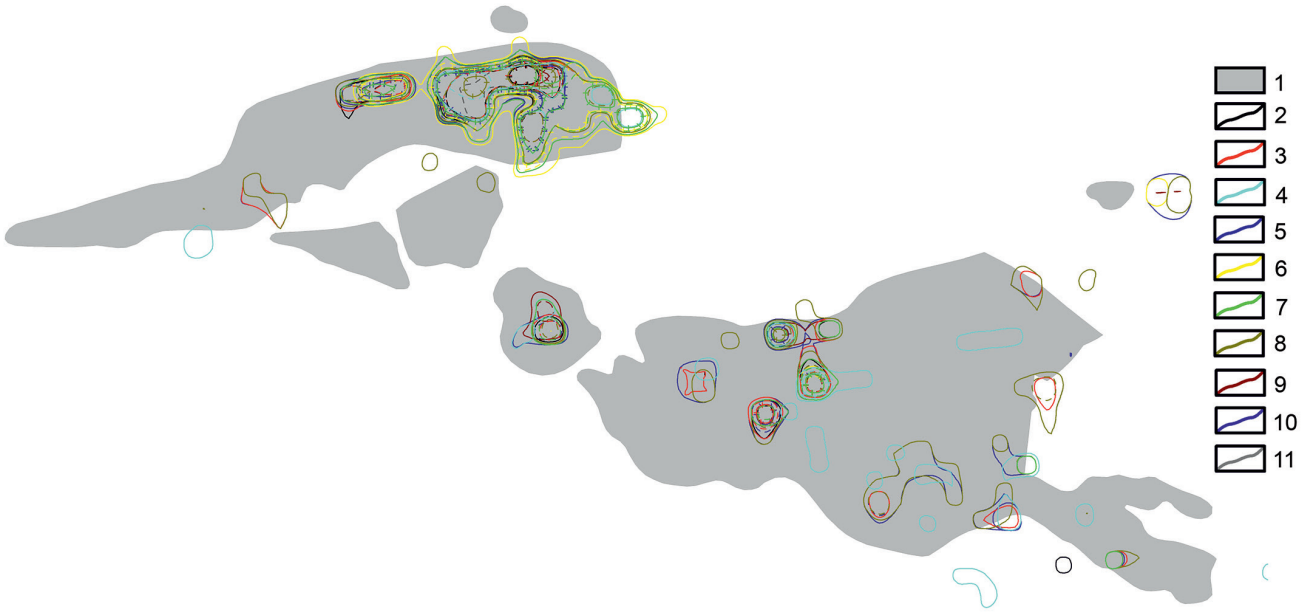


Рис. 7. Топоминералогическая карта Зирабулак-Зиаэтдинского района.

1 – выходы палеозоя; 2 – магнетит; 3 – рутил; 4 – шеелит; 5 – арсенопирит; 6 – самородное золото; 7 – висмутин; 8 – сфалерит; 9 – блеклая руда; 10 – самородное серебро; 11 – антимонит.

Fig. 7. Topomineralogical map of the Zirabulak-Ziaetdin region.

1 – Paleozoic outcrops; 2 – magnetite; 3 – rutile; 4 – scheelite; 5 – arsenopyrite; 6 – native gold; 7 – bismuthinite; 8 – sphalerite; 9 – fahlore; 10 – native silver; 11 – antimonite.

проявление Алты-Аул) (табл. 1). Установлено, что на месторождениях различных рудно-формационных типов могут быть развиты унифицированные минеральные ассоциации, занимающие определенное место в обобщенной схеме гипогенного минералообразования, одни из которых широко распространены, другие распространены менее, а третьи встречаются в виде редких находок либо отсутствуют в силу геологических особенностей объектов.

3. Рассчитаны УМ и УП для каждого ГОБа (табл. 2, рис. 4), результаты расчетов вынесены на схему разделения рассматриваемого района на ГОБы (рис. 2).

4. Составлена СМТ для района (рис. 5).

5. На основе рассчитанных УМ составлены поминеральные (рис. 6а–г) и топоминералогическая карты (рис. 7).

6. Выделены ГОБы, перспективные на золотое и гидротермальное оруденение.

Проведенные исследования позволили выделить перспективные блоки на золотое и, в целом, гидротермальное оруденение (рис. 7). Перспективными на золотое оруденение с уровнем перспективности УП-I (> 3) являются ГОБы №№ 5, 7, 13, 14, 15, 16, 18, 19 и 21 и с уровнем перспективности УП-II (1–3) – №№ 36, 38, 39, 48, 50, 57, 60 и 65. Перспективными блоками на гидротермальное оруденение являются ГОБы с уровнем перспективности УП-I (>10) ГОБы № 5, 15, 16, 18, 19 и 21 и с УП-II (2–10) – № 4, 7, 8, 13, 14, 36, 38, 39, 43, 47, 48, 50, 51, 53, 57, 60 и 65.

В районе широко проявлено телескопирование, когда на ранние ассоциации накладываются более поздние. Продуктивная пирит-арсенопиритовая с золотом ПМА является составной частью единой схемы гипогенного гидротермального минералообразования, поэтому наложение перспективных областей вполне понятно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате применения разработанной методики топоминералогического прогнозирования спрогнозировано гидротермальное оруденение в Зирабулак-Зиаэтдинском районе республики Узбекистан. Разработанная методика основывается на использовании прямых признаков оруденения и включает составление поминеральных и топоминералогической карт, учитывающих распределение основных рудообразующих минералов в районе.

Таблица 1. Схема гипогенного минералообразования рудных месторождений Зирабулак-Зиаэтдинского региона
Table 1. Scheme of hypogene mineral formation of ore deposits of the Zirabulak-Ziaetdi region

Этап	Стадия	ПМА	Типоморфные минералы	Объекты
Гидротермальный	Карбонатно-силикатная	Карбонат-кварцевая	Кварц, кальцит	1, 2, 3, 4
	Карбонатно-фторидная	Кварц-кальцит-барит-флюоритовая	Кальцит, кварц, барит, флюорит, целестин	1, 2, 3, 4
	Сурьмяная	Кварц-антимонитовая	Кварц, **антимонит**, сурьма, кальцит, **киноварь**	2, 4
	Сульфатная	Кварц-барит-галенитовая	Галенит, барит, целестин, халькопирит, кварц, кальцит	1, 4
	Поздняя окисная	Кварц-гематитовая	Кварц, гематит, кальцит, хлорит	1, 2, 4
	Золото-серебряная	Собственно серебряная	**Серебро самородное,** пираргирит**,** кераргирит, полибазит, аргентит, манганокальцит, халькопирит, блеклая руда	2, 4
		Золото-серебряная	**Золото**, борнит, халькозин**,** кюстелит халькопирит, кварц, кальцит, электрум	2
		Золото-гесситовая	**Золото,** гессит, калаверит, алтаит, сильванит, петцит	2
		Тетрадимит-теллуровисмутитовая	Тетрадимит, теллуровисмутит, халькопирит, жозеит, бурнонит, джемсонит	3
Гидротермальный	Полиметаллическая	Галенит-блеклорудная	Галенит, **блеклая руда, сфалерит**, кварц, кальцит	1, 2
		Сфалерит-халькопирит-галенитовая	**Сфалерит,** халькопирит, галенит, кальцит, хлорит	1, 2
	Ранне-сульфидная	Халькопирит-висмутовая	Халькопирит, висмутин, клапротит, виттихенит, борнит, самородный висмут, гладит, эмплектит, бенжаминит	3
		Пирит-арсенопиритовая с золотом	Кварц, пирит, арсенопирит, золото, кобальтин, энаргит, леллингит	1, 2, 3
		Халькопирит-пирротиновая	Пирротин, халькопирит, марказит	1, 2, 3
		Кварц-молибденитовая	Кварц, молибденит, пирит, шеелит, халькопирит	3
	Вольфраматов	Альбит-шеелитовая	Кварц, альбит, шеелит, серицит, кальцит	2, 3
	Ранняя окисная	Магнетит-гематитовая	Гематит, **магнетит**, пирит, эпидот, серпентин, **рутил**	1, 2, 3
	Силикатно-карбонатная	Карбонат-кварц-хлоритовая	Кварц, хлорит, гематит, пирит	1, 2, 3
Пневмато-гидротермальный	Водных силикатов	Кварц-серицитовая	Кварц, мусковит, серицит, касситерит, олово самородное	1, 2, 3
		Кварц-турмалиновая	Кварц, турмалин	1, 3
		Эпидот-амфиболовая	Эпидот, актинолит, тремолит, ортоклаз	1, 2
	Безводных силикатов	Волластонит-родонитовая	Бустамит, родонит, волластонит	3
		Гранат-пироксеновая	Пироксен, гранат	3

Примечание. Месторождения, участки: 1 – Янги-Давон; 2 – Каракутан; 3 – Тилля-Таг; 4 – Ингичка. Жирным выделены несквозные минералы, используемые в качестве элементов картирования.

Note. Deposits, areas: 1 – Yangi-Davon; 2, Karakutan; 3 – Tillya-Tag; 4 – Ingichka. Non-through minerals using as mapping elements are typed in bold.

Таблица 2. Значения удельной минерализованности (УМ) в геологически однородных блоках (ГОБ) Зирабулак-Зиаэтдинского региона

Table 2. Values of specific mineralization in geologically homogeneous blocks of the Zirabulak-Ziaetdin region

№ ГОБа	УМ для золотого оруденения
22	**9.95**
19	8.89
15	7.82
16	7.25
18	6.13
17	**5.21**
21	5.10
5	4.34
13	3.45
14	3.33
7	3.30
57	2.89
42	**1.68**
65	1.59
60	1.24
36	1.18
50	1.17
39	1.09
38	1.08
52	**1.05**
61	**1.00**
48	1.00
47	0.98
53	0.97
41	**0.95**
8	0.91
4	0.82
12	**0.78**
64	**0.76**
43	0.75
51	0.73
20	0.67
2	0.64
31	0.64
30	0.61
6	0.60
54	0.60
32	0.51
44	**0.48**

№ ГОБа	УМ для гидротермального оруденения
22	**20.03**
19	18.02
15	15.79
16	14.04
18	12.27
5	11.07
17	**10.69**
21	10.10
7	8.16
57	7.23
13	6.84
14	6.46
65	4.76
42	**4.19**
50	3.58
36	3.25
60	3.15
61	**2.94**
47	2.90
52	**2.83**
38	2.70
48	2.61
64	**2.57**
39	2.41
41	**2.31**
53	2.30
43	2.25
8	2.24
51	2.24
4	2.04
12	**1.86**
2	1.72
6	1.71
31	1.54
30	1.47
59	1.45
54	1.39
56	1.33
49	1.30
20	1.25
44	**1.19**

Примечание. Жирным шрифтом выделены ГОБы с месторождениями.
Note. Geologically homogeneous blocks with deposits are typed in bold.

Принцип количественного прогнозирования реализован путем расчета удельной минерализованности в пределах геологически однородных блоков.

Методика включает в себя выделение в качестве объектов изучения и прогнозирования геологически однородных блоков (ГОБ) и составление для них формационных колонок, отражающих стратифицированные и интрузивные породы; стратиграфо-минералогических таблиц, учитывающих геологические особенности, стадийность гипогенного минералообразования и продуктивные минеральные ассоциации, характерные для изучаемого района; количественную оценку экстенсивности проявления рудообразующих минералов в ГОБах с применением оригинальной методики и сравнительное сопоставление их с эталонными блоками, включающими известные месторождения. В результате сопоставления на основе числовых значений УМ и УП выделяются перспективные блоки на гидротермальное оруденение и ожидаемые в них рудноформационные типы месторождений.

Методика топоминералогического прогнозирования имеет преимущество перед другими, так как использует прямые признаки оруденения – рудообразующие минералы.

ЛИТЕРАТУРА

Абдукаюмов А.А., Цой В.Д. и др. (1997ф) Составление прогнозно-металлогенической карты Чаткало-Кураминского района на ведущие полезные ископаемые на базе карты рудно-магматических систем масштаба 1 : 100000. Ташкент, ИМР, 213 с.

Бадалов С.Т. (1975) Минералы Узбекистана. Ташкент, Фан УзССР, 350 с.

Бродин Б.В. (1976) Основы крупномасштабных районально-минералогических исследований при анализе гидротермальной минерализации. *Записки ВМО*, 105(5), 588–597.

Вертушков Г.Н. (1972) Минералогическое картирование. *Минералогия и петрография Урала. Труды Свердловского горного института*. Свердловск, 86, 2–12.

Дунин-Барковская Э.А. (1984) Региональные минералогические критерии золотоносности оруденения орогенных областей (на примере Западного Тянь-Шаня). *Записки Узбекского отделения ВМО*, 37, 33–43.

Евзикова Н.З. (1972) Практический аспект кристалломорфологии касситерита. *Записки ВМО*, 101(2), 237–249.

Иванов О.П. (1991) Топоминералогический анализ рудных месторождений. Л., Наука, 209 с.

Королев В.А. и др. (1976ф) Задачи и принципы детального количественного прогнозирования эндогенных руд. Ташкент, САИГИМС, 150 с.

Литошко Д.Н. (1988) Топоминералогия медно-молибденовой рудной формации полярного Урала. Л., Наука, 212 с.

Петровская Н.В. (1955) Значение продуктивных минеральных ассоциаций для поисков и разведки золоторудных месторождений. *Разведка и охрана недр*, (2), 17–24.

Петровская Н.В. (1956) О некоторых случаях пространственного совмещения разнотипных эндогенных минеральных образований. *Записки ВМО*, 85(3), 321–332.

Пирназаров М.М., Марипова С.Т., Хошжанова К.К., Аширов М.Б. (2020) Геологические формации и рудоносность Зирабулак-Зиаэтдинского горнорудного района. *Горный вестник Узбекистана*, 80, 24–33.

Проценко В.Ф., Ибрагимов Г., Петров С.Ю. (1989ф) Карта сульфидности горизонта +300 Центрального участка месторождения Амантайтау. Ташкент, САИГИМС (ИМР), 37 с.

Фекличев В.Г. (1978) О минералогическом картировании и других пространственно-минералогических исследованиях / Новые методы изучения условий формирования и закономерностей распределения горных пород, минералов и руд. Элиста, 193–217.

Ферсман А.Е. (1958) Избранные труды. Т. I. Москва, АН СССР, 862 с.

Хамрабаев И.Х., Исмаилов М.И., Кучукова М.С., Плаксина А.Б., Бабаджанов А.А. (1971) Минералогические индикаторы и опыт оценки глубинных перспектив скарново-редкометалльных руд (на примере месторождений Западного Узбекистана). *Третье совещание по минералогии, геохимии и комплексному использованию вольфрамовых месторождений СССР*. Л., ЛГУ, 173–175.

Цой В.Д. (1980ф) Структурно-минералогические признаки поисков скрытого полиметаллического оруденения в Алтынтопканском рудном районе (Кичик-Чалатинская площадь) Ташкент, САИГИМС, 155 с.

Цой В.Д. (2001) О распределении рудообразующих минералов Чаткало-Кураминского района и возможностях топоминералогического прогнозирования. *Материалы конференции «Узбекистон Мустакиллиги - унинг фани ва технологияларини ривожлантириш кафолати» мавзуидаги бешинчи республика илмий конференцияси*. Ташкент, ГКНТ, 150–155.

Цой В.Д. (2004) Топоминералогия и количественное прогнозирование золото-серебряного и свинцово-цинкового оруденения в Чаткало-Кураминском регионе. Автореферат докторской диссертации. Ташкент, ГУ ИМР, 49 с.

Цой В.Д., Дворянкина Л.И., Мирякубова М.Г., Романенко Д.Я. (1989ф) Разработка и внедрение минералого-геохимических поисково-оценочных признаков скрытого золотого оруденения и сопутствующей ему минерализации в Восточном Карамазаре. Ташкент, САИГИМС, 339 с.

Цой В.Д., Исаев А.П. (1999) Принципы детального количественного прогнозирования и их использование в топоминералогических исследованиях. *Материалы*

конференции «*Маъданли конларни муайян башоратлаш усулларининг холати ва такомиллаштириш муаммолари. Илмий конференция, маърузаларининг тезислари*». Ташкент, ИМР, 41–43.

Цой В.Д., Исаев А.П. и др. (1978ф) Структурно-тектонические признаки для поисков скрытого полиметаллического оруденения на глубоких горизонтах Алтынтопканского рудного поля. Ташкент, САИГИМС, 321 с.

Цой В.Д., Королева И.В., Исаев А.П. (2000) Минералого-генетические особенности процесса рудообразования на золоторудных месторождениях Центральных Кызылкумов. *Материалы второго Всероссийского петрографического совещания.* Сывктывкар, т. III, 241–243.

Чесноков Б.В. (1981) Минералогическое картирование рудного района с гидротермальной минерализацией. *Автореф. дис. д-ра геол.-мин. наук*. Л., 1981, 27 с.

Швецов А.Д. Кузнецов Ж.Н., Исаев А.П., Клемперт С.Я. (1975ф) Отчет «Условия размещения золотого оруденения в Каульдинском рудном поле и его прогнозная оценка». Ташкент, 261 с.

Юшкин Н.П. Топоминералогия. М., Недра, 1982, 288 с.

Ivanyuk G.Y., Konopleva N.G., Yakovenchuk V.N., Pakhomovsky Y.A., Panikorovskii T.L., Bazai A.A., Mikhailova J.A., Kalashnikov A.O., Goryainov P.M., Bocharov V.N. (2018) Three-D mineralogical mapping of the Kovdor phoscorite-carbonatite complex, NW Russia: III. Pyrochlore supergroup minerals. *Minerals*, 8 (7), 277. https://doi.org/10.3390/min8070292

Ivanyuk G.Y., Pakhomovsky Y.A., Panikorovskii T.L., Mikhailova J.A., Bazai A.V., Yakovenchuk V.N., Konopleva N.G., Kalashnikov A.O., Goryainov P.M. (2018a) Three-D mineralogical mapping of the Kovdor phoscorite-carbonatite complex, NW Russia: II. Sulfides. *Minerals*, 8 (7), 292. https://doi.org/10.3390/min8070292

Mikhailova J.A., Ivanyuk G.Y., Pakhomovsky Y.A., Bazai A.V., Panikorovskii T.L., Yakovenchuk V.N., Konopleva N.G., Kalashnikov A.O., Goryainov P.M. (2018b) Three-D mineralogical mapping of the Kovdor phoscorite-carbonatite complex, NW Russia: I. Forsterite // *Minerals*, 8 (7), 260. https://doi.org/10.3390/min8060260

REFERENCES

Abdukayumov A.A., Tsoi V.D. et al. (1997) Unpublished report on the compilation of the forecast-metallogenic map of the Chatkal-Kurama region for leading mineral deposits based on the map of ore-magmatic systems on a scale of 1 : 100000. Tashkent, IMR, 213 p. (in Russian)

Badalov S.T. (1975) Minerals of Uzbekistan. Tashkent, Fan UzSSR, 350 p. (in Russian)

Brodin B.V. (1976) Fundamentals of large-scale regional mineralogical studies for the analysis of hydrothermal mineralization. *Zapiski VMO (Proceedings of the Russian Mineralogical Society)*, 105(5), 588–597 (in Russian)

Chesnokov B.V. (1981) Mineralogical mapping of an ore region with hydrothermal mineralization. Abstract of the Dissertation of Doctor of Geol.-Min. Sci. Leningrad, 1981, 27 p. (in Russian)

Dunin-Barkovskaya E.A. (1984) Regional mineralogical criteria for gold-bearing mineralization in orogenic regions on example of West Tian Shan. *Zapiski Uzbekskogo otdeleniya VMO (Proceedings of the Uzbek Branch of the Russian Mineralogical Society)*, 37, 33–43. (in Russian)

Evzikova N.Z. (1972) Practical aspect of cassiterite crystallomorphology. *Zapiski VMO (Proceedings of the Russian Mineralogical Society)*, 101(2), 237–249. (in Russian)

Feklichev V.G. (1978) On mineralogical mapping and other spatial-mineralogical studies. In: *Novye metody izucheniya usloviy formirovaniya i zakonomernostey raspredeleniya gornykh porod, mineralov i rud (New Methods of Study of Formation Conditions and Localization of Rocks, Minerals and Ores)*. Elista, 193–217. (in Russian)

Fersman A.E. (1958) Selected works. Vol. I. Moscow, AN SSSR, 862 p. (in Russian)

Ivanov O.P. (1991) Topomineralogical analysis of ore deposits. Leningrad, Nauka, 209 p. (in Russian)

Ivanyuk G.Y., Konopleva N.G., Yakovenchuk V.N., Pakhomovsky Y.A., Panikorovskii T.L., Bazai A.A., Mikhailova J.A., Kalashnikov A.O., Goryainov P.M., Bocharov V.N. (2018a) Three-D mineralogical mapping of the Kovdor phoscorite-carbonatite complex, NW Russia: III. Pyrochlore supergroup minerals. *Minerals*, 8(7), 277. https://doi.org/10.3390/min8070292

Ivanyuk G.Y., Pakhomovsky Y.A., Panikorovskii T.L., Mikhailova J.A., Bazai A.V., Yakovenchuk V.N., Konopleva N.G., Kalashnikov A.O., Goryainov P.M. (2018b) Three-D mineralogical mapping of the Kovdor phoscorite-carbonatite complex, NW Russia: II. Sulfides. *Minerals*, 8 (7), 292. https://doi.org/10.3390/min8070292

Khamrabaev I.Kh., Ismailov M.I., Kuchukova M.S., Plaksina A.B., Babadzhanov A.A. (1971) Mineralogical indicators and experience in assessing the deep prospects of skarn-rare metal ores on example of West Uzbekistan deposits. *Tret'e soveshchanie po mineralogii, geokhimii i komplesnomu ispolzovaniyu volframovykh mestorozhdeniy SSSR (Third Meeting on Mineralogy, Geochemistry and Comprehensive Use of the USSR W Deposits)*. Leningrad, LGU, 173–175. (in Russian)

Korolev V.A. et al. (1976) Unpublished report on the tasks and principles of detailed quantitative forecasting of endogenous ores. Tashkent, SAIGIMS, 150 p. (in Russian)

Litoshko D.N. (1988) Topomineralogy of Cu-Mo ore mineralization of the Polar Urals. Leningrad, Nauka, 212 p. (in Russian)

Mikhailova J.A., Ivanyuk G.Y., Pakhomovsky Y.A., Bazai A.V., Panikorovskii T.L., Yakovenchuk V.N., Konopleva N.G., Kalashnikov A.O., Goryainov P.M. (2018) Three-D mineralogical mapping of the Kovdor phoscorite-carbonatite complex, NW Russia: I. Forsterite // *Minerals*, 8(7), 260. https://doi.org/10.3390/min8060260

Pirnazarov M.M., Maripova S.T., Khoshzhanova K.K., Ashirov M.B. (2020) Geological complexes and ore potential of the Zirabulak-Ziaetdi mining region. *Gorny vestnik Uzbekistana (Mining Bulletin of Uzbekistan)*, 80, 24–33 (in Russian)

Petrovskaya N.V. (1955) Significance of productive mineral assemblages for searching and exploration of gold deposits. Razvedka i okhrana nedr (*Exploration and Protection of Mineral Resources)*, (2), 17–24. (in Russian)

Petrovskaya N.V. (1956) About some cases of spatial combination of different types of endogenic mineral deposits. Zapiski VMO (*Proceedings of the All-Union Mineralogical Society*), 85(3), 321–332. (in Russian)

Protsenko V.F., Ibragimov G., Petrov S.Yu. (1989) Unpublished report on the compilation of map of a sulfide content at horizon +300 of the Tsentralny area of the Amantaytau deposit. Tashkent, SAIGIMS (IMR), 37 p. (in Russian)

Tsoi V.D. (1980) Unpublished report on structural and mineralogical searching signatures of hidden polymetallic mineralization in the Altyntopkan ore region (Kichik-Chalata area). Tashkent, SAIGIMS, 155 p. (in Russian)

Tsoi V.D. (2001) About the distribution of ore-forming minerals in the Chatkal-Kurama region and the possibile topomineralogical forecasting. *Proceedings of the Conference "Uzbekiston Mustakilligi – uning fani va tekhnologiyalarini rivozhlantirish kafolati" mavzuidagi beshinchi respublika ilmiy konferenciyasi"*, Tashkent, GKNT, 150–155. (in Russian)

Tsoi V.D., Dvoryankina L.I., Miryakubova M.G., Romanenko D.Ya. (1989f) Unpublished report on the development and implementation of mineralogical-geochemical searching and evaluation indicators of hidden gold mineralization and associated mineralization in Eastern Karamazar. Tashkent, SAIGIMS, 339 p. (in Russian)

Tsoi V.D., Isaev A.P. (1999) Principles of detailed quantitative forecasting and their use in topological mineralogical studies. *Proceedings of the Conference "Ma'danli konlarni muayan bashoratlash usullarining holati va takomilashtirish muammolari. Ilmiy conference, maruzalarining tesislari"*. Tashkent, IMR, 41–43. (in Russian)

Tsoi V.D., Isaev A.P. et al. (1978) Unpublished report on structural and tectonic features for searching the hidden polymetallic mineralization at deep horizons of the Altyntopkan ore field. Tashkent, SAIGIMS, 321 p. (in Russian)

Tsoi V.D., Koroleva I.V., Isaev A.P. (2000) Mineralogical and genetic peculiarities of the ore formation process at gold deposits of the Central Kyzylkum. *Materialy vtorogo Vserossiyskogo petrograficheskogo soveshchaniya (Proceedings of the Second All-Russian Petrographic Conference)*. Syktyvkar, vol. III, 241–243 (in Russian)

Tsoi V.D. (2004) Topomineralogy and quantitative forecast of Au–Ag and Pb–Zn mineralization in the Chatkal-Kurama region. Abstract of Doctoral Dissertation. Tashkent, GU IMR, 49 p. (in Russian)

Shvetsov A.D., Isaev A.P. et al. (1975) Unpublished report on location conditions of gold mineralization in the Kauldy ore field and its prognostic assessment. Tashkent, SAIGIMS, vol. 1, 261 p. (in Russian)

Vertushkov G.N. (1972) Mineralogical mapping. *Mineralogiya i petrografiya Urala. Trudy Sverdlovskogo gornogo instituta (Mineralogy and Petrography of the Urals. Transactions of the Sverdlovsk Mining Institute)*. Sverdlovsk, 86, 2–12. (in Russian)

Yushkin N.P. Topominerology. Moscow, Nedra, 1982, 288 p. (in Russian)

Информация об авторах

Цой Владимир Деньевич – доктор геолого-минералогических наук, профессор, главный научный сотрудник, ГУ «Институт минеральных ресурсов», г. Ташкент, Узбекистан; vtsoi@inbox.ru.

Булин Сергей Евгеньевич – младший научный сотрудник, ГУ «Институт минеральных ресурсов», г. Ташкент, Узбекистан; bulin.sergey.evgenevich@gmail.com.

Расулова Алина Владимировна – младший научный сотрудник, ГУ «Институт минеральных ресурсов», г. Ташкент, Узбекистан; alinarasulova1986@gmail.com.

Information about the authors

Vladimir D. Tsoi – Doctor Sci. (Geol.-Mineral.), Professor, Key Researcher, State Enterprise Institute of Mineral Resources, Tashkent, Uzbekistan; vtsoi@inbox.ru.

Sergei E. Bulin – Junior Researcher, State Enterprise Institute of Mineral Resources, Tashkent, Uzbekistan; bulin.sergey.evgenevich@gmail.com.

Alina V. Rasulova – Junior Researcher, State Enterprise Institute of Mineral Resources, Tashkent, Uzbekistan; alinarasulova1986@gmail.com

МИНЕРАЛОГИЯ
Том 12 № 2 2026

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



Журнал зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи информационных технологий и массовых коммуникаций
ПИ № ФС77-78696 от 30 июля 2020 г.

Технический редактор:
И.Ю. Мелекесцева
Оригинал-макет:
О.Л. Бусловская
Корректор:
И.А. Спирина

Подписано в печать 26.06.2026 Дата выхода в свет: 26.06.2026
Формат 60 × 80⅛. Печать офсетная. Усл. печ. л. 11.1. Уч.-изд. л. 11.6. 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
2026. Vol. 12. No. 2

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 26.06.2026
Format 60 × 80⅛. 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