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

МИНЕРАЛОГИЯ MINERALOGY

Том 9 № 1



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

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

МИНЕРАЛОГИЯ

Том 9 № 1 2023 г. Март

Основан 2014 г. Выходит 4 раза в год

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

MINERALOGY

Volume 9 No 1 2023 March

Founded 2014 Issued 4 times a year

МИНЕРАЛОГИЯ, 2023. Том 9. № 1

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

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

Тематика журнала охватывает широкий спектр направлений минералогии, включая глобальную и региональную минералогию и минерагению, минералогию полезных ископаемых, технологическую минералогию, онтогению минералов и топоминералогию, эко- и биоминералогию, археологическую минералогию.

Главный редактор: В.В. Масленников, член-корр. РАН, ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН Зам. главного редактора: Е.В. Белогуб, ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН; В.А. Попов, ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН

Редакционная коллегия:

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

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

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

© ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН © Авторы статей

MINERALOGY 2023. VOL. 9. NO. 1

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

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

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

Editor-in-Chief:

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

Editors:

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

Editorial Board:

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

Contacts: territory of the Ilmeny State Reserve, Miass, Chelyabinsk district, 456137 Russia, SU FRC MiG UB RAS Tel.: +7(3513)29-80-98

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

СОДЕРЖАНИЕ

9(1), 2023

МИНЕРАЛЫ И МИНЕРАЛЬНЫЕ АССОЦИАЦИИ

ТЕЛЛУРОВАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ ЗОЛОТО-КВАРЦЕВОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ПРИОЗЕРНОЕ (СЕВЕРНЫЙ УРАЛ) А.В. Касаткин, М.В. Цыганко, Ф. Нестола	5
ПАРАГЕНЕЗИСЫ МИНЕРАЛОВ В СКАРНАХ ШИШИМСКОЙ КОПИ НА ЮЖНОМ УРАЛЕ В.А. Попов, М.А. Рассомахин	23
РУДЫ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ	
ИЗМЕНЕНИЯ СУЛЬФИДНЫХ РУД САМОЛАЗОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ, АЛДАНСКИЙ ЩИТ, В ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОМ ШТАБЕЛЕ БИОВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ Е.В. Белогуб, К.А. Новоселов, И.Б. Фадина, М.А. Рассомахин	45
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ	
УСЛОВИЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПЛАГИОКЛАЗОВ В ЭФФУЗИВНЫХ КОМПЛЕКСАХ ОСТРОВА СУЛАВЕСИ, ТИХИЙ ОКЕАН А.В. Котляров, Н.В. Дмитриева, В.А. Симонов, И.Ю. Сафонова,	
Н.С. Карманов, И.Р. Низаметдинов	60

CONTENTS

MINERALS AND MINERAL ASSEMBLAGES

TELLURIUM MINERALIZATION OF THE PRIOZERNOE GOLD-QUARTZ DEPOSIT (NORTHERN URALS, RUSSIA) <i>A.V. Kasatkin, M.V. Tsyganko, F. Nestola</i> 5
MINERAL ASSEMBLAGES OF THE SHISHIM MINE IN THE SOUTHERN URALS V.A. Popov, M.A. Rassomakhin
ORES OF MINERAL DEPOSITS
ALTERATION OF SULFIDE ORE OF THE SAMOLAZOVSKOE DEPOSIT, ALDAN SHIELD, IN AN EXPERIMENTAL BIOLEACHING HEAP <i>E.V. Belogub, K.A. Novoselov, I.B. Fadina, M.A. Rassomakhin</i> 45

PHYSICO-CHEMICAL CONDITIONS OF MINERAL FORMATION

CRYSTALLIZATION CONDITIONS OF PLAGIOCLASE IN VOLCANIC COMPLEXES OF SULAWESI ISLAND, PACIFIC OCEAN *A.V. Kotlyarov, N.V. Dmitrieva, V.A. Simonov, I.Yu. Safonova, N.S. Karmanov, I.R. Nizametdinov......* 60 МИНЕРАЛЫ И МИНЕРАЛЬНЫЕ ACCOЦИАЦИИ/ MINERALS AND MINERAL ASSEMBLAGES

УДК 549.31, 549.747, 553.41 (470.54)

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

ТЕЛЛУРОВАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ ЗОЛОТО-КВАРЦЕВОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ПРИОЗЁРНОЕ (СЕВЕРНЫЙ УРАЛ)

А.В. Касаткин¹, М.В. Цыганко², Ф. Нестола³

¹ Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН, Ленинский пр. 18/2, г. Москва, 119071 Россия; anatoly.kasatkin@gmail.com ² Минералогический музей «Штуфной кабинет», ул. Ватутина 17а, Североуральск, Свердловская обл., 624480 Россия ³ Департамент наук о Земле, Университет Падуи, Виа Градениго 6, Падуя, 35131 Италия Статья поступила в редакцию 05.03.2023 г., принята к печати 14.03.2023 г.

TELLURIUM MINERALIZATION OF THE PRIOZERNOE GOLD-QUARTZ DEPOSIT (NORTHERN URALS, RUSSIA)

A.V. Kasatkin¹, M.V. Tsyganko², F. Nestola³

 ¹ Fersman Mineralogical Museum RAS, Leninskiy pr. 18/2, Moscow, 119071 Russia; anatoly.kasatkin@gmail.com
 ² Mineralogical Museum «Shtufnoi Kabinet», ul. Vatutina 17a, Severouralsk, Sverdlovsk oblast, 624480 Russia
 ³ Department of Geosciences, University of Padova, Via Gradenigo 6, Padova, 35131 Italy Received 05.03.2023, accepted 14.03.2023

Аннотация. В кварцевых жилах Приозёрного месторождения (Свердловская обл., Северный Урал) с помощью оптических методов, электронно-зондового микроанализа, рентгенографии и КРспектроскопии изучена гипогенная и гипергенная теллуровая минерализация. Теллуриды представлены алтаитом, гесситом, мелонитом, петцитом и сильванитом, которые по отдельности и в сростках друг с другом образуют мелкие включения в кварце. Среди гипергенных минералов установлены теллуроперит, нортстарит, аданит, буркхардтит, куранахит и шиффелинит. Они развиваются по галениту, гесситу и церусситу, а также образуют мономинеральные зерна и прожилки в кварце. Находки нортстарита, аданита и шиффелинита являются первыми, а теллуроперита и буркхардтита – вторыми на территории Российской Федерации. Куранахит найден впервые на Северном Урале. В статье также приведен обзор находок гипергенных минералов теллура в России.

Ключевые слова: месторождение Приозёрное, Северный Урал, теллуровая минерализация, теллуриды, теллуриты, теллураты, нортстарит, аданит, шиффелинит, буркхардтит, первые находки минералов в России, гипергенные минералы.

Abstract. Primary and supergene Te minerals are identified in quartz veins of the Priozernoe deposit (Sverdlovsk oblast, Northern Urals, Russia) and studied by optical methods, electron microprobe analysis, X-ray diffraction and Raman spectroscopy. Tellurides include altaite, hessite, melonite, petzite, and sylvanite. Their individual grains and intergrowths occur as small inclusions in quartz. Supergene minerals include telluroperite, northstarite, adanite, burckhardtite, kuranakhite, and schieffelinite. They replace galena, hessite and cerussite or form monomineral grains and veinlets in quartz. Northstarite, adanite, and schieffelinite are found for the first time in Russian Federation, while the findings of telluroperite and burckhardtite are second. Kuranakhite is found for the first time in the Northern Urals. The findings of supergene Te minerals in Russia are reviewed.

Keywords: Priozernoe deposit, Northern Urals, tellurium mineralization, tellurides, tellurates, northstarite, adanite, schieffelinite, burckhardtite, first finds of minerals in Russia, supergene minerals.

Введение и краткая характеристика объекта

Приозёрное золото-кварцевое месторождение (59°58'06" с.ш., 60°23'14" в.д.) находится на Северном Урале в 25 км к северу от г. Краснотурьинск Свердловской области. Оно было открыто в 1894 г., разведывалось с 1894 по 1897 гг. и отрабатывалось открытым и подземным способами на кварцевые флюсы медеплавильного производства с попутной добычей золота. В дореволюционное время на месторождении был заложен карьер (разрез) глубиной до 8 м и пробито несколько шахт глубиной до 36 м (Трифонов, 1948). Карьер вытянут с юго-запада на северо-восток и имеет длину около 200 м.

Месторождение расположено в пределах Устейского массива альпинотипных гипербазитов. Рудоносная зона состоит из нескольких кварцевых жил, приуроченных к контакту небольшого тела диоритов и диоритовых порфиритов с апогарцбургитовыми серпентинитами (рис. 1). Длина жил меридионального простирания с крутым восточным падением составляет от 100 до 200 м. По падению жилы имеют варьирующую мощность – от 0.1 до 6 м с резкими раздувами и пережимами. По данным разведочных шурфов протяженность рудной зоны – до 500 м (Трифонов, 1948; Мурзин, 1997).

В настоящее время карьер месторождения затоплен грунтовыми водами в летние месяцы и затянут коркой льда в зимние (рис. 2). Лишь в очень засушливые годы обнажается дно карьера с кварцевыми жилами. Сохранились многочисленные разведочные выработки конца XIX – начала XX вв.: канавы, глубокие шурфы с деревянным креплением, а также множество неглубоких шурфов. В северо-западном борту карьера складировано несколько штабелей чистого кварца и кварца с вкрапленностью рудных минералов. В самом карьере рудная минерализация визуально не прослеживается.

Несмотря на более чем вековую историю, Приозёрное месторождение изучено очень слабо. Краткие сведения о его геологии и минералогии содержатся, по сути, всего в двух работах (Трифонов, 1948; Мурзин, 1997). Согласно В.П. Трифонову (1948), рудная минерализация в кварцевых жилах представлена вкрапленностью пирита, галенита, аргентита (скорее всего, речь идет о параморфозах акантита по аргентиту – *прим. авт.*) и, редко, халькопирита, а из гипергенных образований отмечены азурит и лимонит. Также в этой работе отмечалось крайне невыдержанное содержание Au в кварце, развитом преимущественно у зальбандов жил. В.В. Мурзин (1997) описал золото, пирит, галенит и халькопирит, а также оптически и электроннозондовым методом установил на месторождении редкие сульфиды Ag, Fe, Cd, Ni и Zn (аргентопентландит, гринокит, пирротин, полидимит, сфалерит, ульманнит), теллуриды и сульфотеллуриды (алтаит, гессит, тетрадимит, штютцит).

В 2017 г. в материале, собранном М.В. Цыганко, нами впервые на месторождении были диагностированы такие гипергенные минералы, как биверит-(Cu), малахит, осаризаваит, пироморфит, фосфогедифан, форнасит, церуссит. Они обычно образуют тонкие корки и примазки на кварце площадью до 5 × 5 мм². Тогда же впервые для России здесь был найден редкий Мп-Fe-хлорит – гониерит (Касаткин, 2021).

В декабре 2022 г. М.В. Цыганко отобрал образцы кварца с видимой вкрапленностью галенита и пирита. Размер гнезд сульфидов обычно не превышает 1-2 см. В них нами установлена разнообразная теллуровая минерализация, представленная гипогенными и гипергенными минералами. К числу первых относятся теллуриды – алтаит, гессит, мелонит, петцит и сильванит, к числу вторых - теллуриты (нортстарит, аданит), теллураты (буркхардтит, куранахит, шиффелинит) и Те-содержащий оксихлорид (теллуроперит). Кроме них в изученных образцах найдены и другие рудные минералы. Золото образует мелкие, длиной первые десятки микрометров прожилки в гессите. Акантит, гринокит и ковеллин развиваются по галениту в виде зерен размером 0.005-0.03 мм. Малахит слагает тонкие зеленые примазки на кварце площадью до нескольких мм². Церуссит и англезит образуют ни-

For citation: Kasatkin A.V., Tsyganko M.V., Nestola F. Tellurium mineralization of the Priozernoe goldquartz deposit (Northern Urals, Russia). Mineralogy, **9**(1), 5–22. DOI: 10.35597/2313-545X-2023-9-1-1.

Для цитирования: Касаткин А.В., Цыганко М.В., Нестола Ф. Теллуровая минерализация золото-кварцевого месторождения Приозерное (Северный Урал). Минералогия, **9**(1), 5–22. DOI: 10.35597/2313-545X-2023-9-1-1.

Рис. 1. Геологическая схема золото-кварцевого месторождения Приозёрное, по (Мурзин, 1997) с изменениями.

1 – серпентиниты; 2 – андезитовые порфириты; 3 – диориты и диоритовые порфириты; 4 – зоны березитизации и лиственитизации; 5 – кварцевые жилы.

Fig. 1. Geological map of the Priozernoe gold-quartz deposit, modified after (Murzin, 1997).

1-serpentinite; 2-andesitic porphyrite; 3-diorite, dioritic porphyrite; 4 - zones of beresitization and listvenitization; 5-quartz veins.

тевидные агрегаты и прожилки в кварце длиной до 1 мм, а также каймы вокруг зерен галенита мощностью до первых десятков микрометров. В церуссите диагностированы вростки перита (редкого оксихлорида Ві) размером до 0.02 мм. Подробное описание найденных нами минералов Те приводится в настоящей статье.

Методы исследования

Минералы описаны по результатам наблюдений под стереомикроскопом Zeiss Discovery V8. Оптические свойства рудных минералов в отраженном свете исследованы с помощью поляризационных микроскопов ПОЛАР-3 и ПОЛАМ-215. Спектры отражения измерены в воздухе по стандарту Si на микроскопе-спектрофотометре МСФ-Р фирмы ЛОМО (диаметр фотометрической диафрагмы 0.3 мм, размер выходной щели монохроматора 0.1 мм, спектральный интервал 6 нм; аналитик А.В. Касаткин).





Puc. 2. Вид на месторождение Приозёрное. Декабрь 2022 года. Фото: А.М. Цыганко. *Fig. 2.* View to the Priozernoe deposit. December 2022. Photo: А.М. Tsyganko.

Микроморфология и химический состав минералов изучались с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Hitachi FlexSEM 1000 с ЭДС-детектором Xplore Contact 30 и системой анализа Oxford AZtecLive STD при ускоряющем напряжении 20 кВ, диаметре зонда 2 мкм и поглощенном токе 5 нА на эталоне – металлическом кобальте (аналитик А.В. Касаткин). Определявшиеся элементы, аналитические рентгеновские линии и стандарты: AlKa – кианит; SiKa – SiO₂; SKa и FeKa - FeS₂; ClK α - TlCl; MnK α - Mn₂SiO₄; NiK α - Ni; $CuK\alpha - Cu; AgL\alpha - Ag; TeL\beta - HgTe; CdL\beta - Cd;$ Au $M\alpha$ – Au; Pb $M\alpha$ – PbSe и PbWO₄; Bi $M\beta$ – Bi₂WO₆. На СЭМ изображениях использованы символы, рекомендованные Комиссией по новым минералам, номенклатуре и классификации Международной минералогической ассоциации (Warr, 2021).

Спектры комбинационного рассеяния (КР) света регистрировались в Департаменте наук о земле Университета г. Падуя, Италия (аналитики Л. Сантелло и А.В. Касаткин) с помощью спектрометра WITec alpha300 R, оснащенного оптическим микроскопом (объектив 50×), голографической решеткой (300 штрих/мм) и ССД-детектором на основе кремния с Пельтье-охлаждением. Источником монохроматического возбуждающего излучения служил полупроводниковый лазер с рабочей длиной волны излучения 532 нм. КР спектры регистрировались в 180-градусной геометрии рассеяния в диапазоне 50-4000 см⁻¹ с выходной мощностью лазера 0.5 мВт и временем накопления спектра 30 сек. Отметим, что такая низкая мощность оказалась оптимальной для регистрации КР спектров теллуритов и теллуратов. Попытки ее увеличения приводили к разрушению поверхности исследуемых образцов.

Получение рентгенодифракционных данных оказалось затруднено вследствие малого размера выделений соответствующих минералов и необходимости их извлечения из твердой кварцевой породы. Тем не менее, для части минералов рентгеновское исследование было проведено в лаборатории Департамента наук о Земле Университета г. Падуя, Италия (аналитик Ф. Нестола) с помощью многофункционального рентгеновского дифрактометра Rigaku Oxford Diffraction SuperNova с детектором Pilatus 200K Dectris, на Мо $K\alpha$ –излучении при ускоряющем напряжении 50 кВ, силе тока 0.12 мА и размере фокуса рентгеновского пучка 0.12 мм. Стандартное расстояние образец–детектор составляло 68 мм, время экспозиции – до 30 минут.

Описание минералов

Алтаит и гессит уже отмечались на Приозёрном месторождении (Мурзин, 1997), остальные теллуриды обнаружены нами здесь впервые.

Алтаит PbTe образует сростки с гесситом и золотом в кварце (рис. 3а). Размер индивидов алтаита не превышает 0.02 мм. В отраженном свете он диагностируется по высокой отражательной способности и изотропности. На контакте с гесситом алтаит ярко-белый с отчетливо зеленоватым оттенком.

Гессит Ag₂Te – самый распространенный среди всех встреченных теллуридов, и он же образует наиболее крупные индивиды. Его гипидиоморфные и ксеноморфные зерна размером до 0.12 мм, а также сростки с другими теллуридами и золотом размером до 0.08 мм заключены в кварце и галените (рис. 3а–г). В сростках гессит хорошо отличается от соседствующих с ним теллуридов по бледно-коричневатому оттенку при одном николе, отчетливо цветному двуотражению и особенно по характерным сине-фиолетовым цветам анизотропии. Некоторые зерна гессита частично или полностью замещены гипергенными минералами – теллуритами и теллуратами (рис. 4в, г, и).

Мелонит NiTe₂ встречен в виде очень тонких пластинчатых кристаллов до 0.04 × 0.005 мм в сечении, срастающихся с гесситом и сильванитом (рис. 3б, в). От очень близкого к нему по отражательной способности и силе двуотражения сильванита мелонит отличается слабым розоватым оттенком, заметным при одном николе. При этом оба они существенно ярче гессита, а также имеют другие цвета анизотропии – светло-серый против сине-фиолетового.

Петцит Ag_3AuTe_2 срастается с гесситом в составе очень мелких зерен размером до 0.007 мм (рис. 3г).

Сильванит AgAuTe₄ установлен в сложном сростке с мелонитом и гесситом размером 0.08×0.03 мм (рис. 3в). В отраженном свете на контакте с этими теллуридами он выглядит ярко-белым, остальные его оптические свойства указаны выше.

Химический состав всех теллуридов близок к стехиометричному (табл. 1).

Теллуроперит Pb₃Te⁴⁺O₄Cl₂, редкий оксихлорид из группы надорита, выявлен впервые на Северном Урале и второй раз – на территории Российской Федерации. Минерал обнаружен в виде тонковолокнистых кристаллов, слагающих прожилок

Теллуровая минерализация золото-кварцевого месторождения Приозерное (Северный Урал) Tellurium mineralization of the Priozernoe gold-quartz deposit (Northern Urals, Russia)



Рис. 3. Морфология теллуридов месторождения Приозёрное:

а – сросток алтаита (Alt), гессита (Hes) и самородного золота (Au) в кварце (Qz); б – сросток мелонита (Mlt) и гессита в кварце; в –сросток теллуридов (гессит, мелонит, сильванит (Syv) и теллуроперита (Tpr)) в кварце; г – мелкое включение петцита (Ptz) и гессита в кварце.

РЭМ-фото в отраженных электронах.

Fig. 3. Morphology of tellurides from the Priozernoe deposit:

a – aggregate of altaite (Alt), hessite (Hes) and native gold (Au) in quartz (Qz); δ – intergrowth of melonite (Mlt) and hessite in quartz; B –aggregate of tellurides (hessite, melonite, sylvanite (Syv) and telluroperite (Tpr)) in quartz; r – small inclusion of petzite (Ptz) and hessite in quartz.

BSE images.

Таблица 1

Химический состав (мас. %) теллуридов из месторождения Приозёрное

Table 1

№ п/п	Минерал	Ni	Ag	Au	Pb	Te	Сумма	Эмпирические формулы
1	Алтаит	-	_	_	61.34	37.94	99.28	$Pb_{1.00}Te_{1.00}$
2	Гессит	_	63.25	_	_	36.33	99.58	$Ag_{2.02}Te_{0.98}$
3	Мелонит	18.50	_	_	_	80.74	99.24	Ni _{1.00} Te _{2.00}
4	Петцит	_	42.62	24.46	_	32.62	99.70	$Ag_{3.06}Au_{0.96}Te_{1.98}$
5	Сильванит	_	13.47	24.66	_	61.78	99.91	$Ag_{1.02}Au_{1.02}Te_{3.96}$

Chemical composition (wt. %) of tellurides from the Priozernoe deposit

Примечание. Здесь и в табл. 2, прочерк – содержание компонента ниже предела обнаружения. Формулы минералов рассчитаны на сумму атомов, равную двум (алтаит), трем (гессит, мелонит) и шести (петцит, сильванит).

Note. Here and in Table 2, dash – the content of element is below detection limit. The formulas of minerals are recalculated to atom sum of two (altaite), three (hessite, melonite) and six (petzite, sylvanite).

в кварце длиной 0.1 мм и мощностью не более 0.02 мм (рис. 4a), а также зерна размером 10 мкм в краевой части сростка теллуридов (рис. 3в). Теллуроперит имеет зеленоватый цвет и алмазный блеск. В отраженном свете минерал серый, немного светлее вмещающего кварца и приблизительно одинаковой отражательной способности с ассоциирующим церусситом: R = 12-8 % при $\lambda = 550$ нм (Чвилева и др., 1988). К сожалению, мелкий размер индивидов теллуроперита не позволил провести никаких

1	0

Table 2

Химический состав (мас. %) гипергенных минералов Те из месторождения Приозёрное

6), 6.69 H₂O (рассчитано по стехиометрии, ан. 7). Формулы минералов рассчитаны на: сумму анионов, равную 6 (теллуроперит) и 19 (нортстарит); нортстарита – S; ² – общая сера (7.10 мас. % SO₃) разделена между SO₃ и S в отношении S⁶⁺ : S^{2–} = 1 : 1 (Kampf et al., 2020b); ³ – анализ нормализован количество атомов О, равное 6 (куранахит), 7 (аданит) и 14 (буркхардтит); 6 атомов Те и 43 атома О (шиффелинит).¹ – для теллуроперита – СІ, для

Note: The analytical totals also include (wt. %): 4.91 Al₂O₃, 1.38 Mn₂O₃, 6.58 Fe₂O₃, 21.01 SiO₂ (an. 5), 0.34 ZnO, 0.74 CdO, 13.77 MnO₂ (an. 6), 6.69 H₂O calculated by stoichiometry, an. 7). The empirical formulas of minerals are recalculated to six (telluroperite) and 19 (northstarite) anions, six (kuranakhite), seven (adanite) and 14 (burckhardtite) O atoms, six Te atoms and 43 O atoms per formula unit (schieffelinite); $^1 - Cl$ for telluroperite and S for northstarite; $^2 -$ total sulfur S^{6+} : $S^{2-} = 1$: 1 (Kampf et al., 2020b); ³ – the analysis was normalized to 100 wt. % after measured as 7.10 wt. % SO₃ was divided between SO₃ and S based upon на 100 мас. % после вычета примеси клинохлора subtraction of clinochlore.

инструментальных исследований, кроме химических анализов. Отметим, что если состав волокнистых кристаллов теллуроперита близок к идеальному (табл. 2, ан. 1), то в зерне, замещающем теллуриды, присутствует небольшая примесь Ві₂О₃ (табл. 2, ан. 2). Это второй случай выявленного изоморфизма между теллуроперитом и его Ві-аналогом перитом. Ранее ограниченный ряд твердых растворов между этими минералами был установлен нами в образцах из Бурановского месторождения на Южном Урале (Касаткин и др., 2022). Отметим также, что в составе присутствующего в этой минеральной ассоциации перита (см. выше) примесь Те не установлена.

Нортстарит $Pb_6(Te^{4+}O_3)_5(S^{6+}O_3S^{2-}),$ чрезвычайно редкий теллурит-тиосульфат свинца, до настоящего времени известный только в образцах из месторождений Норт Стар (*North Star*) в штате Юта (США), являющегося его первоначальным местонахождением (Kampf et al., 2020b), и Деламар (*Delamar*) в штате Невада (США) (Kampf et al., 2022). Наша находка нортстарита является первой на территории Российской Федерации и третьей в мире.

Минерал образует мономинеральные обособления в кварце, а также развивается в краевых зонах зерен галенита и гессита, замещая их (рис. 4а-е). Некоторые зерна нортстарита представляют собой практически полные псевдоморфозы по гесситу; последний обнаруживается лишь в виде реликтов (рис. 4г). Максимальный размер индивидов нортстарита достигает 0.2 мм. Минерал имеет бурый цвет и алмазный блеск. В отраженном свете на фоне вмещающего кварца нортстарит светло-серый с очень слабым болотно-зеленым оттенком (рис. 4д), однако на контакте с гораздо более ярким, белым галенитом он выглядит темно-серым. Двуотражение в воздухе очень слабое. В скрещенных николях наблюдается отчетливая анизотропия в серых тонах. Коэффициенты отражения нортстарита и других гипергенных минералов Те, установленных нами, приведены в табл. 3, а спектры – на рис. 5. Нортстарит обладает дисперсией



Рис. 4. Морфология гипергенных минералов месторождения Приозёрное:

а – прожилок теллуроперита в кварце в ассоциации с нортстаритом (Nsr) и церусситом (Cer); б – мономинеральное обособление нортстарита в кварце; в – частичная псевдоморфоза нортстарита по гесситу в кварце; г – зерно нортстарита и шиффелинита (Sfl) с реликтами гессита в кварце; д – то же зерно в отраженном свете; е – кайма нортстарита и зерно аданита (Adn), развивающиеся по галениту (Gn) в кварце; ж – кайма буркхардтита (Bkd) по прожилку церуссита с клинохлором (Clc) в кварце; з – прожилок куранахита (Kkh) и церуссита в кварце; и – зерна шиффелинита, замещающие по краям гессит с самородным золотом и акантитом (Aca) в кварце.

а-г, е-и – РЭМ-фото в отраженных электронах. д – фото в отраженном свете.

Fig. 4. Morphology of supergene minerals from the Priozernoe deposit:

a – telluroperite veinlet in quartz in assemblage with northstarite (Nsr) and cerussite (Cer); δ – northstarite grain in quartz; B – partial pseudomorphosis of northstarite after hessite in quartz; Γ – northstarite and schieffelinite (Sfl) aggregate with hessite relics in quartz; μ – the same aggregate in reflected light; e – northstarite rim and adanite (Adn) grain after galena (Gn) in quartz; κ – burckhardtite (Bkd) rim on cerussite veinlet with clinochlore (Clc) in quartz; 3 – kuranakhite (Kkh) and cerussite veinlet in quartz; μ – schieffelinite grains replacing hessite with native gold and acanthite (Aca) in quartz.

а-г, е-и –BSE images. д – reflected light.

смешанного типа с очень слабо выраженным максимумом в красной области.

Химический состав нортстарита показан в табл. 2, ан. 3. Одно из его зерен, извлеченное из аншлифа, было изучено рентгенографически. После вычета интенсивных линий вмещающего кварца на рентгенограмме остаются средние по интенсивности и слабые отражения на 3.09, 2.95, 2.14, 1.72, 1.62 и 5.80 Å, принадлежащие нортстариту. Рассчитанные с помощью программы UnitCell (Holland, Redfern, 1997) параметры гексагональной ячейки уральского минерала (a = 10.246(1), c = 11.687(2) Å, V = 1062.5(2) Å³) близки параметрам элементарной ячейки голотипа нортстарита из месторожде-

Таблица 3

Table 3

Коэффициенты отражения гипергенных минералов Те из месторождения Приозёрное

	Нортс	тарит	Ада	НИТ	Кура	нахит	Шиффелинит
λ (нм)	$R_{ m max}$	R_{\min}	$R_{ m max}$	R_{\min}	$R_{ m max}$	$R_{ m min}$	R
400	13.2	12.4	10.0	9.8	15.3	14.7	9.0
420	13.4	12.7	10.3	10.2	15.5	14.9	9.1
440	13.5	12.8	10.7	10.6	15.6	14.9	9.3
460	13.6	12.9	11.0	10.9	15.8	15.0	9.4
480	13.6	13.0	11.2	11.1	16.0	15.2	9.5
500	13.7	13.0	11.6	11.4	16.0	15.3	9.6
520	13.7	13.0	11.9	11.7	16.0	15.3	9.7
540	13.7	12.9	11.9	11.7	16.1	15.3	9.7
560	13.7	13.0	12.0	11.8	16.1	15.3	9.7
580	13.6	12.9	12.0	11.8	16.0	15.2	9.7
600	13.6	12.9	11.9	11.7	15.9	15.0	9.8
620	13.6	12.9	12.1	11.8	15.8	14.8	9.8
640	13.6	12.9	12.3	11.9	15.6	14.7	9.8
660	13.7	13.0	12.4	11.9	15.5	14.6	9.9
680	13.8	13.1	12.5	12.0	15.6	14.6	10.0
700	14.0	13.2	12.9	12.3	15.7	14.8	10.2

Reflectance values of supergene Te minerals of the Priozernoe deposit

Примечание. По результатам десяти замеров трех разных зерен шиффелинита разница между R_{max} и R_{min} не превышает 0.1 %, поэтому приведено среднее значение *R* для каждой длины волны.

Note. According to ten measurements of three schieffelinite grains, the difference between R_{max} and R_{min} does not exceed 0.1 %, therefore the average R value is given for each wavelength.

ния Норт Стар a = 10.2495(5), c = 11.6677(8) Å, V = 1061.50(13) Å³ (Kampf et al., 2020b).

КР спектр минерала (рис. 6-1) идентичен КР спектру нортстарита из месторождения Норт Стар (Kampf et al., 2020b). Интерпретация характеристических полос спектров нортстарита и других установленных нами теллуритов и теллуратов основана на данных из работ (Gabelica, 1980; Jensen, 2002; Bindi et al., 2011; Welch et al., 2016; Weil et al., 2018; Kampf et al., 2020a; Kampf et al., 2023).

Самая сильная полоса при 736 см⁻¹ соответствует симметричным, а полосы при 685 и 609 см⁻¹ – асимметричным валентным колебаниям связей Te^{4+} –О. Полосы в районе 450–320 см⁻¹ являются результатом деформационных колебаний О– Te^{4+} –О. Целый ряд полос относится к различным колебательным модам тиосульфат-иона $S_2O_3^{2-}$. Так, слабые полосы при 1114 и 992 см⁻¹ могут быть интерпретированы как ассиметричные и симметричные валентные колебания S–O связей, соответственно. Слабые полосы при 657 и 541 см⁻¹ трактуются как симметричные и ассиметричные деформационные колебания S–O. Слабая полоса при 423 см⁻¹ вызвана, возможно, валентными колебаниями связей S–S. Полосы с частотами ниже 210 см⁻¹ относятся к валентным и деформационным колебаниям связей Pb–O и решеточным модам. Отсутствие полос в диапазоне выше 1200 см⁻¹ подтверждает безводный характер минерала.

Аданит $Pb_2(Te^{4+}O_3)(SO_4)$, безводный теллурит-сульфат свинца, впервые найден также на месторождении Норт Стар (Катрf et al., 2020с). По степени редкости аданит сопоставим с нортстаритом. До настоящего времени сообщалось о находках аданита только на месторождении Норт Стар в штате Юта, в рудном районе Томбстоун в штате Аризона (Kampf et al., 2020с), а также на месторождении Деламар в Неваде (Kampf et al., 2022). Наша находка является первой на территории Российской Федерации и четвертой в мире.

Аданит установлен нами в единственном зерне размером ~0.1 × 0.05 мм, развивающемся по



Рис. 5. Спектры отражения гипергенных минералов Те месторождения Приозёрное.

1 – нортстарит, 2 – аданит, 3 – куранахит, 4 – шиффелинит.

Fig. 5. Reflectivity curves of supergene Te minerals from the Priozernoe deposit.

1 - northstarite, 2 - adanite, 3 - kuranakhite, 4 - schieffelinite.

галениту (рис. 4е). Цвет минерала светло-коричневый, блеск алмазный. В отраженном свете аданит серый на фоне ярко-белого галенита, светлее вмещающего кварца, но чуть темнее нортстарита, что подтверждается сравнительными данными об их отражательной способности (табл. 3). Двуотражение в воздухе не наблюдается. В скрещенных николях аданит отчетливо анизотропен, в серых тонах. Кривые спектров отражения имеют аномальную дисперсию (рис. 5).

Диагностика уральского аданита подтверждена данными химического состава (табл. 2, ан. 4) и КР спектром (рис. 6-2), который практически совпадает с опубликованными КР спектрами аданита из первоначального местонахождения (Kampf et al., 2020с) и из рудного района Томбстоун, Аризона (образец из базы данных RRUFF № R190033). КР спектр аданита из месторождения Приозёрное имеет сходные черты с КР спектром нортстарита. Сильнейшая полоса при 739 см⁻¹ в спектре аданита относится к симметричным валентным модам анионов ТеО₃²⁻. Полоса при 637 см⁻¹ соответствует асимметричным валентным модам этих же анионов, а полосы в диапазоне 441-330 см⁻¹ – их деформационным колебаниям. За валентные и деформационные колебания связей Рb-О и решеточные моды отвечают полосы с частотами 250 см-1 и ниже. Как и у нортстарита, здесь отсутствуют полосы, свидетельствующие о наличии в минерале ОН-групп

и молекулярной H₂O. Главное отличие между КР спектрами этих теллуритов – отсутствие у аданита полос, относящихся к колебаниям тиосульфат-иона $S_2O_3^{2-}$ и, напротив, присутствие разных полос, интерпретируемых как колебания анионов SO₄²⁻. В первую очередь, речь идет о двух сильных полосах, которых нет в КР спектре нортстарита: при 974 и 441 см⁻¹. Первая соответствует моде v₁ (симметричные валентные колебания анионов SO₄²⁻), а вторая – моде v₂ (симметричные деформационные колебания этих же анионов).

Буркхардтит Pb₂(Fe³⁺Te⁶⁺)(AlSi₃O₈)O₆, безводный слоистый теллурат-алюмосиликат Pb и Fe, ранее в России установлен только в зоне окисления золоторудного месторождения Агинское на Камчатке (Касаткин, 2019). Минерал тесно срастается с клинохлором, образуя кайму вокруг церусситового прожилка в кварце (рис. 4ж). Несмотря на малый размер (0.04×0.1 мм), под бинокуляром отчетливо наблюдаются характерный карминно-красный цвет минерала и алмазный блеск. Отражательная способность буркхардтита низкая, он выглядит серым, темнее церуссита и практически одинакового цвета с вмещающим кварцем. В составе уральского буркхардтита, в отличие от структурно изученного образца из Мексики (Christy et al., 2014), установлены примеси Си и Ві (табл. 2, ан. 5), которые, вероятно, изоморфно входят в позиции M (с Te⁶⁺, Fe³⁺ и Mn³⁺) и A (с Pb) соответственно. Несмотря на то, что в силу мелкого размера выделений и тесного срастания с клинохлором никаких иных исследований с минералом проведено не было, мы считаем, что в этом конкретном случае данных о физических свойствах и химическом составе достаточно для того, чтобы с уверенностью считать его буркхардтитом.

Куранахит PbMn⁴⁺Te⁶⁺O₆, безводный свинцово-марганцевый теллурат, является очень редким минералом. На территории Российской Федерации минерал описан на золоторудных месторождениях Куранахское в Якутии (Яблокова и др., 1975) и Тукан на Южном Урале (Рахимов и др., 2022). Без диагностических данных он также упоминался среди гипергенных минералов золоторудного месторождения Агинское (Округин и др., 2014). Наша находка является первой на Северном Урале.

Минерал тесно срастается с церусситом, частично замещая его в составе прожилка размером около 1 × 0.1 мм в кварце (рис. 43). Североуральский куранахит имеет темно-коричневый цвет и алмазный блеск. В отраженном свете минерал светло-серый на фоне серого церуссита и темно-серого кварца. Двуотражение в воздухе очень слабое. В скрещенных николях наблюдается отчетливая анизотропия в темно-серых и бурых тонах. Куранахит имеет наибольшую отражательную способность из всех измеренных нами гипергенных минералов Те (табл. 3). Тем не менее, она оказалась ниже, чем отражательная способность, указанная для куранахита с места его первой находки на Куранахском золоторудном месторождении в Южной Якутии: *R*_{max} от 24.2 до 22.7 % в интервале 460-700 нм (Яблокова и др., 1975). Причина этого, скорее всего, связана с реликтами церуссита (см. ниже данные о химическом составе), понижающего отражательную способность зерен куранахита. В то же время, замеры отражательной способности беспримесного церуссита и кварца, непосредственно ассоциирующих с куранахитом, показали значения, соответствующие справочным. Характерно, что профили спектров отражения (рис. 5) североуральского и якутского куранахита совпадают. Минерал обладает смешанной дисперсией со слабо выраженным максимумом в зеленой и частично желтой областях.

Отдельно необходимо остановиться на особенностях химического состава куранахита из месторождения Приозёрное (табл. 2, ан. 6). Полученная нами эмпирическая формула (среднее значение по пяти анализам) отличается от идеальной повышенным содержанием Pb, пониженным – Mn, а также примесями Cu, Zn, Cd и Bi. Несколько завы-

шенное содержание Pb вызвано, очевидно, тесным срастанием с церусситом. Что касается дефицита Mn, то он наблюдался и предыдущими исследователями. В голотипном образце из Якутии количество Mn составляет 0.88 а.ф., что предположительно связывалось с неустойчивостью куранахита в зоне окисления и его дальнейшим преобразованием, сопровождающимся выносом Mn (Яблокова и др., 1975). В куранахите из золоторудного месторождения Тукан на Южном Урале количество Мп ниже – 0.73–0.75 а.ф. (Рахимов и др., 2022). Очевидно, что определение идеальной химической формулы минерала, включая данные о валентности Mn и Te в нем и возможных вариантах изоморфных замещений видообразующих элементов, невозможно без расшифровки его кристаллической структуры. Рентгеновское исследование североуральского куранахита позволило получить все основные отражения минерала (3.43, 2.57, 2.06, 1.85, 1.65, 1.60, 1.48 и 1.38 Å), , однако качество дифракции не позволяет уточнить его кристаллическую структуру.

Шиффелинит $Pb_{10}Te^{6+}_{6}O_{20}(OH)_{14}(SO_4)$ (H₂O)₅, водный теллурат-сульфат свинца, впервые описан более 40 лет назад в образцах из шахт Джо (*Joe*) и Гранд Сэнтрал (*Grand Central*) в рудном районе Томбстоун (Williams, 1980). После он был найден в горах Отто (*Otto Mountains*) в штате Калифорния (США) (Kampf et al., 2010) и на золоторудном месторождении Дунпин (*Dongping*) в китайской провинции Хэбэй (Wang et al., 2019). Наша находка – первая на территории Российской Федерации.

Минерал обнаружен в виде обособлений размером до 0.025 мм (рис. 4г) в нортстарите и в краевых частях зерна гессита с золотом и акантитом (рис. 4и). Шиффелинит бесцветный, но просвечивающая подложка нортстарита придает ему светло-бурый оттенок. Блеск алмазный. В отраженном свете шиффелинит серый, темнее нортстарита, но светлее вмещающего кварца (рис. 4д). Его отражательная способность самая низкая из всех измеренных минералов Те (табл. 3) и приблизительно соответствует отражательной способности церуссита. Двуотражение в воздухе не наблюдается. Эффекты анизотропии отчетливые, в серых тонах, более сильные, чем у нортстарита. Спектр отражения имеет слабо аномальный профиль (рис. 5).

В химическом составе минерала установлен ощутимый дефицит S по отношению к идеальной формуле (табл. 2, ан. 7). Переизучение котипа шиффелинита и решение его кристаллической структуры, а также описание его Cr⁶⁺-аналога хромшиффе-



Рис. 6. КР спектры гипергенных минералов Те месторождения Приозёрное. 1 – нортстарит, 2 – аданит, 3 – шиффелинит.

Fig. 6. Raman spectra of supergene Te minerals from the Priozernoe deposit.

1 - northstarite, 2 - adanite, 3 - schieffelinite.

линита выявило существенные вариации в содержании S/Cr в химическом составе этих минералов и позволило уточнить их обобщенную формулу как $Pb_{10}Te_6O_{22-2x}(OH)_{12+2x}(TO_4)_x$ (H₂O)_{9-4x}, где T = Cr или S, а x варьирует от 0.46 до 1.00 а.ф. (Kampf et al., 2012). Таким образом, в шиффелините из месторождения Приозёрное содержание S (0.52 а.ф.) находится у нижней границы этого диапазона.

Шиффелинит – единственный из изученных нами минералов Те, имеющий в составе воду, причем как молекулярную, так и в виде ОН-групп. Из-за сильной люминесценции подтвердить их присутствие с помощью КР спектроскопии не удалось, поэтому приведенный спектр (рис. 6-3), как и в случае с безводными минералами, ограничен диапазоном 50-1200 см⁻¹. Тем не менее, в указанной области он сходен с КР спектром проверенного монокристальным рентгеновским методом шиффелинита из рудного района Томбстоун, Аризона (образец из базы данных RRUFF № R140572) как по интенсивности рамановских полос, так и по их частотам. В КР спектрах теллуратов валентные колебания связей Те-О обычно немного сдвинуты в более низкочастотную область по сравнению с теллуритами (Missen et al., 2019; Kampf et al., 2020a; 2023), поэтому сильные полосы при 706 и 630 см⁻¹ интерпретируются соответственно как симметричные и ассиметричные валентные моды анионов TeO₄²⁻. Вторая из этих полос, кроме того, маскирует деформационные колебания сульфат-ионов. Полосы при 422 и 345 см⁻¹ относятся к деформационным

колебаниям анионов TeO₄²⁻. Слабые полосы при 236 и 181 см⁻¹ интерпретируются как валентные колебания связей Pb–O, а полосы в более низком диапазоне (в частности, сильная полоса при 143 см⁻¹) – как деформационные колебания связей Pb–O–Pb, а также решеточные моды. Полоса при 958 см⁻¹ является главным индикатором присутствия сульфатных групп в минерале: она соответствует симметричным валентным колебаниям анионов SO₄²⁻. Полосы при 688 и 734 см⁻¹, вероятнее всего, связаны с небольшой примесью нортстарита, вмещающего зерно шиффелинита, на котором регистрировался КР спектр (рис. 4г).

Обсуждение результатов

В литературе отмечались две стадии формирования руд месторождения Приозёрное (Мурзин, 1997). На среднетемпературной стадии синхронно со становлением околорудных метасоматитов березит-лиственитовой формации отлагались пирит, галенит и халькопирит. Образование золота и теллуридов происходило на второй стадии при более низких температурах – менее 300 °С. По мнению В.В. Мурзина (1997), появление минералов Те обусловлено базальтоидным типом мелких массивов верхне-лобвинского комплекса, с которыми пространственно и генетически связаны кварцевые жилы.

В целом, рудная минерализация месторождения Приозёрное весьма убога. Обнаруженные нами в 2017 г. и в ходе нынешних исследований вторичные минералы редки, их обособления имеют малый размер и большей частью видны только под СЭМ. Тем не менее, присутствие в рудах месторождения теллуридов в непосредственном контакте с галенитом в зоне гипергенеза привело к появлению экзотической минерализации, представленной кислородными соединениями Pb, Te и S, причем Te в них имеет две степени окисления – 4+ и 6+. Наши исследования показывают, что гипергенные минералы четырехвалентного теллура (нортстарит, аданит, теллуроперит) преимущественно развиваются по гесситу и галениту, корродируя краевые части зерен вплоть до полного их замещения. Теллураты, т. е. оксосоли с Te⁶⁺, являются наиболее поздними минералами данной ассоциации. Буркхардтит и куранахит замещают церуссит, а шиффелинит, по всей видимости, образуется в результате дальнейшего окисления нортстарита, при котором Te⁴⁺ переходит в Te⁶⁺, а (S⁶⁺O₃S²⁻) в (S⁶⁺O₄); при этом в минерале появляются гидроксильные группы и молекулярная вода.

Одной из геохимических особенностей Те является низкая скорость протекания окислительновосстановительных реакций с участием его соединений, в результате чего атомы Te⁴⁺ и Te⁶⁺ нередко сосуществуют в одном растворе (Filella, May, 2019; Missen et al., 2020). По этой причине сонахождение теллуритов и теллуратов является обычным для зон окисления рудных месторождений с теллуридной минерализацией, что хорошо прослеживается, например, на многочисленных золото-серебрянополиметаллических объектах в штатах Аризона, Юта, Невада и Калифорния в США и мексиканском штате Сонора. Более того, существуют минералы, в структурах которых есть как теллурит-, так и теллурат-ионы, например, тлапаллит (Са, Pb)₃CaCu₆ $O_2[Te^{4+}_3Te^{6+}O_{12}]_2(Te^{4+}O_3)_2(SO_4)_2 + 3H_2O_5$, карлфризит CaTe⁴⁺₂Te⁶⁺O₈ (Missen et al., 2019) или томбстонеит $(Ca_{0.5}Pb_{0.5})Pb_3Cu^{2+}{}_6Te^{6+}{}_2O_6(Te^{4+}O_3)_6(Se^{4+}O_3)_2(SO_4)_2$ 3H₂O (Kampf et al., 2023).

Обзор находок гипергенных минералов Те в России

В Российской Федерации количество местонахождений со сколь-либо охарактеризованной гипергенной теллуровой минерализацией невелико. Самое крупное из них – Агинское золоторудное месторождение на Камчатке с богатой золото-теллуридной минерализацией и развитой зоной гипергенеза. Здесь впервые найдены и описаны экзотические гипергенные теллуриды Сu, Au и Pb – безсмертновит (Au,Ag)₄Cu(Te,Pb), билибинскит PbAu₃Cu₂Te₂ и богдановит (Au,Te,Pb)₃(Cu,Fe) (Спиридонов и др., 1978; Спиридонов, Чвилева, 1979а, б; Спиридонов, 1991, 2008, 2011). В литературе высказывалось мнение, что Te в указанных минералах присутствует в форме TeO₂, и они являются новыми гибридными минералами типа интерметаллид + оксид (Бочек и др., 1982). Подтвердить или опровергнуть это мнение не представляется возможным, т. к. структуры данных минералов до сих пор не решены.

На Агинском, а также на Пионерском золоторудном месторождении в Бурятии описан теллурит Си балякинит Си²⁺(Те⁴⁺О₃) (Спиридонов, 1980). Позднее на Агинском месторождении отмечалось множество других вторичных минералов Те – оксидов (теллурит TeO₂), теллуритов (грэмит $Cu^{2+}(Te^{4+}O_3)$) · H₂O, маккейит Fe³⁺Te⁴⁺₂O₅(OH), плюмботеллурит Pb(Te⁴⁺O₃), раджит CuTe⁴⁺2O₅, тейнеит Cu²⁺(Te⁴⁺O₃) · 2H₂O, файрбанкит Pb₁₂(Te⁴⁺O₃)₁₁(SO₄)) и теллу-(джоэлбрюггерит $Pb_{3}Zn_{3}Sb^{5+}As_{2}O_{13}(OH),$ ратов ксоколатлит $Ca_2Mn^{4+}_2Te^{6+}_2O_{12}$ · H_2O_2 , ксокомекатлит Cu₃(Te⁶⁺O₄)(OH)₄, куксит Pb₃Zn₃Te⁶⁺O₆(PO₄)₂, куранахит, кхинит Cu²⁺₃PbTe⁶⁺O₆(OH)₂, оттоит $Pb_2Te^{6+}O_5$), однако без описания и диагностической информации (Спиридонов, 2008, 2011; Округин и др., 2014). Там же, помимо буркхардтита, нами достоверно идентифицирован медно-свинцовый теллурит чолоалит (Pb,Ca)₃(Cu,Sb)₃Te⁴⁺₆O₁₈Cl (Kacaткин, 2019).

Уникальная свинцово-цинково-теллуратная минерализация установлена в зоне окисления Куранахского золоторудного месторождения в Якутии: дугганит $Pb_3Zn_3(Te^{6+}O_6)(AsO_4)_2$, куксит, куранахит, черемныхит $Pb_3Zn_3(Te^{6+}O_6)(VO_4)_2$, яфсоанит $Ca_3Te^{6+}_2(ZnO_4)_3$ (Яблокова, 1975; Ким и др., 1982, 1988, 1990). Находки теллуратов Pb и Zn здесь приурочены к кальцитовым жилам с очень высоким содержанием гипергенного золота (Ким, 2000).

На золото-серебряном месторождении Сентябрьское (Чукотка) гипергенные минералы Te^{4+} – илирнейит $Mg_{0.5}[ZnMn^{3+}(TeO_3)_3] \cdot 4.5H_2O$ и парателлурит TeO_2 – и Te^{6+} – раисаит $CuMg[Te^{6+}O_4(OH)_2] \cdot 6H_2O$ и ксокомекатлит – развиваются по трещинам и пустотам в кварцевых жилах с карбонатами, мусковитом, накритом, шамозитом и богатой сульфидно-теллуридной минерализацией (Pekov et al., 2016, 2018).

В последние годы в качестве объекта гипергенной теллуровой минерализации все громче заявляет о себе Озерновское золоторудное месторождение на Камчатке. Ранее здесь отмечались оксиды Те – теллурит и парателлурит (Kovalenker, Plotinskaya, 2005), а недавно были открыты два новых теллурита Fe – озерновскит Fe³⁺₄(Te⁴⁺O₄)(Te⁴⁺O₃)₄ · 7H₂O (Pekov et al., 2021) и рудольфгерманнит Fe³⁺₂(Te⁴⁺O₃)₃ · H₂O (Pekov et al., 2022). Следует подчеркнуть, что озерновскит принадлежит к новому структурному типу и является первым минералом, в структуре которого Te⁴⁺ образует не только привычные для теллуритов анионы TeO₃^{2–}, но и чрезвычайно редкие TeO₄^{4–}.

Остальные находки гипергенных минералов Те на территории России носят единичный характер. В списке гипергенных минералов золоторудного проявления Контактовый шток на Чукотке упомянуты теллуриты и теллураты Bi – монтанит Bi³⁺₂Te⁶⁺O₆ · nH₂O ($0 \le n \le 2/3$), пинггуит Bi₆Te⁶⁺₂O₁₅, смирнит Bi₂Te⁴⁺O₅ и екораит Fe³⁺₃Bi₅O₉(Te⁴⁺O₃) (Te⁶⁺O₄)₂ · 9H₂O (Сидоров и др., 2007).

Смирнит также отмечался в качестве типичного минерала прожилково-вкрапленных руд золоторудного месторождения Бодороно в Якутии, где он развивается по лиллианиту, теллуровисмутиту и золоту (Кардашевская и др., 2020).

В Харбейском вольфрам-молибденовом месторождении на Полярном Урале при окислении жозеита отмечался теллурат-молибдат Ві чилуит Bi₃Te⁶⁺Mo⁶⁺O_{10.5} (Астахова, Шевчук, 2013).

В альбит-карбонатных метасоматитах молибден-уранового рудопроявления Озерное в Северной Карелии в ассоциации с молибденитом, мелонитом и алтаитом найден теллурит U шмиттерит (UO₂) (Te⁴⁺O₃) (Волошин и др., 2015).

В образцах из отвалов Бурановского вольфрамового месторождения на Южном Урале, помимо теллуроперита, установлен чолоалит (Касаткин и др., 2022). Эти минералы здесь развиваются по галениту, халькопириту и теллуридам в кварцполевошат-шеелитовых жилах.

Из недавних находок отметим новый теллурат Tl амгаит $Tl^{3+}_2Te^{6+}O_6$, обнаруженный среди продуктов окисления пирит-адуляр-кварцевых метасоматитов Хохойского рудопроявления золота в Якутии (Kasatkin et al., 2022).

Единственный на сегодняшний день кислородсодержащий минерал Те, описанный на вулкане Толбачик – набокоит $Cu_7 Te^{4+}O_4(SO_4)_5 \cdot KCl$ (Попова и др., 1987) имеет не гипергенное, а фумарольное происхождение. Всего по нашим подсчетам с учетом данных этой статьи, на территории России в литературе отмечено 39 гипергенных минералов Те, в том числе три, предположительно, теллурида (безсмертновит, билибинскит и богдановит), один оксихлорид (теллуроперит), два оксида (теллурит и парателлурит), 15 теллуритов, 17 теллуратов и один теллурит-теллурат (екораит). Шесть из них (амгаит, илирнейит, озерновскит, раисаит, рудольфгерманнит, черемныхит) пока остаются эндемиками тех объектов, где они открыты.

Несмотря на небольшое количество объектов с гипергенной теллуровой минерализацией в России (по сравнению, например, с теллуридной), число найденных на них гипергенных минералов Те составило чуть более 40 % от всех известных на сегодняшний день оксосолей Те. Такое внушительное число связано с кристаллохимическими особенностями Те, в частности, с его способностью легко менять валентность (Те4+/Те6+) и способностью образовывать с кислородом как изолированные полиэдры, так и полиэдры, объединенные в нециклические конечные группы, бесконечные цепочки, слои и каркасы (Christy et al., 2016a, b; Missen et al., 2020). Результатом этого является, с одной стороны, широкое структурное разнообразие теллуритов и теллуратов, а с другой, их большая редкость. По нашим подсчетам, из 96 известных на сегодняшний день кислородсодержащих минералов Те только в отношении 15 имеются опубликованные сведения о находках в пяти или более объектах. Редкость большинства кислородных минералов Те, малый размер их выделений, а также отсутствие необходимых для экспериментов синтетических аналогов и невозможность в большинстве случаев их произвести объясняет довольно слабую изученность геохимии Те в зоне гипергенеза. Условия кристаллизации конкретных теллуритов и теллуратов известны плохо, хотя бесспорно влияние на эти процессы геохимической обстановки на том или ином геологическом объекте, показателя рН и окислительновосстановительных условий (Christy et al., 2016b; Filella, May, 2019; Missen et al., 2020).

Таким образом, в результате наших исследований сравнительно небольшой перечень местонахождений гипергенной теллуровой минерализации в России пополнился месторождением Приозёрное – первым на Северном Урале, где она обнаружена. Отбор нового материала на этом объекте и продолжение аналитических работ, как представляется, могут в будущем пополнить российский и региональный кадастры новыми теллурсодержащими минералами.

Авторы благодарны И.В. Пекову и И.Ю. Мелекесцевой за обсуждение и редакторскую правку статьи, М.Д. Мильшиной и К.А. Касаткину – за содействие в оформлении иллюстраций и Д.А. Клейменову – за помощь в поиске литературных источников.

Литература

Астахова И.С., Шевчук С.С. (2013) Висмутовая минерализация Харбейского вольфрам-молибденового месторождения (Полярный Урал). Записки РМО, 142(5), 63–75.

Бочек Л.И, Малиновский Ю.А., Сандомирская С.М., Чувикина Н.Г. (1982) Билибинскит и безсмертновит не интерметаллиды золота, а новые гибридные минералы типа интерметаллид + оксид. Доклады АН СССР, **266**(5), 1255–1259.

Волошин А.В., Карпов С.М., Чернявский А.В. (2015) Новые данные о минералах. Первые находки в России и Кольском регионе. / Геология и стратегические полезные ископаемые Кольского региона. Апатиты, К & M, 244–250.

Кардашевская В.Н., Анисимова Г.С., Баданина Е.В., Бочаров В.Н., Пономарева Н.И. (2020) Условия образования золоторудного месторождения Бодороно, Саха (Якутия). Записки РМО, 149(3), 96–110.

Касаткин А.В. (2019) Новые находки редких минералов на территории постсоветских государств. *Минералогический альманах*, **24**(2), 4–47.

Касаткин А.В. (2021) Новые находки редких минералов на территории России. Часть II. *Минералогический альманах*, **26**(2), 20–55.

Касаткин А.В., Кузнецов А.М., Арзамасцев Н.А. (2022) Рудные минералы Бурановского вольфрамового месторождения (Южный Урал). *Минералогия*, 8(3), 23–46.

Ким А.А. (2000) Золото-теллуридно-селенидная минерализация в Куранахском месторождении (Центральный Алдан). Записки ВМО, **129**(5), 51–57.

Ким А.А., Заякина Н.В., Лаврентьев Ю.Г. (1982) Яфсоанит (Zn_{1.38}Ca_{1.36}Pb_{0.26})₃Te₁O₆ – новый минерал теллура. Записки ВМО, **111**(1), 118–121.

Ким А.А., Заякина Н.В., Лаврентьев Ю.Г., Мохотко В.Ф. (1988) V,Si разновидность дугганита – первая находка в СССР. *Минералогический журнал*, **10**(6), 85–89.

Ким А.А., Заякина Н.В., Мохотко В.Ф. (1990) Куксит $Pb_3Zn_3Te^{6+}O_6(PO_4)_2$ и черемныхит $Pb_3Zn_3Te^{6+}O_6(VO_4)_2$ – новые теллураты из золоторудного месторождения Куранах (Центральный Алдан, Южная Якутия). Записки ВМО, **119**(5), 50–57.

Мурзин В.В. (1997) Редкие рудные минералы Приозёрного золотокварцевого месторождения (Северный Урал). *Уральский минералогический сборник*, **7**, 82–89.

Округин В.М., Андреева Е.Д., Яблокова Д.А., Округина А.М., Чубаров В.М., Ананьев В.В. (2014) Новые данные о рудах Агинского золото-теллуридного месторождения (Центральная Камчатка). Материалы ежегодной конференции, посвященной Дню вулканолога «Вулканизм и связанные с ним процессы». Петропавловск-Камчатский: ИВиС ДВО РАН, 335–341.

Попова В.И., Попов В.А., Рудашевский Н.С., Главатских С.Ф., Поляков В.О., Бушмакин А.Ф. (1987) Набокоит $Cu_7 TeO_4(SO_4)_5 \cdot KCl$ и атласовит $Cu_6 Fe^{3+}Bi^{3+}O_4(SO_4)_5 \cdot KCl$ –новые минералы вулканических эксгаляций. Записки ВМО, **116**(6), 92–100.

Рахимов И.Р., Савельев Д.Е., Шагалов Е.С., Анкушева Н.Н., Панкрушина Е.А. (2022) Геология, минералогия, геохимия и условия формирования золотокварцевого месторождения Тукан (Худолазовская мульда, Южный Урал). *Литосфера*, **22**(2), 200–218.

Сидоров В.А., Волков А.В., Вольфсон А.А., Сидоров А.А. (2007) Золото-висмут-теллуридное оруденение в гранит-порфировом штоке Контактовый (Северо-Восток России). Доклады академии наук, **416**(6), 789–793.

Спиридонов Э.М. (1980) Балякинит CuTeO₃ – новый минерал из зоны окисления. Доклады АН СССР, **253**(6), 1448–1450.

Спиридонов Э.М. (1991) О составе и структуре минералов группы билибинскита-богдановита. *Новые данные о минералах*, **37**, 138–145.

Спиридонов Э.М. (2008) Железистый богдановит Au₅CuFe₂(Te,Pb)₂ из зоны цементации Агинского золототеллуридного месторождения на Камчатке. *Новые данные о минералах*, **43**, 143–145

Спиридонов Э.М. (2011) Билибинскит (Au₅₋₆ Cu₃₋₂)₈(Te,Pb,Sb)₅ зоны цементации золото-теллуридных месторождений Агинское (Камчатка) и Пионерское (Саяны). *Новые данные о минералах*, **46**, 162–164.

Спиридонов Э.М., Чвилева Т.Н. (1979а) Безсмертновит Au₄Cu(Te,Pb) – новый минерал из зоны окисления месторождения Дальнего Востока. *Доклады АН СССР*, **249**, 185–189.

Спиридонов Э.М., Чвилева Т.Н. (1979б) Богдановит Au₅(Cu,Fe)₃(Te,Pb)₂ – новый минерал из группы интерметаллических соединений золота. Вестник Московского Университета, сер. Геология, 1, 44–52.

Спиридонов Э.М., Безсмертная М.С., Чвилева Т.Н., Безсмертный В.В. (1978) Билибинскит Au₃Cu₂PbTe₂ – новый минерал золото-теллуридных месторождений. *Записки ВМО*, **107**(3), 310–315.

Трифонов В.П. (1948) Золоторудные месторождения северной части Среднего Урала. / 200 лет золотой промышленности Урала. Свердловск, УФАН СССР, 169–176.

МИНЕРАЛОГИЯ/MINERALOGY 9(1) 2023

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

Яблокова С.В., Дубакина Л.С., Дмитрик А.Л., Соколова Т.В. (1975) Куранахит – новый гипергенный минерал теллура. Записки ВМО, **104**(3), 310–313.

Bindi L., Nestola F., Kolitsch U., Guastoni A., Zorzi F. (2011) Fassinaite, $Pb^{2+}_2(S_2O_3)(CO_3)$, the first mineral with coexisting thiosulphate and carbonate groups: description and crystal structure. *Mineralogical Magazine*, 75, 2721–2732.

Christy A.G., Kampf A.R., Mills S.J., Housley R.M., Thorne B. (2014) Crystal structure and revised chemical formula for burckhardtite, $Pb_2(Fe^{3+}Te^{6+})[AlSi_3O_8]$ O₆: a double-sheet silicate with intercalated phyllotellurate layers. *Mineralogical Magazine*, **78**, 1763–1773.

Christy A.G., Mills S.J., Kampf A.R. (2016a). A review of the structural architecture of tellurium oxycompounds. *Mineralogical Magazine*, **80**, 415–545.

Christy A.G., Mills S.J., Kampf A.R., Housley R.M., Thorne B., Marty J. (2016b) The relationship between mineral composition, crystal structure and paragenetic sequence: the case of secondary Te mineralization at the Bird Nest drift, Otto Mountain, California, USA. *Mineralogical Magazine*, **80**, 291–310.

Filella M., May P.M. (2019) The aqueous chemistry of tellurium: critically-selected equilibrium constants for the low-molecular-weight inorganic species. *Environmental Chemistry*, **16**(4), 289–295.

Gabelica Z. (1980) Structural study of solid inorganic thiosulfates by infrared and Raman spectroscopy. *Journal of Molecular Structure*, **60**, 131–138.

Holland T.J.B., Redfern S.A.T. (1997) Unit cell refinement from powder diffraction data: the use of regression diagnostics. *Mineralogical Magazine*, 61, 65–77.

Jensen J.O. (2002) Vibrational frequencies and structural determinations of Pb₄(OH)₄⁴⁺. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, **587**, 111–121.

Kampf A.R., Housley R.M., Mills S.J., Rossman G.R., Marty J. (2020a) Hagstromite, Pb₈Cu²⁺(Te⁶⁺O₆)₂(CO₃)Cl₄, a new lead–tellurium oxysalt mineral from Otto Mountain, California, USA. *Mineralogical Magazine*, **84**, 517–523.

Kampf A.R., Housley R.M., Rossman G.R. (2020b) Northstarite, a new lead-tellurite-thiosulfate mineral from the North Star mine, Tintic, Utah, USA. *The Canadian Mineralogist*, **58**(4), 533–542.

Kampf A.R., Housley R.M., Rossman G.R., Yang H., Downs R.T. (2020c) Adanite, a new lead-tellurite-sulfate mineral from the North Star mine, Tintic, Utah, and Tombstone, Arizona, USA. *The Canadian Mineralogist*, **58**, 403–410.

Kampf A.R., Mills S.J., Housley R.M. (2010) The crystal structure of munakataite, Pb₂Cu₂(Se⁴⁺O₃)(SO₄)(OH)₄,

МИНЕРАЛОГИЯ/MINERALOGY **9**(1) 2023

from Otto Mountain, San Bernardino County, California, USA. *Mineralogical Magazine*, **74**, 991–998.

Kampf A.R., Mills S.J., Housley R.M., Ma C., Thorne B. (2023) Tombstoneite, a new mineral from Tombstone, Arizona, USA, with a pinwheel-like $Te^{6+}O_3(Te^{4+}O_3)_3$ cluster. *Mineralogical Magazine*, **87**, 10–17.

Kampf A.R., Mills S.J., Housley R.M., Rumsey M.S., Spratt J. (2012) Lead-tellurium oxysalts from Otto Mountain near Baker, California: VII. Chromschieffelinite, $Pb_{10}Te_6O_{20}(OH)_{14}(CrO_4)(H_2O)_5$, the chromate analog of schieffelinite. *American Mineralogist*, **97**, 212–219.

Kampf A.R., Missen O.P., Mills S.J., Ma C., Housley R.M., Chorazewicz M., Marty J., Coolbaugh M., Momma K. (2022). Matthiasweilite, PbTe⁴⁺O₃, a new tellurite mineral from the Delamar mine, Lincoln County, Nevada, USA. *The Canadian Mineralogist*, **60**, 805–814.

Kasatkin A.V., Anisimova G.S., Nestola F., Plášil J., Sejkora J., Škoda R., Sokolov E.P., Kondratieva L.A., Kardashevskaia V.N. (2022) Amgaite, Tl³⁺₂Te⁶⁺O₆, a new mineral from the Khokhoyskoe gold deposit, Eastern Siberia, Russia. *Minerals*, **12**, 1064.

Kovalenker V.A., Plotinskaya O.Yu. (2005) Te and Se mineralogy of Ozernovskoe and Prasolovskoe epithermal gold deposits, Kuril-Kamchatka volcanic belt. *Geochemistry, Mineralogy and Petrology*, **43**, 118–123.

Missen O.P., Kampf A.R., Mills S.J., Housley R.M., Spratt J., Welch M.D., Coolbaugh M.F., Marty J., Chorazewicz M., Ferraris C. (2019) The crystal structures of the mixed-valence tellurium oxysalts tlapallite, $(Ca,Pb)_3$ $CaCu_6[Te^{4+}_3Te^{6+}O_{12}]_2(Te^{4+}O_3)_2(SO_4)_2 \cdot 3H_2O$, and carlfriesite, $CaTe^{4+}_2Te^{6+}O_8$. *Mineralogical Magazine*, **83**, 539–549.

Missen O.P., Ram R., Mills S.J., Etschmann B., Reith F., Shuster J., Smith D.J., Brugger J. (2020) Love is in the Earth: A review of tellurium (bio)geochemistry in surface environments. *Earth-Science Reviews*, **204**, 103150.

Pekov I.V., Vlasov E.A., Zubkova N.V., Yapaskurt V.O., Chukanov N.V., Belakovskiy D.I., Lykova I.S., Apletalin A.V., Zolotarev A.A., Puschcharovsky D.Y. (2016) Raisaite, CuMg[Te⁶⁺O₄OH)₂] · 6H₂O, a new mineral from Chukotka, Russia. *European Journal of Mineralogy*, **28**, 459–466.

Pekov I.V., Siidra O.I., Vlasov E.A., Yapaskurt V.O., Polekhovsky Y.S., Apletalin A.V. (2018) Ilirneyite, Mg_{0.5}[ZnMn³⁺(TeO₃)₃]·4.5H₂O, a new mineral from Chukotka, Russia. *The Canadian Mineralogist*, **56**, 913–921.

Pekov I.V., Britvin S.N., Pletnev P.A., Chukanov N.V., Belakovskiy D.I., Yapaskurt V.O. (2021) Ozernovskite, IMA 2021-059. CNMNC Newsletter 63; *Mineralogical Magazine*, **85**, 910–915.

Pekov I.V. Britvin S.N. Pletnev P.A., Yapaskurt V.O., Belakovskiy D.I., Chukanov N.V., Vigasina M.F., Ponomarev A.P. (2022) Rudolfhermannite, IMA 2021-099. CNMNC Newsletter 66, *European Journal of Mineralogy*, 34, 253–257. Wang D., Liu J., Zhai D., Carranza E.J.M., Wang Y., Zhen S., Wang J., Liu Z., Zhang F. (2019) Mineral paragenesis and ore-forming processes of the Dongping gold deposit, Hebei province, China. *Resource Geology*, **69**(3), 287–313.

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

Weil M., Shirkhanlou M., Füglein E., Libowitzky E. (2018) Determination of the correct composition of «hydrous lead(II) oxotellurate(IV)» as PbTeO₃, crystallizing as a new polymorph. *Crystals*, **8**, 51.

Welch M.D., Rumsey M.S., Kleppe A.K. (2016) A naturally-occurring new lead-based halocuprate(I). *Journal of Solid State Chemistry*, **238**, 9–14.

Williams S.A. (1980) Schieffelinite, a new lead tellurate-sulphate from Tombstone, Arizona. *Mineralogical Magazine*, **43**, 771–773.

References

Astakhova I.S., Shevchuk S.S. (2013) [Bi mineralization of the Kharbey W-Mo deposit, Polar Urals]. Zapiski RMO [Proceedings of the Russian Mineralogical Society], 142(5), 63–75. (in Russian)

Bindi L., Nestola F., Kolitsch U., Guastoni A., Zorzi F. (2011) Fassinaite, $Pb^{2+}_{2}(S_2O_3)(CO_3)$, the first mineral with coexisting thiosulphate and carbonate groups: description and crystal structure. *Mineralogical Magazine*, 75, 2721–2732.

Bochek L.I., Malinovsky Y.A., Sandomirskaya S.M., Chuvikina N.G. (1982) [Bilibinskite and bezsmertnovite, new hybrid minerals of the intermetallic compound-oxide type rather than intermetallic compounds of gold]. *Doklady Akademii Nauk SSSR [Doklady Academy of Sciences of the USSR]*, 266(5), 1255–1259. (in Russian)

Christy A.G., Kampf A.R., Mills S.J., Housley R.M., Thorne B. (2014) Crystal structure and revised chemical formula for burckhardtite, $Pb_2(Fe^{3+}Te^{6+})[AlSi_3O_8]$ O₆: a double-sheet silicate with intercalated phyllotellurate layers. *Mineralogical Magazine*, **78**, 1763–1773.

Christy A.G., Mills S.J., Kampf A.R. (2016a). A review of the structural architecture of tellurium oxycompounds. *Mineralogical Magazine*, **80**, 415–545.

Christy A.G., Mills S.J., Kampf A.R., Housley R.M., Thorne B., Marty J. (2016b) The relationship between mineral composition, crystal structure and paragenetic sequence: the case of secondary Te mineralization at the Bird Nest drift, Otto Mountain, California, USA. *Mineralogical Magazine*, **80**, 291–310.

Chvileva T.N., Bezsmertnaya M.S., Spiridonov E.M., Agroskin A.S., Papayan G.V., Vinogradova R.A., Lebedeva S.I., Zavyalov E.N., Filimonova A.A., Petrov V.K., Rautian L.P., Sveschnikova O.L. (1988) [Handbook of ore minerals in reflected light]. Moscow, Nedra, 504 p. (in Russian) **Filella M., May P.M.** (2019) The aqueous chemistry of tellurium: critically-selected equilibrium constants for the low-molecular-weight inorganic species. *Environmental Chemistry*, **16**(4), 289–295.

Gabelica Z. (1980) Structural study of solid inorganic thiosulfates by infrared and Raman spectroscopy. *Journal of Molecular Structure*, **60**, 131–138.

Holland T.J.B., Redfern S.A.T. (1997) Unit cell refinement from powder diffraction data: the use of regression diagnostics. *Mineralogical Magazine*, 61, 65–77.

Jensen J.O. (2002) Vibrational frequencies and structural determinations of Pb₄(OH)₄⁴⁺. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, **587**, 111–121.

Kampf A.R., Mills S.J., Housley R.M. (2010) The crystal structure of munakataite, Pb₂Cu₂(Se⁴⁺O₃)(SO₄)(OH)₄, from Otto Mountain, San Bernardino County, California, USA. *Mineralogical Magazine*, **74**, 991–998.

Kampf A.R., Mills S.J., Housley R.M., Rumsey M.S., Spratt J. (2012) Lead-tellurium oxysalts from Otto Mountain near Baker, California: VII. Chromschieffelinite, $Pb_{10}Te_6O_{20}(OH)_{14}(CrO_4)(H_2O)_5$, the chromate analog of schieffelinite. *American Mineralogist*, **97**, 212–219.

Kampf A.R., Housley R.M., Mills S.J., Rossman G.R., Marty J. (2020a) Hagstromite, Pb₈Cu²⁺(Te⁶⁺O₆)₂(CO₃) Cl₄, a new lead-tellurium oxysalt mineral from Otto Mountain, California, USA. *Mineralogical Magazine*, **84**, 517–523.

Kampf A.R., Housley R.M., Rossman G.R. (2020b) Northstarite, a new lead-tellurite-thiosulfate mineral from the North Star mine, Tintic, Utah, USA. *The Canadian Mineralogist*, **58**(4), 533–542.

Kampf A.R., Housley R.M., Rossman G.R., Yang H., Downs R.T. (2020c) Adanite, a new lead-tellurite-sulfate mineral from the North Star mine, Tintic, Utah, and Tombstone, Arizona, USA. *The Canadian Mineralogist*, **58**, 403–410.

Kampf A.R., Missen O.P., Mills S.J., Ma C., Housley R.M., Chorazewicz M., Marty J., Coolbaugh M., Momma K. (2022). Matthiasweilite, PbTe⁴⁺O₃, a new tellurite mineral from the Delamar mine, Lincoln County, Nevada, USA. *The Canadian Mineralogist*, **60**, 805–814.

Kampf A.R., Mills S.J., Housley R.M., Ma C., Thorne B. (2023) Tombstoneite, a new mineral from Tombstone, Arizona, USA, with a pinwheel-like $Te^{6+}O_3(Te^{4+}O_3)_3$ cluster. *Mineralogical Magazine*, **87**, 10–17.

Kardashevskaia V.N., Anisimova G.S., Badanina E.V., Bocharov V.N., Ponomareva N.I. (2020) [Formation conditions of the Bodorono gold deposit, Sakha (Yakutia)]. Zapiski RMO [Proceedings of the Russian Mineralogical Society], 149(3), 96–110. (in Russian)

Kasatkin A.V. (2019) New findings of rare minerals at the territory of the Former Soviet Union states. *Mineralogical Almanac*, **24**(2), 4–47.

МИНЕРАЛОГИЯ/MINERALOGY 9(1) 2023

Kasatkin A.V. (2021) New findings of rare minerals in Russia. Part II. *Mineralogical Almanac*, **26**(2), 20–58.

Kasatkin A.V., Anisimova G.S., Nestola F., Plášil J., Sejkora J., Škoda R., Sokolov E.P., Kondratieva L.A., Kardashevskaia V.N. (2022) Amgaite, Tl³⁺₂Te⁶⁺O₆, a new mineral from the Khokhoyskoe gold deposit, Eastern Siberia, Russia. *Minerals*, **12**, 1064.

Kasatkin A.V., Kuznetsov A.M., Arzamastsev N.A. (2022) [Ore minerals of the Buranovskoe tungsten deposit (Southern Urals)]. *Mineralogiya [Mineralogy]*, **8**(3), 23–46. (in Russian)

Popova V.I., Popov V.A., Rudashevskiy N.S., Glavatskikh S.F., Polyakov V.O., Bushmakin A.F. (1987) [Nabokoite $Cu_7TeO_4(SO_4)_5$ · KCl and atlasovite $Cu_6Fe^{3+}Bi^{3+}O_4(SO_4)_5$ · KCl – new minerals of volcanic exhalations]. Zapiski VMO [Proceedings of the Russian Mineralogical Society], **116**(6), 92–100. (in Russian)

Kim A.A. (2000) [Gold-telluride-selenide mineralization of the Kuranakh gold deposit (Central Aldan)]. Zapiski VMO [Proceedings of the Russian Mineralogical Society], **129**(5), 51–57. (in Russian)

Kim A.A., Zayakina N.V., Lavrentiev Y.G. (1982) [Yafsoanite, (Zn_{1.38}Ca_{1.36}Pb_{0.26})₃Te₁O₆, a new tellurium mineral]. *Zapiski VMO [Proceedings of the Russian Mineralogical Society]*, **111**(1), 118–121. (in Russian)

Kim A.A., Zayakina N.V., Lavrentiev Y.G., Mokhotko V.F. (1988) [V,Si variety of dugganite – first find in USSR]. *Mineralogicheskiy Zhurnal [Mineralogical Magazine]*, **10**(6), 85–89. (in Russian)

Kim A.A., Zayakina N.V., Mokhotko V.F. (1990) [Kuksite $Pb_3Zn_3TeO_6(PO_4)_2$ and cheremnykhite $Pb_3Zn_3TeO_6(VO_4)_2$ – new tellurates from the Kuranakh gold deposit (Central Aldan, Southern Yakutia)]. *Zapiski VMO* [*Proceedings of the Russian Mineralogical Society*], **119**(5), 50–57. (in Russian)

Kovalenker V.A., Plotinskaya O.Yu. (2005) Te and Se mineralogy of Ozernovskoe and Prasolovskoe epithermal gold deposits, Kuril-Kamchatka volcanic belt. *Geochemistry, Mineralogy and Petrology*, **43**, 118–123.

Missen O.P., Kampf A.R., Mills S.J., Housley R.M., Spratt J., Welch M.D., Coolbaugh M.F., Marty J., Chorazewicz M., Ferraris C. (2019) The crystal structures of the mixed-valence tellurium oxysalts tlapallite, (Ca,Pb)₃ CaCu₆[Te⁴⁺₃Te⁶⁺O₁₂]₂(Te⁴⁺O₃)₂(SO₄)₂· 3H₂O, and carlfriesite, CaTe⁴⁺₂Te⁶⁺O₈. *Mineralogical Magazine*, **83**, 539–549.

Missen O.P., Ram R., Mills S.J., Etschmann B., Reith F., Shuster J., Smith D.J., Brugger J. (2020) Love is in the Earth: A review of tellurium (bio)geochemistry in surface environments. *Earth-Science Reviews*, **204**, 103150.

Murzin V.V. (1997) [Rare ore minerals of Priozernoe gold-quartz deposit (Northern Urals)]. *Uralskiy mineralogicheskiy sbornik [Ural Mineral Digest]*, **7**, 82–89. (in Russian)

Okrugin V.M., Andreeva E.D., Yablokova D.A., Okrugina A.M., Chubarov V.M., Ananiev V.V. (2014) [New data on ores of Aginskoe gold-telluride deposit (Central

МИНЕРАЛОГИЯ/MINERALOGY **9**(1) 2023

Kamchatka)]. Materials of annual conference dedicated to the Volcanologist's Day «Volcanism and related processes». Petropavlovsk-Kamchatskiy, IViS DVO RAN, 335–341. (in Russian)

Pekov I.V., Vlasov E.A., Zubkova N.V., Yapaskurt V.O., Chukanov N.V., Belakovskiy D.I., Lykova I.S., Apletalin A.V., Zolotarev A.A., Puschcharovsky D.Y. (2016) Raisaite, CuMg[Te⁶⁺O₄OH)₂]·6H₂O, a new mineral from Chukotka, Russia. *European Journal of Mineralogy*, 28, 459–466.

Pekov I.V., Siidra O.I., Vlasov E.A., Yapaskurt V.O., Polekhovsky Y.S., Apletalin A.V. (2018) Ilirneyite, $Mg_{0.5}[ZnMn^{3+}(TeO_3)_3] \cdot 4.5H_2O$, a new mineral from Chukotka, Russia. *The Canadian Mineralogist*, **56**, 913–921.

Pekov I.V., Britvin S.N., Pletnev P.A., Chukanov N.V., Belakovskiy D.I., Yapaskurt V.O. (2021) Ozernovskite, IMA 2021-059. CNMNC Newsletter 63; *Mineralogical Magazine*, **85**, 910–915.

Pekov I.V. Britvin S.N. Pletnev P.A., Yapaskurt V.O., Belakovskiy D.I., Chukanov N.V., Vigasina M.F., Ponomarev A.P. (2022) Rudolfhermannite, IMA 2021-099. CNMNC Newsletter 66, *European Journal of Mineralogy*, **34**, 253–257.

Rakhimov I.R., Saveliev D.E., Shagalov E.S., Ankusheva N.N., Pankrushina E.A. (2022) [Geology, mineralogy, geochemistry and formation conditions of the Tukan gold-quartz deposit (Khudolazovo Trough, Southern Urals)]. *Litosfera [Litosphere]*, **22**(2), 200–218. (in Russian)

Sidorov V.A., Volkov A.V., Volfson A.A., Sidorov A.A. (2007) Gold-bismuth-telluride mineralization in the Kontaktovyi granite-porphyry stock (Northeast Russia). *Doklady Earth Sciences*, **416**(6), 789–793.

Spiridonov E.M. (1980) [Balyakinite CuTeO₃ – a new mineral from the oxidation zone]. *Doklady Akademii Nauk SSSR [Doklady Academy of Sciences of the USSR]*, **253**(6), 1448–1450. (in Russian)

Spiridonov E.M. (1991) [Composition and structure of the bilibinskite-bogdanovite mineral group]. *Novye dannye o mineralakh [New Data on Minerals]*, **37**, 138–145. (in Russian)

Spiridonov E.M. (2008) Fe-dominant bogdanovite from cementation zone of the Aginsky gold-telluride deposit, Kamchatka Peninsula, Russia. *New Data on Minerals*, 43, 143–145.

Spiridonov E.M. (2011) Bilibinskite, (Au₅₋₆Cu₃₋₂)₈(Te,Pb,Sb)₅, from the cementation zone of the Aginskoe, Kamchatka and Pionerskoe, Sayan Mountains gold-telluride deposits. *New Data on Minerals*, **46**, 162–164.

Spiridonov E.M., Chvileva T.N. (1979a) [Bezsmertnovite Au₄Cu(Te,Pb) – a new mineral from the oxidation zone of the Far East deposits]. *Doklady Akademii Nauk SSSR [Doklady Academy of Sciences of the USSR]*, **249**, 185–189. (in Russian)

Spiridonov E.M., Chvileva T.N. (1979b) [Bogdanovite $Au_5(Cu,Fe)_3(Te,Pb)_2$ a new mineral of the group of gold intermetallic compounds]. *Vestnik Moskovskogo* *Universiteta, ser. Geologiya [Bulletin of Moscow University, Series Geology]*, **1**, 44–52. (in Russian)

Spiridonov E.M., Bezsmertnaya M.S., Chvileva T.N., Bezsmertny V.V. (1978) [Bilibinskite, Au₃Cu₂PbTe₂ – a new mineral of gold-telluride deposits]. *Zapiski VMO* [Proceedings of the Russian Mineralogical Society], **107**(3), 310–315. (in Russian)

Trifonov V.P. (1948) [Gold deposits of the northern part of Central Urals]. In: 200 let zolotoy promyshlennosti Urala [200 Years of Gold Industry of the Urals]. Sverdlovsk, UFAN SSSR, 169–176. (in Russian)

Voloshin A.V., Karpov S.M., Chernyavsky A.V. (2015) [New data on minerals. The first findings in Russia and Kola region]. In: *Geologiya i strategicheskie poleznye iskopaemye Kol'skogo regiona [Geology and Strategic Mineral Deposits of the Kola Region]*. Apatity, K & M, 244– 250. (in Russian)

Wang D., Liu J., Zhai D., Carranza E.J.M., Wang Y., Zhen S., Wang J., Liu Z., Zhang F. (2019) Mineral paragenesis and ore-forming processes of the Dongping gold deposit, Hebei province, China. *Resource Geology*, **69**(3), 287–313. Warr L.N. (2021) IMA-CNMNC approved mineral symbols. *Mineralogical Magazine*, **85**, 291–320.

Weil M., Shirkhanlou M., Füglein E., Libowitzky E. (2018) Determination of the correct composition of «hydrous lead(II) oxotellurate(IV)» as PbTeO₃, crystallizing as a new polymorph. *Crystals*, **8**, 51.

Welch M.D., Rumsey M.S., Kleppe A.K. (2016) A naturally-occurring new lead-based halocuprate(I). *Journal of Solid State Chemistry*, **238**, 9–14.

Williams S.A. (1980) Schieffelinite, a new lead tellurate-sulphate from Tombstone, Arizona. *Mineralogical Magazine*, **43**, 771–773.

Yablokova S.V., Dubakina L.S., Dmitrik A.L., Sokolova T.V. (1975) [Kuranakhite, a new supergene Te mineral]. Zapiski VMO [Proceedings of the Russian Mineralogical Society], **104**(3), 310–313. (in Russian) УДК 549.0 (470.55)

DOI: 10.35597/2313-545X-2023-9-1-2

ПАРАГЕНЕЗИСЫ МИНЕРАЛОВ В СКАРНАХ ШИШИМСКОЙ КОПИ НА ЮЖНОМ УРАЛЕ

В.А. Попов, М.А. Рассомахин

Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН, г. Миасс, Челябинская обл., 456317 Россия; popov@mineralogy.ru Статья поступила в редакцию 09.01. 2023 г., принята к печати 16.02.2023 г.

MINERAL ASSEMBLAGES OF THE SHISHIM MINE IN THE SOUTHERN URALS

V.A. Popov, M.A. Rassomakhin

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

Received 09.01.2023, accepted 16.02.2023

Аннотация. Сложный комплекс горных пород в районе Шишимской копи на Южном Урале изучен в минералого-петрографическом аспекте. Разные скарновые парагенезисы с преобладанием пироксена, граната, везувиана, монтичеллита, хлорита и эпидота развиты по габброидам и гранитоидам. Параллельно со скарнами образовались дайки карбонатитов и хлоритолитов, а также тела карбонатитпегматитов и хлоритолит-пегматитов. Уточнена диагностика породообразующих минералов, изучены второстепенные и акцессорные минералы горных пород, среди которых привлекают внимание алланит, ангидрит, апатит, бадделеит, барит, валлериит, кальциртит, перовскит, цирконолит, циркон.

Ключевые слова: скарны, карбонатиты, хлоритолиты, Южный Урал.

Abstract. Mineralogy and petrography of complex rocks in area of the Shishim mine in the South Urals is studied. Various skarn assemblages with dominant pyroxene, garnet, vesuvianite, monticellite, chlorite and epidote are developed after gabbroids and granitoids. The formation of skarns was accompanied by the formation of carbonatite and chloritolite dikes, as well as the bodies of carbonatite-pegmatites and chloritolitepegmatites. The rock-forming minerals are refined and secondary and accessory minerals of rocks are studied including allanite, anhydrite, apatite, baddeleyite, barite, calcirtite, perovskite, valleriite, zircon, and zirconolite. Keywords: skarns, carbonatites, chloritolites, Southern Urals.

Для цитирования: Попов В.А., Рассомахин М.А. Парагенезисы минералов в скарнах Шишимской копи на Южном Урал. Минералогия, 9(1), 23-44. DOI: 10.35597/2313-545X-2023-9-1-2 For citation: Popov V.A., Rassomakhin M.A. Mineral assemblages of the Shishim mine in the Southern Urals. Mineralogy, 9(1), 23–44. DOI: 10.35597/2313-545X-2023-9-1-2.

Введение

Минералам знаменитой Шишимской копи на Южном Урале посвящено много публикаций (Мушкетов, 1877; Кухаренко, 1943; Мясников, 1954; Попов, 2001, 2011; Ненашева, Агаханов, 2016). Количество минералов и их разнообразие в районе копи постепенно растут, увеличивается число парагенезисов, слагающих геологические тела – жилы, линзы, дайки, метасоматические и брекчиевые зоны. По ним можно предположить, что копь находится в тектоническом узле со сложной геологической историей, но небольшое число горных выработок и слабое вскрытие мелких геологических тел не позволяют создать представительную модель (карту) этого замечательного объекта. На базе имеющихся горных выработок мы расширили представления о генезисе объекта по новым минералогическим данным, полученным при пересмотре каменного материала в отвалах копи. Исследования проведены визуально и с использованием микроскопических и электронно-микроскопических данных, полученных на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega 3 sbu (Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН, аналитик М.А. Рассомахин). Химические анализы минералов представлены в таблицах 1–4.

На рисунках использованы следующие аббревиатуры: Aln – алланит-(Ce), Amf – амфибол, And – андрадит, Ap – апатит, Bdy – бадделеит, Brc – брусит, Brt – барит, Ca, Cal – кальцит, Chl – хлорит, Chu – клиногумит, Clg – гидроксилклиногумит, Czt, Clz – кальциртит, Di – диопсид, Ep – эпидот, Gk – гейкилит, Gr – гроссуляр, Ilm – ильменит, Mag, Mgt – магнетит, Mon – монтичеллит, Prv – перовскит, Rt – рутил, Srp – серпентин, Tau – таумасит, Thm – томсонит-Ca, Ti-Mgt – титаномагнетит, Tr – тремолит, Ttn, Tnt – титанит, Val –валлериит, Vez – везувиан, Zr – циркон, Zrl, Zrn – цирконолит.

Шишимская копь находится на Южном Урале в Шишимских горах в 8 км западнее города Златоуста и в 5 км к югу от деревни Медведевка. Копь представляет собой небольшой карьер на северном крутом берегу речки Бравиловки приблизительно в 700 м на восток от впадения ее в реку Ай (рис. 1).

История исследований и краткие геологические данные по району копи

Скарновые минеральные ассоциации Шишимской копи известны давно (Мушкетов, 1877). Копь заложил П. Барбот-де-Марни в 1833 г. для добычи друз крупнокристаллического хлорита (рис. 2). В разное время разработки копи здесь находили синий и розовый апатит, шпинель, эпидот, пирит, клинтонит (ксантофиллит), монтичеллит, голубой кальцит и другие минералы. Дискуссионная находка П.В. Еремеевым включений алмаза в ксантофиллите также относится к Шишимской копи. Несмотря на



Рис. 1. Географическое положение Шишимской копи в районе города Златоуста (указано стрелкой) (а) и геологическая схема строения района копи (б).

1 – Айская свита, углисто-глинистые кварцевые сланцы; 2 – саткинская свита, доломиты, известняки, углисто-глинистые, кремнисто-глинистые сланцы, кремни; 3 – бакальская свита, малобакальская подсвита, аргиллиты, алевролиты, кварцитовидные песчаники; 4 – кувашская свита, метаморфизованные кислые вулканиты и их туфы, кристаллические двуслюдяные кварцевые сланцы, кварциты, конгломераты, доломитовые мрамора, кварцито-песчаники; 5, 6 – кусинско-копанский клинопироксенит-габбро-гранитовый комплекс: 5 – первая фаза: габбро, габбронориты, горнблендиты, клинопироксениты; 6 – вторая фаза: граниты.

Fig. 1. Geographical location of the Shishim mine in area of the town of Zlatoust (indicated by arrow) (a) and geological scheme of the area of the mine (6).

1 – Ai Formation, carbonaceous-clayey quartz shale; 2 – Satka Formation, dolomite, limestone, carbonaceous-clayey and siliceous-clayey shale, chert; 3 – Bakal Formation, Maly Bakal Subformation, claystone, siltstone, quartzite sandstone; 4 – Kuvash Formation, metamorphosed felsic volcanic rocks and their tuff, crystal two-mica quartz schist, quartzite, conglomerate, dolomite marble, quartzite sandstone; 5, 6 – Kusa-Kopansky clinopyroxenite-gabbro-granite complex: 5 – first phase: gabbro, gabbronorite, hornblandite, clinopyroxenite; 6 – second phase: granite.



Рис. 2. Друза хлорита. Шишимская копь, выработка Егорова.

Fig. 2. Chlorite druse. Shishimskaya mine, Egorov mine.

сомнения А.А. Кухаренко (1943), алмаз в этой копи достаточно вероятен в карбонатитовой ассоциации.

По данным разных исследователей возникли различные модели геологического строения района Шишимской копи. Первое обширное описание находится в работе И.В. Мушкетова (1877, с. 147): «...мои наблюдения несколько отличаются от наблюдений Гофмана, который говорит, что Шишимская копь заложена в тальковом сланце, залегающем в слюдяном. Описанный мною состав копи может служить указанием на весьма энергичный метаморфизм диоритовых пород, которые, изменяясь, дали начало образованию этих разнообразных *сланцеватых полос*, в которых выделялись отдельные минералы» (рис. 3). Схема И.В. Мушкетова внемасштабная, р. Ай находится почти в километре на запад от копи.

Полосчатое расположение разных минеральных тел через 77 лет более подробно описал В.С. Мясников (1954), не приведя собственной схемы. С востока на запад в обнажениях вдоль крутого северного берега р. Бравиловки он перечислил следующие образования: кварцевая жила мощностью 2.5 м в хлоритовой мелкозернистой породе; крупнозернистое габбро (А – на схеме Мушкетова); эпидотизированное габбро с участками амфиболовой породы (Б? – на схеме); пласт плотной магнетит-хлоритовой породы (дайка?); зеленый хлоритовый сланец; выветрелая хлорит-диопсидовая порода с клиногумитом; лейхтенбергитовый сланец с разнообразными минералами (Е? – по Мушкетову) - «тальк-апатит», лейхтенбергит, хлорошпинель, гематит, магнетит, магнезиоферрит, андрадит, перовскит, ксантофиллит, пятна и скопления граната с лейхтенбергитом и перовскитом (в миаролах?); гранат-везувиановые породы в ядре линзы; амфиболит с дайкой мелкозернистого габбро, эпидотизированного и местами рассеченного прожилками аплита по ряду поперечных трещин; вместе с этими прожилками наблюдаются турмалин, альбит, пирит и актинолит; микрогаббро подверглось местами



Рис. 3. Шишимская копь. Зарисовка И.В. Мушкетова (1877).

А – диорит (= габбро – В.П.); В – роговообманковая порода; С – желтый эпидозит; D – хлоритовый сланец; Е – тальк-хлоритовый сланец с гематитом и жилами эпидозита, на границе которого встречаются мороксит (синий мелкозернистый апатит?), «талькапатит», шпинель, гидраргиллит, эпидот, фелькнерит (гидроталькит), ксантофиллит (клинтонит) с алмазом; М – Барботовская яма.

Fig. 3. The Shishim mine. Sketch by I.V. Musketov (1877).

A – diorite (= gabbro – V.P.); B – hornblende rock; C – yellow epidosite; D – chlorite shale; E – talc-chlorite shale with hematite and epidosite veins, with moroxite (blue fine-grained apatite?), «talcapatite», spinel, hydrargillite, epidote, felknerite (hydrotalcite), xanthophyllite (clintonite) with diamond at the contact; M – Barbot pit.

Рис. 4. Геологический план района Шишимской копи по Л.И. Кравцовой (1954 г.).

1 – пироксениты; 2 – габбро; 3 –скарнированное габбро; 4 – граниты; 5 – магнетитовые тела; 6 – доломитовые мраморы; 7 – змеевики; 8 – скарны; 9 – канавы; 10 – шурфы; 11– карьер; 12 – обнажения.

Fig. 4. Geological plan of the Shishim mine area after L.I. Kravtsova (1954).

1 – pyroxenite; 2 – gabbro; 3 – skarn gabbro; 4 – granite; 5 – magnetite bodies; 6 – dolomite marble; 7 – serpentine; 8 – skarn; 9 – trenches; 10 – mines; 11– quarry; 12 – outcrops.

гранатизации (!); несколько метров к западу в выработке Егорова добывался лейхтенбергит (друзы) и здесь же отмечен прослой мощностью 0.5 м амфибол-хлоритовой породы (дайка? – В.П.); серпентинхлоритовая сильно выветрелая порода с миаролами граната, перовскита и кальцита; хлорит-гранатдиопсидовая порода; темно-зеленый хлоритовый сланец с пустотами и «тальк-апатитом»; пласт гранатовой породы мощностью 0.3 м; габбро. Итого 13 тел разных горных пород.

К северу от Шишимской копи В.С. Мясниковым упомянуты тела мраморов, но без карты трудно определиться с их местоположением. В настоящее время нами здесь установлены небольшие тела кальцитовых карбонатитов, аналогичных некоторым карбонатитам в Медведёвском мраморном карьере (в 4 км севернее) (Попов, 2011).

Крупномасштабный план района копи (рис. 4) составила в 1954 г. Л.И. Кравцова из Свердловского горного института. Тело «мраморов» на ее плане не выглядит «ксенолитом известняков», прореагировавших с габбро с образованием скарнов со всех сторон. Все тела карбонатных пород в этом участке оказались карбонатитами.

Полосчатое сложение блока разнообразных пород и наличие даек мелкозернистых габбро и гранитов указывают на существование разломной структуры в массиве габбро, где происходило формирование скарновой и карбонатитовой минерализации. Обратим внимание на то, что дайки мелкозернистых габбро и гранитов, секущие неоднородное габбро, также скарнированы. Нами в нескольких участках наблюдались тела хлоритолитов, амфибол-хлоритовых пород, магнетит-хлоритовых пород с четкими (магматическими¹) границами с те-



лами вмещающих пород. Практически во всех хлоритовых породах есть кубические, кубооктаэдрические или ромбододекаэдрические кристаллы перовскита с фрагментами индукционных поверхностей с хлоритом. В крупнозернистых друзовых агрегатах карбонатит-пегматитов встречаются срастания хлорита, диопсида, шпинели, перовскита и кальцита.

Особый интерес представляют миаролы и жилы с голубоватым крупнозернистым кальцитом, с которым частично одновременно выросли мелкие ромбододекаэдры перовскита и крупные кристаллы апатита, шпинели и монтичеллита (рис. 5). Миаролы находятся в сложном скарновом агрегате, состоящем из мелкозернистого желтого андрадита, сероватого и коричневого монтичеллита, форстерита, таблитчатого бесцветного диопсида, зеленого и бесцветного клинохлора, кальцита и мелких кристаллов перовскита.

Тела магматических и метасоматических пород находятся в сложном переплетении в длительно живущей трещинной тектонической структуре,

¹— *Прим. ред.* Терминология в статье представлена в авторской редакции.



Рис. 5. Крупные кристаллы апатита (а), шпинели (б) и монтичеллита (в) в кальцитовых карбонатит-пегматитах Шишимской копи.

На поверхности кристалла шпинели видны желобки растворения вдоль основных и оперяющих трещин. Кальцит имеет голубой оттенок. Косое освещение.

Fig. 5. Coarse crystals of apatite (a), spinel (b) and monticellite (c) in calcite carbonatite-pegmatites of the Shishim mine. The surface of the spinel crystal exhibit dissolution grooves along the main and splay fractures. Calcite has a blue tint. Oblique light.

в которой видны следы многократного брекчирования и сдавливания с образованием зон рассланцевания, магматических брекчий, зеркал скольжения, многообразного метасоматоза. Некоторые часто встречающиеся магматиты и метасоматиты охарактеризованы ниже.

Минералы и парагенезисы распространенных пород

Самыми древними породами на участке по относительному возрасту являются амфиболовые габбро, участками с пегматоидными миаролами и более крупными пегматитовыми телами (рис. 6). Дайки долеритов и гранитоидов, жилы магнетита являются секущими по отношению к габбро.

После становления габбрового массива развился масштабный полифациальный процесс скарнирования с комплементарным (пространственно взаимодополняющим) образованием карбонатитов. В тектонической трещинной структуре скарнированию подвергнуты все наблюдаемые разновременные магматические тела. Масштабность скарнирования определялась развитием трещиноватости в пространстве и во времени. Минеральные фации скарнов различаются количественными соотношениями минералов и парагенезисов: эпидота, пироксена, граната, амфибола, монтичеллита, хлорита, магнетита, пирита и др. (рис. 6 и 7). Перечисленные минералы скарнов могут быть как синхронными (парагенезисы), так и последовательными (ассоциации).



Рис. 6. Неоднородно скарнированное амфиболовое габбро в контакте с габбро-пегматитом.

Видны участки с гранатом (красновато-коричневые), эпидотом (желтовато-зелёные), альбита с клиноцоизитом (белые), магнетита с рутилом (коричнево-серые псевдоморфозы по титаниту). Косое освещение полированного образца.

Fig. 6. Amphibole gabbro variously replaced by skarn assemblages at the contact with gabbropegmatite.

There are areas with garnet (reddish brown), epidote (yellowish green), albite with clinocoisite (white), magnetite with rutile (brown-gray pseudomorphoses after titanite). Oblique light of polished sample.

Скарнированное габбро (рис. 6) под бинокуляром обнаруживает на сколе большое количество мелких (0.1 мм) октаэдрических метакристаллов магнетита с блестящими гранями. По плагиоклазу



Рис. 7. Скарнированное крупнозернистое габбро: а – эпидотизированное с метакристаллами пирита (лимонитовые псевдоморфозы); б – неоднородно хлоритизированное.

Косое освещение полированных образцов.

Fig. 7. Coarse-grained gabbro with skarn assemblages: a – epidotized with pyrite metacrystals (limonite pseudomorphoses); δ – variously chloritized.

Oblique light of polished samples.



Рис. 8. Полиминеральные псевдоморфозы по первичному титаниту в габбро: а – общий вид псевдоморфоз в полировке при косом освещении; б – BSE-фото: а – магнетит, b – титанит, с – андрадит, d – эпидот, е – винчит с Cr и V, f – ванадистый эпидот, i – винчит, h – альбит, j – диопсид-геденбергит.

Здесь и далее буквами обозначены точки анализов.

Fig. 8. Polymineral pseudomorphoses after primary titanite in gabbro: a - general view of pseudomorphoses in polished sample under oblique light; <math>6 - BSE image: a - magnetite, b - titanite, c - andradite, d - epidote, e - wincite with Cr and V, f - V-bearing epidote, i - wincite, h - albite, j - diopside-hedenbergite.

Hereinafter, letters indicate the analytical points.

развились агрегаты эпидота (иногда с альбитом), хлорита, местами есть метакристаллы пирита. По амфиболу развиты тонкозернистые агрегаты пироксена с титанитом и пылевидным магнетитом, а иногда струйчато проявлен мелкий барит. По первичному титаниту местами возникли псевдоморфозы, состоящие из магнетита, андрадита, эпидота, рутила и реликтов титанита (рис. 8). По первичному ильмениту в ориентированном срастании с магнетитом возникли магнетит-рутиловые синтаксические псевдоморфозы (рис. 9). Фактически осталась лишь тень структуры крупнозернистого габбро, а все ее минералы – новообразованные, и породу можно называть скарном (?). Даже в небольших миароловых пустотах видны поздние минералы: диопсид, томсонит и таблитчатые двойники магнетита (рис. 10). В данном случае по каждому из первичных минералов габбро возникают разные псевдоморфозы (рис. 8–11), которые усложнены метакристаллами пирита, магнетита и барита, развитые независимо от исходных минералов (рис. 7 и 11).

Химические особенности минералов скарнированного габбро изученного образца (рис. 6) проявлены в эмпирических кристаллохимических

Парагенезисы минералов в скарнах Шишимской копи на Южном Урал Mineral assemblages of the Shishim mine in the Southern Urals



Рис. 9. Замещение ильменит-магнетитового агрегата (n) рутил-магнетитовым синтаксическим агрегатом вдоль трещин: слева – общий вид неполной псевдоморфозы; справа – фрагмент с коркой магнетит-титаномагнетитового агрегата и титанитового агрегата.

Здесь и на рис. 10-12, 13б, 14, 16-18, 20, 21, 23 - BSE-фото.

Fig. 9. Replacement of ilmenite-magnetite aggregate (n) by rutile-magnetite syntactic aggregate along fractures: left-general view of partial pseudomorphosis; right – fragment with a crust of magnetite-titanomagnetite aggregate and titanite aggregate. Here and in Figs. 10–12, 136, 16–18, 20, 21, 23 – BSE images.



Рис. 10. Диопсид-магнетит-томсонитовый агрегат в миароле скарнированного габбро.

Fig. 10. Diopside-magnetite-thomsonite aggregate in miarole altered gabbro.

формулах² магнетита (а) $(Fe_{0.99}Mn_{0.01})(Fe_{1.95}Cr_{0.03}V_{0.01})$ Ni_{0.01}) O₄, титанита (b, табл. 1, № 17) $(Ca_{1.02}Ti_{0.93}Al_{0.03}Cr_{0.01}Fe_{0.01})SiO_5$, андрадита (c, табл. 1, № 9) (Са_{2.97}Мп_{0.03})(Fe_{1.41}Al_{0.50}Ti_{0.06}V_{0.03})Si₃O₁₂, эпидота с V (d, f, табл. 1, № 14, 15) (Са₂Аl_{2.22}Fe_{0.67}V_{0.11})Si₃O₁₂ (OH), винчита с Cr и V (е, g, табл. 1, № 5, 6) $Na_{0.19}Ca_{1.94}Mg_{3.41}Fe_{1.30}Cr_{0.10}V_{0.06}Mn_{0.02}Al_{0.08}$ (Si_{7.6}Al_{0.4})O₂₂(OH)₂, альбита (h) $Na_{0.95}Ca_{0.06}$ Fe_{0.01}Al_{1.10}Si_{2.89}O₈, диопсида-геденбергита (B03можно, в тонком срастании с амфиболом) (j) $Na_{0.2}K_{0.02}Mg_{0.58}Ca_{0.44}Fe_{0.55}Al_{0.18}V_{0.01}Cr_{0.01}Mn_{0.01}$ Ті_{0.01} (Si_{1.64}Al_{0.36})О₆, рутила (l) Ті_{0.98}Fe_{0.02}O₂, барита (m) Ва_{0.91}Са_{0.06}Sr_{0.01}Fe_{0.02}SO₄, ильменита (n) Fe_{0.72}Mn_{0.27}Mg_{0.04}Ti_{0.97}O₃, томсонита-Са (р, табл. 1, № 19) (Na_{1.05}Ca_{1.61})(Al_{4.88}Si_{5.43})О₂₀ · 6H₂O. Примеси V, Ni, Cr и Mn установлены во многих минералах, а также разный состав одного минерала в разных частях агрегата или пирамидах нарастания одного индивида (например, магнетита – рис. 9). Мелкие метакристаллы магнетита имеют вид блестящих октаэдров, а в агрегате с томсонитом это таблитчатые двойники по {111}. Метакристаллы пирита имеют форму куба с грубыми штрихами от пересечений {210}. Мелкая «сыпь» метакристаллов барита развита в виде локальных «струй» (рис. 11б).

В небольшом более деформированном участке габбро рассмотренного выше образца обнаружена другая ассоциация минералов, где преобладают диопсид и серпентин (рис. 12), нет псевдоморфоз по плагиоклазу и амфиболу. Здесь акцессорными

² – *Прим. ред.* Формулы минералов в статье представлены в авторской редакции.



Рис. 11. Структура метасоматических агрегатов при замещении амфибола (а) и ильменит-магнетитового агрегата (б) в исходном габбро (рис. 6).

Слева от ильменит-магнетитового агрегата видны мелкие кристаллы барита (m).

Fig. 11. Structure of metasomatic aggregates after replacement of amphibole (a) and ilmenite-magnetite aggregate (б) in primary gabbro (Fig. 6).

To the left of ilmenite-magnetite aggregate, there are small barite crystals (m).



Рис. 12. Гидроксилапатит и магнетит в диопсиде (а); гейкилит с магнетитом, гидроксилапатитом и цирконолит в серпентиновом агрегате (б).

Fig. 12. Hydroxylapatite and magnetite in diopside (a); geikylite with magnetite, hydroxylapatite and zirconolite in serpentine aggregate (b).

являются гидроксилапатит, гейкилит и цирконолит. Состав минералов в формулах: диопсид (а, табл. 1, N° 4) $Ca_{0.98}Mg_{0.99}Fe_{0.03}(Si_2O_6)$ и (е) $Na_{0.12}Ca_{0.87}$ $Mg_{0.76}Fe_{0.23}Mn_{0.04}Si_2O_6$, серпентин (с, табл. 1, N° 34) $(Mg_{2.89}Fe_{0.07}Al_{0.04})Si_2O_5(OH)_4$, магнетит d) (Fe_{0.86}Mg_{0.14})Fe_2O_4, цирконолит (f, табл. 2, N° 1) (Ca_{0.73}Ce_{0.11}Nd_{0.07}Fe_{0.19})Zr_{0.90}(Ti_{1.62}Fe_{0.38})O_7, гидроксилапатит (b, табл. 3, N° 1) (Ca_{4.91}Sr_{0.04}Fe_{0.02} Ce_{0.02}Nd_{0.01})(P_{2.95}Si_{0.05})O_{12}(OH_{0.72}Cl_{0.28}), титанит (h) Ca_{0.99}Mg_{0.02}Ti_{0.92}Fe_{0.08}(SiO_4)O, гейкилит (g) (Mg_{0.75} Fe_{0.21}Mn_{0.09}Ca_{0.02})(Ti_{0.93}Ta_{0.01}W_{0.01})O_3. Еще один фрагмент изученного образца (рис. 6, справа внизу) представлен везувиан-гранатовой породой (рис. 13 и 14) с резкими границами. Здесь также нет псевдоморфоз по плагиоклазу и амфиболу. Везувиан и гранат зональны и секториальны. Состав граната меняется от гроссуляра до андрадита, что можно увидеть в приведенных кристаллохимических формулах: гроссуляр (d) Ca_{2.99} Al_{1.75}Fe_{0.23}Mn_{0.03}(SiO₄)₃, андрадит (k, табл. 1, 10–12 № 15) Ca_{2.81}Fe_{1.49}Al_{0.44}Ti_{0.09}Mn_{0.08}(SiO₄)₃, титанит (f) CaTi_{0.95}Al_{0.03}Fe_{0.02}(SiO₄)O, везувиан (с, табл. 1, № 16)

МИНЕРАЛОГИЯ/MINERALOGY 9(1) 2023

Таблица 1

Химический состав (мас. %) силикатов Шишимской копи

Table 1

Chemical composition (wt. %) of silicates of the Shishim mine

№ ан.	№ обр.	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	V ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	Cl	Сумма
						Хлорит	ты (клин	охлор)						
1	221j	31.23	-	13.73	-	-	28.44	0.61	0.33	0.19	-	-	_	74.55
2	238a	29.79	_	16.86	14.24	_	26.18	_	_	_	-	_	_	87.08
3	239a	31.40	-	16.19	_	_	27.68	_	_	_	-	_	_	87.16
						Пирокс	ены (ди	эпсид)						
4	220a	55.19	-	-	1.04	_	18.35	25.37	-	_	-	-	_	99.96
	Амфиболы													
5	219e	54.71	-	2.94	10.97	0.20	16.45	13.02	0.69	-	0.24	0.62	_	99.85
6	219g	54.20	-	2.81	11.00	0.23	16.13	11.84	0.95	0.11	0.21	-	0.05	97.54
7	238b	57.74	-	0.60	2.89	-	23.32	13.47	-	-	-	-	_	98.03
8	238c	56.86	—	0.75	6.76	—	20.89	12.69	—	-	-	-	_	97.95
	Гранаты и монтичеллит (13)													
9	219c	37.22	1.01	5.19	20.65	0.44	—	33.61	-	-	0.60	-	_	98.71
10	221k	37.11	1.51	4.65	21.93	1.19	—	31.95	-	-	-	-	_	98.35
11	2211	38.37	1.67	9.16	15.16	0.57	—	34.41	-	-	-	-	-	99.33
12	221b	39.29	-	13.71	10.42	0.42	—	34.91	-	-	-	-	_	98.74
13	242f	37.84	_	_	3.40	0.16	23.81	34.59	_	_	-	-	_	99.80
							Эпидот					~		
14	219d	38.74	0.11	21.18	14.37	-	—	23.82	-	_	0.50	0.95	_	99.67
15	219f	38.55	-	23.63	10.12	_	_	23.02	-	_	2.10	-	_	97.41
						E	Везувиан							
16	221a	38.21	_	17.38	3.62	_	2.57	35.33	_	_	-	-	_	97.11
				Т	итанит ((17), ги	дроксил	клиногу	мит (18)				
17	219б	31.42	37.21	0.87	0.51	_	_	29.29	_	_	-	0.36	_	99.66
18	227g	39.61	0.85	_	0.82	0.48	56.28	_	_	_	-	_	_	99.11
					Том	сонит (1	19), cepr	ентин (2	20)					
19	219p	39.50	0.26	30.13	_	_	_	10.91	3.95	_	_	_	_	84.75
20	220c	42.40	_	1.11	1.76	_	41.50	_	_	_	-	-	_	86.78

Примечание. 1–3 – клинохлор; 4 – диопсид, 5, 6 – винчит; 7 – тремолит (центр); 8 – тремолит (краевая зона кристалла 7); 9 – андрадит; 10 – андрадит (центр); 11 – гроссуляр (краевая зона кристалла 10); 12 – андрадит; 13 – монтичеллит; 14, 15 – эпидот; 16 – везувиан; 17 – титанит; 18 – гидроксилклиногумит (F 1.08 мас. %); 19 – томсонит; 20 – серпентин.

Note. 1–4 – clinochlore; 4 – diopside; 5,6 – wincite; 7 – tremolite (center); 8 – tremolite (rim of crystal 7); 9 – andradite; 10 – andradite (center); 11 – grossular (rim of crystal 10); 12 – andradite; 13 – monticellite; 14, 15 – epidote; 16 – vesuvianite; 17 – titanite; 18 – hydroxylclinohumite (F 1.08 wt. %); 19 – thomsonite; 20 – serpentine.

Са_{18.06}Al_{9.41}(Mg_{2.02}Fe_{1.19}Ti_{0.23})(SiO₄)₁₀(Si₂O₇)₄(OH)₁₀, диопсид (m) CaMg_{0.98}Fe_{0.02}(Si_{1.98}Al_{0.02})O₆, бадделеит (h, табл. 2, № 11) Zr_{0.86}Ca_{0.05}Si_{0.04}Al_{0.02}Fe_{0.01}Hf_{0.0} $_1$ O₂, перовскит (g) CaTiO₃, доломит (i) CaMg(CO₃)₂, клинохлор (j, табл. 1, № 1) Mg_{4.64}Ca_{0.07}Na_{0.07}K_{0.03}Al_{1.19} (Si_{3.42}Al_{0.58})O₁₀(OH)₈. Дополнительными минералами парагенезиса являются титанит, перовскит, доломит и бадделеит.

Таким образом, даже в пределах одного образца вмещающей скарновый комплекс горной породы, которую в полевых условиях мы называли «соссюритизированным габбро», наблюдается

Таблица 2 Химический состав (мас. %) цирконолита (1–5), кальциртита (6–8), циркона (9, 10), бадделеита (11, 12) и алланита-(Ce) (13)

Table 2

32

Chemical composition (wt. %) of zirconolite (1–5), calcirtite (6–8), zircon (9, 10), baddeleyite (11–12) and allanite-(Ce) (13)

² Al ₂ O ₃ Cymm	- 98.47	- 98.15	- 100.00	- 99.54	- 99.18		- 99.73	- 100.00	- 99.28		6 - 99.75	7 100.00		1 0.99 99.51	- 99.83		6 17.68 95.55						
0 ₂ SiO)3 –	57 -		 	 						- 33.4	- 33.0		- 2.0	 		- 32.1						
Jan Th	4.(5 1.5			- 																		
X20	1					2.76		1.64	2.5]		1	I	I								1		
Sm ₂ O	0.63	0.39	Ι	Ι	Ι		I	Ι	Ι		I	Ι		1	Ι	анит-(Се)	I						
Nd ₂ O ₃	3.03	3.07	3.15	I	0.80			Ι	I		I	Ι		1	Ι		5.93						
Pr ₂ O ₃		I	I	I	Ι		I	I	Ι		I	Ι		I	Ι		1.18						
Ce ₂ O ₃	4.79	3.20	5.21	1.04	0.84	циртит	I	I	I	нон	I	I	целеит	I	I		10.54						
HfO ₂	1	I	I	0.20	0.06	Каль	1.16	1.10	1.25	Ци	2.96	2.20	Бад	1.84	1.68	Аллан	I						
ZrO ₂	31.63	32.36	31.65	35.34	34.54		66.16	66.86	66.65		61.57	63.56		91.41	98.00		I						
MnO	I		I	I	I								I	I	I		I	Ι		I	I		I
MgO	1	I	I	I	I		I	I	I		I	I		I	Ι		1.18						
FeO	9.52	9.20	11.71	4.37	4.79			0.45	0.39		1.44	1.16		0.69	Ι		12.22						
TiO ₂	34.02	34.92	36.67	42.70	41.75		18.33	18.19	18.47		I	Ι		I	Ι		1						
CaO	10.84	10.66	11.61	14.23	13.88		14.08	12.77	12.52		0.31	Ι		2.56	0.16		11.64						
№ oбp.	238i	238j	220f	316i	320g					2421	314j	320i		238e	239g		221h	227e		238k			
№ ан	-	7	б	4	5		9	7	8		6	10		11	12		13						

Попов В.А., Рассомахин М.А. Popov V.A., Rassomakhin M.A.



Рис. 13. Везувиан-гранатовый скарн: а – полированный образец, косое освещение; б – структура агрегата (а – везувиан, b – гроссуляр).

Fig. 13. Vesuvian-garnet skarn: a – polished sample, oblique light; 6 – structure of aggregate (a – vesuvian, b – grossular).



Рис. 14. Детали структуры везувиан-гранатового скарна: а – титанит и перовскит-титанитовые срастания (псевдоморфозы?) в везувиановом агрегате; б – доломит-хлоритовые вростки и бадделеит в гранате; в – зональные вростки граната и диопсид в везувиане.

Fig. 14. Details of structure of vesuvian-garnet skarn: a – titanite and perovskite-titanite aggregates (pseudomorphoses?) in vesuvian aggregate; 6 – dolomite-chlorite ingrowths and baddeleyite in garnet; B – zonal garnet ingrowths and diopside in vesuvian.

несколько парагенезисов, возникших частью синхронно (псевдоморфозы по плагиоклазу и по амфиболу) и частью – последовательно («струи» с баритом и магнетит-томсонитовые мелкие «миаролы»).

Далее рассмотрим три горных породы, упомянутых ранее среди тел, вскрытых копью, – это «мраморы» и «прослои хлоритовой породы». В районе копи есть участки слабого рассланцевания, где названные тела имеют четкие контакты, однородную текстуру и порфировую структуру. В разных местах порфировыми вкрапленниками (фенокристами) в темно-зеленой мелкозернистой массе хлорита являются либо тремолит, либо доломит, либо магнетит (рис. 15). Эти тела обладают морфологическими признаками магматических горных пород – хлоритолитов, часто сопровождающих уральские карбонатиты наряду со слюдитами.

Кальцитовые карбонатиты (рис. 15а) имеют среднезернистую структуру с мелкими редкими вкраплениями второстепенных минералов – магнетита (почти магнезиоферрита), гидроксилклиногумита, клинохлора, бадделеита (часты двойники), брусита, валлериита и уранового минерала (рис. 16). Особенности состава минералов карбонатитов видны в эмпирических кристаллохимических формулах: магнетит (а) $(Fe_{0.52}Mg_{0.43}Mn_{0.05})(Fe_{1.98}Al_{0.01}Si_{0.01})$ О4, кальцит (b) $Ca_{0.99}Mg_{0.01}Fe_{0.004}(CO_3)$, клинохлор (с) $Mg_{4.7}Fe_{0.11}Al_{1.16}Ca_{0.02}(Si_{2.82}Al_{1.18})O_{10}(OH)_8$, брусит (d) $Mg_{0.99}Fe_{0.01}(OH_{1.97}F_{0.03})$, бадделеит (e, табл. 2, N 12) $Zr_{0.99}Hf_{0.01}O_2$, гидроксилклиногумит (g, табл.



Рис. 15. Магматические горные породы в районе Шишимской копи: а – кальцитовый карбонатит; б – амфиболовый хлоритолит; в – доломитовый (ромбоэдрические полости) хлоритолит. Косое освещение.

Fig. 15. Igneous rocks in area of the Shishim mine: a - calcite carbonatite; 6 - amphibole chloritolite; <math>B - dolomite (rhombohedral cavities) chloritolite.

Oblique light.



Puc. 16. Второстепенные и акцессорные минералы кальцитовых карбонатитов в районе Шишимской копи. *Fig. 16.* Secondary and accessory minerals of calcite carbonatites in the Shishim mine area.

1, № 18) $Mg_{8.83}Fe_{0.07}Ti_{0.06}Mn_{0.04}(SiO_4)_4(OH_{1.66}F_{0.34}),$ валлериит (h) ($Cu_{2.21}Fe_{1.79}$)($Mg_{2.37}Al_{0.63}$)S₄(OH,O)₆.

Амфиболовые хлоритолиты (рис. 15б) имеют массивную текстуру и мелкозернистую структуру плотного агрегата клинохлора с порфировыми вкрапленниками призматического тремолита. Второстепенными минералами являются кальцит, ильменит и рутил, акцессорными – циркон, цирконолит, торит, алланит (рис. 17): клинохлор (а, табл. 1, № 2) Mg_{3.88}Fe_{1.18}Al_{0.94}(Si_{2.96}Al_{1.04})(OH)₈, тремолит (b, табл. 1, № 7) Ca₂Mg_{4.67}Fe_{0.33}(Si_{7.87}Al_{0.13}) O₂₂(OH)₂, тремолит (с, табл. 1, № 8, более железистый) Ca_{1.9}Mg_{4.32}Fe_{0.78}(Si_{7.88}Al_{0.12})O₂₂(OH)₂, ильменит Fe_{0.95}Mn_{0.03}Mg_{0.02}TiO₃, циркон (е, табл. 2, № 9) Zr_{0.94}Hf_{0.03}Fe_{0.03}SiO₄, рутил (f) Ti_{0.99}Fe_{0.01}O₂,

кальцит (h) $Ca_{0.99}Fe_{0.01}CO_3$, цирконолит (i, табл. 2, N_{2} 1, 2) $Ca_{0.72}$ $Zr_{0.96}Ti_{1.59}Fe_{0.49}Ce_{0.11}Nd_{0.07}Th_{0.06}Sm_{0.01}O_7$, алланит-(Ce) (k, табл. 2, N_{2} 13) ($Ca_{1.16}Ce_{0.36}Nd_{0.20}La_{0.10}$ $Pr_{0.04}Mg_{0.14}$)($Al_{1.98}Fe_{0.99}$)(SiO₄)(Si₂O₇)O(OH). Все минералы имеют индукционные границы одновременного роста, тремолит и клинохлор зональны с более железистой периферией. Рутил с ильменитом нередко образуют синтаксические срастания. В алланите видна зональность и секториальность состава, встречаются участки ферроалланита.

Доломитовые хлоритолиты (рис. 15в) внешне сходны с амфиболовыми или магнетитовыми хлоритолитами. Основной объем породы сложен клинохлором. Вкрапления ромбоэдров доломита на поверхности образцов растворены с образова-



Puc. 17. Минералы амфиболового хлоритолита. *Fig. 17*. Minerals of amphibole chloritolite.



Puc. 18. Минералы амфибол-доломитового хлоритолита. *Fig. 18.* Minerals of amphibole-dolomite chloritolite.

нием полостей, стенки которых покрыты лимонитовыми корками. Второстепенным минералом является тремолит, а акцессорными – ильменит, циркон, рутил, торит, титанит и барит (рис. 18): клинохлор (а, табл. 1, № 3) $Mg_{4.09}Fe_{0.9}Al(Si_{3.11}Al_{0.89}) O_{10}(OH)_8$, тремолит (b) $Ca_{1.92}Mg_{4.84}Fe_{0.24}(Si_{7.87}Al_{0.13}) O_{10}(OH)_2$, ильменит (c) $Fe_{0.95}Mn_{0.04}Mg_{0.01}TiO_3$, рутил (d) $Ti_{0.98}Fe_{0.01}Nb_{0.004}W_{0.005}O_2$, титанит (f) $CaTi_{0.96}Al_{0.02}Fe_{0.02}SiO_5$, циркон (g, табл. 2, № 10) $Zr_{0.94}Hf_{0.02}Fe_{0.04}SiO_4$, барит (i) $Ba_{0.93}Ca_{0.04}Sr_{0.01}Fe_{0.02}$ (SO4).

Среди образцов в отвалах копи часто встречаются скарнированные породы, теневая структура которых напоминает некоторые структуры габбро различного состава (рис. 19). Первичный минеральный состав габбро не сохранился, плагиоклазов нет совсем, светлая часть агрегата пред-

МИНЕРАЛОГИЯ/MINERALOGY **9**(1) 2023

ставлена бесцветным диопсидом, зеленая - клинохлором. На BSE-снимке породы (рис. 19a, 20a) видно, что диопсид Ca_{1.01}Mg_{0.97}Fe_{0.02}Si₂O₆ образовал псевдоморфозы по плагиоклазу, клинохлор Mg_{4.8}Al_{0.98}Fe_{0.22}(Si_{2.98}Al_{1.02})O₁₀(OH)₈ развился преимущественно по амфиболу, скелетовидные и блочные зерна магнетита Fe_{0.91}Mg_{0.06}Mn_{0.01}V_{0.01}Fe₂O₄ ассоциируют с хлоритом. Эти три минерала составляют более 90 % объема породы. Преимущественно в клинохлоровой массе местами с мелким андрадитом Ca2.9Fe1.63Ti0.27Al0.12Mg0.08(SiO4)3 встречаются кальцит CaCO₃, титанит Ca_{0.99}Ti_{0.97}Al_{0.02}Fe_{0.02}SiO₅ и акцессорные перовскит и цирконолит (рис. 20б, в, табл. 2, № 4). В перовските видны ядро (е, табл. 4, N_{2} 8, 9) Ca_{0.92}Ce_{0.03}La_{0.01}Nd_{0.01}Y_{0.01}Nb_{0.01}Ta_{0.002}Fe_{0.03}Al_{0.02} W_{0.01}Th_{0.01}Ti_{0.96}O₃ и периферия (f) Ca_{0.99}Fe_{0.01}Ta_{0.001} ТіО₃. Цирконолит образует либо единичные мелкие


Рис. 19. Скарнированные габбро разной исходной структуры и состава: а – амфибол-плагиоклазового; б – магнетит-пироксен-плагиоклазового; в – магнетит-плагиоклаз-пироксенового?

Полированные образцы, косое освещение.

Fig. 19. Gabbro altered to skarn of different initial structure and composition: a – amphibole-plagioclase; b – magnetite-plagioclase; c – magnetite-plagioclase-pyroxene?

Polished samples, oblique light.





Fig. 20. Minerals of metasomatic magnetite-chlorite-diopside skarn after amphibole-plagioclase gabbro.

включения в клинохлоре, либо сложные псевдоморфозы с перовскитом, титанитом и кальцитом по неизвестному минералу (рис. 20в). Форма индивидов цирконолита близка к скелетной. Под микроскопом видна характерная черта структуры: породообразующие хлорит и пироксен содержат множество мелких и мельчайших включений граната. Между всеми минералами скарна наблюдались индукционные границы одновременного роста.

Скарн (рис. 19б) имеет много общего с предшествующей породой (рис. 19а). Преобладающими по объему минералами являются диопсид, клинохлор и магнетит (рис. 21а), в которых неравномерно вкраплен мелкий андрадит (рис. 21б). Акцессорными минералами являются перовскит, титанит, гидроксилапатит, цирконолит и кальциртит (рис. 21в-е): магнетит (а) $(Fe_{0.93}Mg_{0.05}Mn_{0.02})$ Fe_2O_4 , андрадит (b) $Ca_{2.88}Fe_{1.48}Ti_{0.32}Al_{0.19}Mg_{0.13}(SiO_4)_3$, клинохлор (c) $Mg_{4.84}Al_{0.9}Fe_{0.26}(Si_{3.07}Al_{0.93})O_{10}(OH)_8$, диопсид (d) $CaMg_{0.96}Fe_{0.03}Al_{0.01}Si_2O_6$, перовскит (e, табл. 4, № 10) $CaTi_{0.99}Fe_{0.01}Y_{0.006}Ta_{0.002}O_3$, титанит (f) $CaTi_{0.96}Fe_{0.02}Al_{0.02}SiO_5$, цирконолит (g, табл. 2, № 5) $(Ca_{0.86}Y_{0.08}Ce_{0.02}Nd_{0.02})Zr_{0.98}Hf_{0.001}(Ti_{1.82}Fe_{0.23})O_7$, гидроксилапатит (h, табл. 3, № 6) $Ca_{4.97}Sr_{0.03}(P_{2.9}Si_{0.08}S_{0.03})O_{12}(OH_{0.78}F_{0.15}Cl_{0.07})$, кальциртит (i, табл. 2, № 8) $Ca_2Zr_{4.84}Ti_{2.06}Fe_{0.05}Hf_{0.05}O_{16}$. Все минералы имеют индукционные границы друг с другом. Кальциртит и цирконолит скелетовидны и встречаются в клинох-



Puc. 21. Минералы и структуры скарна, заместившего габбро. *Fig. 21*. Minerals and structures of skarn after gabbro.

лоре. Иногда они образуют срастания друг с другом (синхронны! – рис. 21е). Явных псевдоморфоз в скарновом агрегате не видно, но кучное размещение некоторых минералов (например, магнетита) подчеркивают «тени» предшествующей структуры породы (габбро).

Третья разновидность габброподобного **скар**на (рис. 19в) под микроскопом аналогична двум предыдущим породам по структуре и минеральному составу. Диопсид образовал псевдоморфозы по плагиоклазу, клинохлором замещен амфибол, магнетитом – ильменит. Местами сохранились псевдоморфозы серпентина по оливину? (нет реликтов). Не встречены минералы циркония и апатит. Андрадит и перовскит образуют редкие мелкие включения. Все минералы скарна имеют друг с другом индукционные границы одновременного роста.

В отвалах Шишимской копи особую привлекательность для минералогов и любителей имеют образцы из зон тектонитов с жилами и миаролами карбонатит-пегматитов и крупнозернистых скарнов заполнения полостей (рис. 5 и 22).

терпел деформацию, метасоматоз и цементирование кальцитом. Возникла сложная текстура разновременных агрегатов минералов (рис. 23): кальцит (a) CaCO₃, клинохлор (b) Mg_{4.69}Fe_{0.09}Al_{1.22}(Si_{2.81}Al_{1.19}) О₁₀(ОН)₈, перовскит (с, табл. 4, № 1) Са_{0.99} Fe_{0.02}Zr_{0.01}Ti_{0.99}O₃, гидроксилапатит (d, табл. 3, № 5) Ca₅(P_{1.64}Si_{0.68}S_{0.64}V_{0.04})O₁₂(OH_{0.93}Cl_{0.07}), андрадит (e) Ca₃Fe_{1.77}Al_{0.23}(SiO₄)₃, монтичеллит (f, табл. 1, № 13) Ca_{0.98}Mg_{0.94}Fe_{0.08}SiO₄, гидроксилклиногумит (g) $Mg_{8.83}Ti_{0.08}Fe_{0.07}Mn_{0.02}(SiO_4)_4(OH_{1.7}F_{0.3})$, серпентин (h) $Mg_{2.9}Fe_{0.07}Ca_{0.02}Mn_{0.01}(Si_2O_5)(OH)_4$, таумасит (i) $Ca_{3.07}(S_{0.96}O_4)[Si_{0.98}(OH)_6](CO_3) + 12H_2O_7$ диопсид (k) Ca_{0.98}Mg_{1.02}Si₂O₆, кальциртит (l, табл. 2, № 6) Ca_{2.21}Zr_{4.72}Hf_{0.05}Ti_{2.02}O₁₆. Крупные монтичеллитовые индивиды насыщены мелким гранатом и редкими более крупными вростками клинохлора. На монтичеллит наросла корка хлорит-гранатового агрегата с хлоритовым завершением (рис. 23а). В клинохлоре видна вкрапленность перовскита и гидроксилапатита с необычно высоким содержани-

монтичеллитовый агрегат скарна (рис. 22а) пре-

гидроксилклиногумит-

Крупнозернистый

Попов В.А., Рассомахин М.А. Popov V.A., Rassomakhin M.A.

Таблица 3

Химический состав апатита (мас. %)

Table 3

Chemical	composition	of a	patite ((wt. %)
				` · · · · · ·	

№ ан.	№ обр.	CaO	SrO	FeO	P ₂ O ₅	V ₂ O ₅	SO ₃	SiO ₂	F	Cl	Сумма
1	220b	49.84	0.79	0.32	39.26	_	_	0.59	_	0.50	92.06
2	242d	54.40	_	_	22.67	0.63	9.96	7.98	_	0.60	96.24
3	297f	53.38	_	_	40.24	_	0.19	0.17	0.71	0.31	94.99
4	313n	54.06	_	_	32.54	_	4.03	3.32	0.83	0.71	95.49
5	314f	57.30	_	_	40.03	0.57	1.60	1.23	0.58	0.29	101.6
6	320h	53.98	0.67	_	39.88	_	0.41	0.88	0.56	0.63	97.02

Примечание. Апатит также содержит (мас. %) Се₂O₃ 0.46 и Nd₂O₃ 0.31. *Note.* Apatite also contains (wt. %) Се₂O₃ 0.46 and Nd₂O₃ 0.31.

Химический состав перовскита (мас. %)

№ ан.	№ обр.	CaO	FeO	TiO ₂	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	La ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	WO ₃	Al ₂ O ₃	Σ
1	242c	40.63	0.83	57.82	_	_	—	—	_	_	—	99.63
2	297a	41.51	_	58.49	_	_	—	_	_	_	_	100.00
3	312k	41.04	0.51	58.43	_	_	_	_	_	_	_	99.98
4	313e	39.94	1.59	56.80	_	0.16	_	1.22	_	_	_	99.70
5	313j	40.02	1.45	57.04	_	0.08	—	1.40	_	_	_	99.99
6	314d	40.53	1.50	57.33	_	0.29	—	_	_	_	0.35	100.00
7	314h	40.75	0.81	58.22	_	_	—	—	_	—	0.22	100.00
8	316e	36.65	1.36	54.22	1.03	0.28	1.38	3.16	1.29	0.71	0.60	101.83
9	316f	40.62	0.44	58.49	_	0.17	—	—	—	_	_	99.73
10	320e	41.63	0.33	59.07	_	0.23	—	—	—	—	—	101.63

Chemical composition of perovskite (wt. %)

Примечание. Перовскит также содержит (мас. %): ан. 1 – ZrO₂ 0.34, ан. 8 – Y₂O₃ 0.56 и ThO₂ 0.59, ан. 10 – Y₂O₃ 0.36.

Note. Perovskite also contains (wt. %): an. $1 - ZrO_2 0.34$, an. $8 - Y_2O_3 0.56$ and ThO₂ 0.59, an. $10 - Y_2O_3 0.36$.

ем S и Si в анионной группировке. Около трещин в гидроксилклиногумите развит метасоматический клинохлор с кальцитом по центру трещины (рис. 23б). В диопсид-монтичеллитовом агрегате с мелким кальциртитом по трещине наблюдается таумасит-клинохлоровый агрегат (рис. 23в). В хлоритмонтичеллитовом агрегате встречаются миаролы с хлорит-андрадитовым агрегатом по периферии и перовскит-кальцит-хлоритовым агрегатом в центре (рис. 23г, д). Местами в хлоритовом агрегате наблюдаются таумасит-кальцитовые срастания (рис. 23е).

Брекчированный крупнозернистый хлорит-гидроксилклиногумитовый агрегат, сцементированный хлорит-кальцитовым карбонатитом (рис. 22б), представлен породообразующи-ΜИ гидроксилклиногумитом (g), клинохлором Mg_{5.12}Fe_{0.17}Al_{0.71}(Si_{3.25}Al_{0.75})O₁₀(OH)₈ и каль-(b) цитом (a) Ca_{0.98}Mg_{0.01}Fe_{0.01}CO₃, второстепенными диопсидом (k) Ca_{0.99}Mg_{0.98}Fe_{0.03}Si₂O₆, перов- $Ca_{0.99}Fe_{0.02}Ti_{0.99}O_3$, гидроксилапатискитом (c) $Ca_5(P_{2.94}Si_{0.04}S_{0.02})O_{12}(OH_{0.7}F_{0.21}Cl_{0.09})$ актом И цессорными цирконолитом (l) (Ca_{0.49}Y_{0.23}Ce_{0.10} Nd_{0.08}Pr_{0.01}Mg_{0.05}Mn_{0.04})Zr(Ti_{1.63}Fe_{0.37})O₇ и магнетитом $(Fe_{0.85}Mg_{0.13}Mn_{0.02})Fe_2O_4.$

Table 4

Таблица 4



Puc. 22. Минералы и структуры в деформированных «гнездах» и миаролах скарнового тела Шишимской копи. *Fig. 22.* Minerals and structures in deformed «pockets» and miaroles of a skarn body of the Shishim mine.

Необычный декоративный скарн, состоящий из розового плотного перовскита и замещающего его мелкозернистого темно-коричневого андрадита представлен на рисунке 22в. Среди минералов этого скарна установлены перовскит (табл. 4, № 2) СаТіО₃, андрадит, минерал группы везувиана (?) Ca_{18.69}Al_{6.17} Mg_{2.73}Fe_{2.61}Ti_{1.24}[Si₂ O₇]₄[(SiO₄)₁₀] O(OH)9, Ca2.96Fe1.28Ti0.39Al0.27Mg0.1(Si2.75Fe0.25)O12, титанит CaTi_{0.95}Al_{0.04}Fe_{0.01}TiO₅, клинохлор Mg_{4.59}Al_{1.} $_{19}Fe_{0.20}Ca_{0.01}(Si_{2.88}Al_{1.12})O_{10}(OH)_8$ гидроксилапатит (табл. 3, № 3) Са₅(Р_{2.98}S_{0.01}Si_{0.01})О₁₂(ОН_{0.76}F_{0.2}Cl_{0.04}). Везувиан с клинохлором находятся в мелких секущих жилках, титанит и гидроксилапатит образуют редкие мелкие вкрапления в андрадитовом агрегате. Плотный белый агрегат тонкозернистого хлорита в верхней левой части образца (рис. 22в) тектонически совмещён с перовскит-гранатовой частью.

Фрагмент гидроксилклиногумит-монтичеллиткальцитового **карбонатит-пегматита** представлен на рисунке 22г. Все крупные индивиды породообразующих минералов насыщены мелкими вростками клинохлора и пластинками бесцветного диопсида. По трещинам видна россыпь желтого метасоматического андрадита. В поздних миаролах встречаются агрегаты серпентина и таумасит-хлоритовых срастаний. Для кальцита характерна мелкая сыпь кристаллов перовскита. Химические особенности минералов видны в эмпирических формулах: монтичеллит (а) $CaMg_{0.93}Fe_{0.07}SiO_4$, андрадит (b) $Ca_3Fe_{1.8}Al_{0.13}Ti_{0.04}Mg_{0.03}(SiO_4)_3$, клинохлор (c) $Mg_{5.02}Al_{0.91}Fe_{0.06}Ca_{0.02}(Si_{3.28}Al_{0.72})O_{10}(OH)_8$, гидроксилклиногумит (d) $Mg_{8.87}Ti_{0.07}Mn_{0.05}(SiO_4)_4$ (OH_{1.74}F_{0.26}), диопсид (e) $Ca_{1.03}Mg_{0.97}Si_2O_6$, таумасит (g) $Ca_3(SO_4)$ Si(OH)₆(CO₃) · 12H₂O, кальцит (h) CaCO₃, перовскит (k) (табл 4, № 3) CaFe_{0.01}Ti_{0.99}O₃, серпентин (j) $Mg_{5.82}Fe_{0.13}Ca_{0.05}(Si_{3.91}Fe_{0.09})O_{10}(OH)_8$. Часть минералов имеют эмпирические формулы, близкие к идеальным (кальцит, таумасит).

В некоторых образцах **скарнов** наблюдается полосчатость (зональность?), образованная разными количественными соотношениями одних и тех же минералов (рис. 24а). Слой с преобладанием диопсида выглядит буроватым из-за большого количества мелких включений в диопсиде коричневого граната андрадита (рис. 24а, в). Светлый слой представлен



Puc. 23. Минералы и структуры гидроксилклиногумит-монтичеллитовых скарнов. *Fig. 23*. Minerals and structures of hydroxylclinohumite-monticellite skarns.

массой мелкозернистого бесцветного (белого) клинохлора с редкими вкраплениями более крупного андрадита (рис. 24а, б, правая часть). Акцессорными минералами в этих агрегатах являются гидроксилапатит, кальцит и перовскит. Химические особенности минералов отражены в эмпирических формулах: андрадит (a) Ca₃Fe_{1.83}Al_{0.04}Mg_{0.05} Ti_{0.08}(SiO₄)₃, клинохлор (b) Mg_{4.9}Al_{0.92}Fe_{0.18}(Si₃Al)O₁₀(OH)₈, перовскит (e) (табл. 4, № 4, 5) Са_{0.96}Се_{0.01}Fe_{0.03}Ta_{0.002}TiO₃, кальцит (f) Ca_{0.92}Mg_{0.04}Mn_{0.03}Fe_{0.01}CO₃, диопсид (i) Ca_{0.98}Mg_{0.9} ₆Fe_{0.06}Al_{0.06}Ti_{0.02}Si_{1.91}O₆, гидроксилапатит (n) (табл. 3, № 4) Ca₅(P_{2.45}S_{0.26}Si_{0.29})O₁₂(OH_{0.69}F_{0.08}Cl_{0.23}). Между всеми минералами есть индукционные поверхности одновременного роста. В диопсиде синхронные включения клинохлора имеют пластинчатую форму с кажущимся идиоморфизмом (рис. 24в).

Гранат-хлоритовую породу (рис. 25) хочется отнести к метасоматическим скарнам, но в ней не найдены псевдоморфозы и отсутствуют «тени» первичных структур. Гранат-андрадит местами имеет фрагменты граней ромбододекаэдров, но чаще – индукционную поверхность с клинохлором

(рис. 25а, г). Мелкие вростки ангидрита приурочены к поздним зонам роста индивидов граната (рис. 25г). Мелкие индивиды перовскита, апатита, магнезиоферрита, ангидрита и кальциртита имеют индукционные границы друг с другом и с андрадитом, клинохлором (рис. 25а-е). Химические особенности минералов зафиксированы в эмпирических формулах: андрадит (а) Ca₃Fe_{1.72}Al_{0.11}Ti_{0.15}Mg_{0.02}(SiO₄)₃, клинохлор (с) Mg_{4.74}Al_{1.04}Fe_{0.22}(Si_{2.85}Al_{1.15})O₁₀(OH)₈, магнезиоферрит (e) (Mg_{0.46}Fe_{0.27}Mn_{0.24}Zn_{0.03})Fe₂O₄, гидроксилапатит (f, табл. 3, № 5) Ca₅(P_{2.76}S_{0.10}Si_{0.10}V_{0.03}) О₁₂(ОН_{0.82}F_{0.15}Cl_{0.03}), перовскит (h, табл. 4, № 6, 7) Са₀.99 Fe₀.02 Ti₀.99 O3, кальциртит (j, табл. 2, № 7) Са₂ Zr_{4.84}Hf_{0.05}Fe_{0.06}Sr_{0.05}Ti₂O₁₆, ангидрит (k) Ca_{0.99} Fe_{0.01} SO₄. Не имея данных о геологической позиции тела гранат-хлоритовой породы, ее сложно отнести к метасоматической по структурной характеристике. Скорее, она сходна по истории кристаллизации минералов с известными в районе Шишимской копи амфиболовыми, магнетитовыми и доломитовыми магматическими хлоритолитами.



Рис. 24. Полосчатая текстура гранат-хлорит-пироксенового скарна (а) и структурные детали (б, в). Косое освещение (а), BSE фото (б, в).

Fig. 24. Banded texture of garnet-chlorite-pyroxene skarn (a) and structural details (б, в). Oblique light (a), BSE images (б, в).



Puc. 25. Минералы и структуры гранат-хлоритовой породы Шишимской копи: a - косое освещение; $6 - e - BSE \phi oto$. *Fig. 25.* Minerals and structures of the garnet-chlorite rock of the Shishim mine: a - oblique light, 6 - e - BSE images.

Обсуждение результатов

В предшествующих работах по Шишимской копи отмечено 36 минералов: алмаз (?), актинолит, альбит, андрадит, апатит, везувиан, кальцит, ганит, гематит, гетит (лимонит), гидраргиллит (гиббсит), гидроталькит (фелькнерит), диопсид, известь, кварц, клинохлор, клинтонит (ксантофиллит), кордиерит, лабрадор, магнетит, магнезиоферрит, монтичеллит, перовскит, пирит, роговая обманка, серпентин (антигорит), тальк, таумасит, турмалин, фаза А (= серпентину?), фаза Х (= гидроксилапатиту?), ферроакерманит, флогопит, форстерит, хондродит, шпинель, эллестадит, эпидот. В этой статье добавлено 22 минерала: алланит, ангидрит, бадделеит, барит, брусит, валлериит, винчит, гейкилит, геденбергит, гидроксилапатит, гидроксилклиногумит, гроссуляр, доломит, ильменит, кальциртит, рутил, томсонит, титанит, тремолит, циркон, цирконолит, минерал U. В парагенезисе с таумаситом установлены кальцит и клинохлор.

Все перечисленные выше минералы (кроме гётита) принадлежат скарново-карбонатитовой минеральной формации, парагенезисы которой образуются при повышенной и высокой температуре (ориентировочно выше 500 °C). Часто считается, что минерал хлорит характерен для средних и низких температур минералообразования. Поэтому его обычно не относят к скарновым парагенезисам. Но это не всегда так. Хлорит во многих фациях (парагенезисах) скарнов и карбонатитов является породообразующим (или второстепенным) минералом, кристаллизовавшимся одновременно с монтичеллитом, гранатом, форстеритом, флогопитом, пироксеном, амфиболом, магнетитом, кальцитом, алланитом и другими минералами. С индивидами перечисленных минералов индивиды хлорита имеют индукционные поверхности совместного одновременного роста. Как у любого минерала, у хлорита может быть несколько генераций, он может быть первичным и вторичным. Важно заведомо не относить все парагенезисы и ассоциации с хлоритом к среднетемпературным и низкотемпературным образованиям.

В Шишимской копи и ее окрестностях хлорит не только участвует в метасоматических скарновых парагенезисах, но образовал основную ткань магматических дайковых пород – хлоритолитов с фенокристами магнетита, андрадита, доломита или тремолита и акцессорными – перовскитом, цирконом, бадделеитом, цирконолитом и кальциртитом. Встречаются также хлоритолит-пегматиты с друзами крупно-гигантозернистого хлорита, на которые была заложена П. Барбот-де-Марни Шишимская копь в 1833 г.

Среди скарновых **гранатов** преимущественно встречались андрадиты, реже – гроссуляры.

Перовскиты в разных парагенезисах имеют разную форму с габитусным развитием $\{100\}$, $\{110\}$, $\{111\}$ и разный состав: от CaTiO₃ до $(Ca_{0.92}Fe_{0.03}Ce_{0.03}V_{0.02}Ta_{0.002})TiO_3$. Цвет перовскита обычно желто-коричневый, но в некоторых декоративных образцах встречается розовый.

Пироксены скарнов представлены преимущественно диопсидом почти стехиометричным, но иногда есть составы, переходные к геденбергиту и авгиту. Облик кристаллов диопсида обычно таблитчатый по {100}, цвет от светло-зеленого до бесцветного (белого). В большинстве скарновых пород Шишимской копи диопсид сокристаллизовался с хлоритом и гранатом.

Монтичеллит в виде крупных толстотаблитчатых кристаллов встречается в карбонатитпегматитовых «гнездах» вместе с голубым грубозернистым кальцитом и крупными индивидами гидроксилапатита. Собственный цвет монтичеллита коричневато-серый из-за примесей хромофоров – Fe, Ti, Mn. Светло-серый цвет он приобретает вследствие развития трещиноватости и замещения мелкозернистыми гранатом и хлоритом.

Апатит развит во многих скарнах и в карбонатитах. В большинстве случаев это гидроксилапатит, анионная группировка которого содержит значительное количество S и Si на месте P. В карбонатит-пегматитах розовато-коричневые кристаллы гидроксилапатита достигают величины 7 см. На них наблюдались индукционные поверхности одновременного роста с голубым кальцитом и монтичеллитом, т. е. среда кристаллизации соответствовала силикатно-фосфатно-карбонатной системе.

Из группы **шпинели** отмечены магнетит, магнезиоферрит, шпинель, ганит. Из них только магнетит встречался в «чистом» составе в нескольких парагенезисах, остальные имеют переходные составы в изоморфных сериях. Обычно эти минералы мелкие (менее 1 мм), но бывают исключения, когда шпинель достигает величины нескольких сантиметров в карбонатит-пегматитах, или магнезиоферрит – до 1 см в хлоритолите. В одном случае встречен резко секториальный магнетит (магнетит + титаномагнетит, рис. 9, справа). Самые крупные индивиды клинтонита (до 4 см) и гидроксилклиногумита (до 3 см) встречены в хлорит-карбонатных выделениях (карбонатитах?). Шишимскую копь можно считать удобной для создания коллекции клинтонита, образцы с которым встречаются в русловых отвалах р. Бравиловки напротив копи. Здесь же можно найти коллекционные образцы монтичеллита в голубом кальците.

Везувиан местами в районе копи образовал плотные прозрачные зеленые везувианиты или гроссуляр-везувиановые агрегаты, хорошо принимающие полировку и пригодные для поделок.

Обращает на себя внимание группа акцессорных минералов – алланит, циркон, цирконолит, кальциртит, бадделеит. Они определены почти во всех изученных породах Шишимской копи. Срастания цирконолита с кальциртитом встречены, по-видимому, впервые. В нескольких скарновых парагенезисах отмечены мелкие вростки барита и ангидрита в гранате и хлорите. В карбонатитах есть валлериит.

Обобщая наблюдения предшественников и наши данные, можно констатировать следующее. Копь находится внутри тела протяженного массива габбро, далеко от контактов с саткинской доломитовой толщей (более 300 м). Вся минерализация сосредоточена в тектоническом узле трещинной структуры, где совмещены разновременные магматические тела габбро, пироксенитов, микрогаббро, долеритов, даек гранитов, карбонатитов, хлоритолитов, разнообразных скарнов, магнетитовых жил, кварцевых жил. Все перечисленные разновременные магматические тела в разной мере подверглись разнофациальному (разновременному?) скарнированию. Ни парагенезисы, ни химический состав минералов скарнов не дали ярких генетических отличий принадлежности их к разным магматическим комплексам. Нельзя не обратить внимание на парагенезис тел скарнов, карбонатитов и хлоритолитов, причем этим горным породам сопутствуют их пегматитовые аналоги. Набор минеральных тел и минералов Шишимской копи аналогичен таковому в Прасковье-Евгеньевской, Ахматовской, Николае-Максимилиановской, Зеленцовской и Еремеевской копях, в районе которых присутствуют проявления железных и медных руд.

Фации скарнов формально можно выделить по преобладающему минералу – пироксену, гранату, хлориту, эпидоту, магнетиту. На некотором удалении от центрального узла трещинной структуры в габбро наблюдаются хлоритизация и эпидотизация

МИНЕРАЛОГИЯ/MINERALOGY **9**(1) 2023

(соссюритизация), интенсивность которых тоже связана с трещиноватостью пород. Отрывать эти явления от подобных в центре трещинной структуры нет оснований.

Заключение

Из теоретических соображений следует, что скарновые системы земной коры должны содержать карбонатитовые подсистемы (по Р-Т условиям и наличию тел карбонатных пород в колонне тепломассопереноса). В районе Шишимской копи, действительно, имеются выходы карбонатитов (кальцитовых и доломитовых). Наблюдавшиеся кальцитовые миаролы в скарнах, как представляется, есть отражение карбонатного завершения кристаллизации высокотемпературной фосфатно-карбонатносиликатной магмы (гидроксилапатит + кальцит + монтичеллит). Величина зерен минералов в таких миаролах позволяет назвать их карбонатит-пегматитами. Кроме названных главных компонентов, в магме были существенные концентрации F, Cl, S (в апатите), H₂O (в хлорите), некоторое обогащение Ті и V (перовскит и другие минералы). Представляется реалистичным, что часть скарновых (по минеральному составу) тел может оказаться телами заполнения полостей (особенно - крупно-гигантозернистых) и образоваться из расплава-раствора. Перечень пород («полос») в Шишимской копи, приведенный В.С. Мясниковым (1954), в целом, подтвердился. Нами уточнена диагностика породообразующих минералов, приведены второстепенные и акцессорные минералы горных пород. В магматический комплекс пород Шишимской копи наряду с габброидами и гранитоидами добавлены карбонатиты и хлоритолиты.

Генезис скарновой (карбонатито-скарновой?) минеральной формации в районе Шишимской копи не укладывается в русло «классического» определения скарнов; она не находится в контактовой зоне интрузива с осадочными или метаморфическими карбонатными телами и представлена множеством фаций (парагенезисов) с породообразующим хлоритом. В минеральных агрегатах некоторых скарновых фаций нет признаков метасоматоза, что позволяет предполагать для них магматический генезис. По-видимому, в скарновой минеральной формации можно объединить комплементарные метасоматические и магматические фации, и тогда следует дать другое определение «скарнам», отличное от «классического».

Литература

Кухаренко А.А. (1943) К вопросу о «вростках алмаза» в ксантофиллите из Шишимских гор. *Записки ВМО*, (3–4), 174–176.

Мушкетов И.В. (1877) Материалы для изучения геологического строения и рудных богатств Златоустовского горного округа в Южном Урале. Санкт-Петербург, Типография Императорской Академии наук, 231 с.

Мясников В.С. (1954) Минеральные копи Шишимских и Назямских гор / Минералогия Урала. Т. 1. М.-Л., АН СССР, с. 250–268.

Ненашева С.Н., Агаханов А.А. (2016) Новые данные о минералах Шишимской копи, Шишимские горы, Южный Урал, Россия. *Новые данные о минералах*, **51**, 45–51.

Попов В.А. (2001) Кристаллы монтичеллита из Шишимской копи на Южном Урале. *Уральский геологи*ческий журнал, 5(23), 140–143.

Попов В.А. (2011) Апатит-монтичеллитовые карбонатит-пегматиты Шишимской копи на Южном Урале. *Минералогия Урала-2011. Материалы VI Всероссийского совещания*. Миасс: УрО РАН, 82–85.

References

Kukharenko A.A. (1943) [On the problem of «diamond ingrowths» in xanthophyllite from the Shishim Mountains]. *Zapiski VMO [Proceading of the Russian Mineralogical Society]*, (3–4), 174–176. (in Russian)

Mushketov I.V. (1877) [Materials for study of geological structure and ore treasures of the Zlatoust mining district in the Southern Urals]. St. Petersburg, Tipografiya Imperatorskoy Akademii Nauk, 231 p. (in Russian)

Myasnikov V.S. (1954) [Mineral mines of the Shishim and Nazyam mountains]. In: *Mineralogiya Urala* [*Mineralogy of the Urals*]. Vol. 1. Moscow–Leningrad, AN SSSR, 250–268. (in Russian)

Nenasheva S.N., Agakhanov A.A. (2016) [New data on minerals of the Shishim mine, Shishim Mountains, Southern Urals, Russia]. *Novye dannye o mineralakh [New data on minerals]*. **51**, 45–51. (in Russian)

Popov V.A. (2001) [Monticellite crystals from the Shishim mine in the Southern Urals]. *Uralskiy geologicheskiy zhurnal [Urals Geological Journal]*, 5(23), 140–143. (in Russian)

Popov V.A. (2011) [Apatite-monticellite carbonatitepegmatites of the Shishim mine in the Southern Urals]. *Mineralogiya Urala-2011. Materialy VI Vserossiiskogo soveshchaniya [Mineralogy of the Urals-2011. Materials of VI Al-Russian Meeting].* Miass, UrO RAN, 82–85. (in Russian) РУДЫ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ/ ORES OF MINERAL DEPOSITS

УДК 549

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

ИЗМЕНЕНИЯ СУЛЬФИДНЫХ РУД САМОЛАЗОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ, АЛДАНСКИЙ ЩИТ, В ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОМ ШТАБЕЛЕ БИОВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ

Е.В. Белогуб¹, К.А. Новоселов¹, И.Б. Фадина², М.А. Рассомахин¹

¹ Институт минералогии, Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН, г. Миасс, Челябинская обл., 456317 Россия; const31@yandex.ru ² ПАО «Селигдар», ул. 26 Пикет 12, г. Алдан, Республика Саха (Якутия), 678900 Россия

Статья поступила в редакцию 02.02.2023 г., принята к печати 13.02.2023 г.

ALTERATION OF SULFIDE ORES OF THE SAMOLAZOVSKOE DEPOSIT, ALDAN SHIELD, IN AN EXPERIMENTAL BIOLEACHING HEAP

E.V. Belogub¹, K.A. Novoselov¹, I.B. Fadina², M.A. Rassomakhin¹

 ¹ Institute of Mineralogy, South Urals Federal Research Center of Mineralogy and Geoecology UB RAS, Miass, Chelyabinsk Region, 456317
² Seligdar Company, ul. 26 Piket 12, Aldan, Republic of Sakha (Yakutia), 678900 Russia; const31@yandex.ru

Received 02.02.2023, accepted 13.02.2023

Аннотация. В статье изложены результаты минералогического изучения сульфидных руд Самолазовского месторождения (Алданский щит) и продуктов их бактериального окисления в экспериментальном штабеле биоокисления. Главными рудными минералами первичных руд являются пирит, образующий мелкозернистые кристаллические и тонкозернистые до скрытокристаллических агрегаты, и марказит. Присутствуют сфалерит, галенит, халькопирит, пирротин, блеклые руды, люцонт, бурнонит и другие сульфосоли сурьмы, стибнит, арсенопирит, редко – тиманнит, колорадоит, калаверит, гессит, петцит, самородное золото. Изменения руд в экспериментальном штабеле биоокисления максимально проявлены в его верхней части и состоят в развитии корок вторичного тонкозернистого кальцита с повышенными содержаниями Mg и S, смектитов, замещающих полевые шпаты, и пленчатых оксигидроксидов Fe на поверхности и в трещинах руд. В нижней части штабеля техногенные процессы проявлены слабо и в основном выражены в формировании гипса. Сульфиды в той или иной мере сохранились во всем разрезе штабеля, включая скрытокристаллические, колломорфные и ботроидальные агрегаты с нестехиометричным соотношением катионов и анионов и примесями As, Ni и Cu. В ботроидальных выделениях сульфидов Fe встречен галенит, образующий структуры типа «микросептарий», не установленные ранее в первичных рудах. Высокопробное самородное золото выявлено в ассоциации с колорадоитом и калаверитом в виде включений в тонкозернистых агрегатах дисульфидов Fe. Сделан вывод о недостаточном воздействии бактерий на упорные руды в использованном режиме орошения и формировании вторичных минералов, препятствующих извлечению золота.

Ключевые слова: Самолазовское месторождение, Алданский щит, колорадоит, калаверит, золото, упорные руды, биоокисление.

Abstract. The paper presents the results of a mineralogical study of sulfide ores of the Samolazovskoe deposit (Aldan Shield) and the products of their experimental bacterial oxidation in a heap. Pyrite and marcasite are the major minerals of primary ores. They form fine-grained crystalline and micrometer-grained to cryptocrystalline aggregates. Sphalerite, galena, chalcopyrite, pyrrhotite, fahlore, luzonite, bournonite and other Sb sulfosalts, stibnite and arsenopyrite are minor minerals. Tiemannite, coloradoite, calaverite, hessite,

Белогуб Е.В., Новоселов К.А., Фадина И.Б., Рассомахин М.А. Belogub E.V., Novoselov K.A., Fadina I.B., Rassomakhin М.А.

petzite and native gold are rare. The ores in the experimental biooxidation heap are mostly altered in its upper part. The secondary alteration products of ores include fine-grained Mg- and S-bearing calcite, smectites after feldspars, and films of Fe³⁺oxyhydroxides on the surface and in fractures of ore. In the lower part of the heap, technogenic processes are weak and are mainly related to the formation of gypsum. The sulfides are preserved throughout the heap vertical profile including very fine crystalline, colloform and botryoidal aggregates with a nonstoichiometric cation/anion ratio and the presence of As, Ni and Cu. The botryoidal aggregates of Fe disulfides contain galena, which forms a «microseptary» structure, which was not found in primary ores. The high-fineness native gold was found in assemblage with coloradoite and calaverite as inclusions in fine-grained aggregates of Fe disulfides. It is concluded on an insufficient impact of the bioleaching of refractory ores in an applied irrigation regime and the formation of secondary minerals that prevent the extraction of gold.

Keywords: Samolazovskoe deposit, Aldan Shield, coloradoite, calaverite, native gold, refractory ores, biooxidation.

Введение

Исследования по биологическому выщелачиванию золота из руд ведутся уже более 100 лет. Тем не менее, собственно биовыщелачивание золота (когда золото принимает участие в метаболизме бактерий) промышленностью пока не используется. Бактерии используются исключительно для вскрытия золота в упорных рудах (Miller, Brown, 2016; Монгуш, 2010). При бактериальном выщелачивании золото-мышьяковых руд, содержащих золото в химически-связанной форме и в виде тончайших включений в арсенопирите и пирите, применяется широкий спектр микроорганизмов, метаболизм которых основан как на окислении серы, так и на окислении железа (Thiobacillus ferrooxidans, Thiobacillus Acidithiobacillus thiooxidans, thiooxidans, Acidithiobacillus ferrooxidans, Leptospirillum ferrooxidans, Acidithiobacillus caldus, Leptospirillum *ferriphilum*, Sulfobacillus thermosulfidooxidans, Sulfobacillus benefaciens) (Rawling, 2004). Деятельность бактерий способствует окислению халькогенидов и высвобождению золота, обеспечивая доступ к нему растворителей (Алборов и др., 2018). Единственная в России промышленная установка бактериального выщелачивания в настоящее время реализована для упорных руд Олимпиадинского месторождения¹ (Fomchenko et al., 2010).

¹ https://nedradv.ru/nedradv/ru/find_place?obj=5be75 ² 702d 47898b5f1eeaf91820a4b81 d4789

Самолазовское месторождение расположено в 56 км южнее г. Алдана, Республика Саха (Якутия). Месторождение эксплуатируется с 1999 г. ПАО «Селигдар» открытым способом. Переработка окисленных руд методом кучного выщелачивания позволила получить около 11 т золота². К настоящему времени запасы окисленных руд, пригодных для цианирования, исчерпаны. В первичных сульфидных рудах золото присутствует как в виде тонких и субмикронных выделений самородного золота в сульфидах и жильных минералах, так и в химически связанной сульфидной форме (Леонтьев и др., 2018; Belogub et al., 2019; Filimonova et al., 2020), что является основной причиной их технологической «упорности» (Yannopoulos, 1991). Мелкий размер зерен золота препятствует их гравитационному извлечению, связь части тонкого золота с жильными минералами и тонкозернистый характер агрегатов золотоносных сульфидов не позволяет получать удовлетворительные результаты путем флотации, сульфидная форма не применима для извлечения золота цианидными растворами. В связи с этим, в 2017-2020 гг. на Самолазовском месторождении были поставлены эксперименты по бактериальному окислению сульфидных руд (рис. 1).

Штабель высотой 2–3 м был сформирован из материала крупностью <50 мм. Орошение бактериальной культурой начато в августе 2017 г. Бакте-

² https://nedradv.ru/nedradv/ru/find_place?obj=5be75702 d47898b5f1eeaf91820a4b8

Для цитирования: Белогуб Е.В., Новоселов К.А., Фадина И.Б., Рассомахин М.А. Изменения сульфидных руд Самолазовского месторождения, Алданский щит, в экспериментальном штабеле биовыщелачивания. Минералогия, **9**(1), 45–59. DOI: 10.35597/2313-545X-2023-9-1-3.

For citation: Belogub E.V., Novoselov K.A., Fadina I.B., Rassomakhin M.A. Alteration of sulfide ore of the Samolazovskoe deposit, Aldan shield, in an experimental bioleaching heap. Mineralogy, **9**(1), 45–59. DOI: 10.35597/2313-545X-2023-9-1-3.



Рис. 1. Общий вид на штабель кучного выщелачивания и карьер Самолазовского месторождения, 2017 г. (слева), и вертикальный разрез штабеля биовыщелачивания, 2020 г. (справа).

Fig. 1. General view of the leaching heap and an open pit of the Samolazovskoe deposit, 2017 (left), and a vertical section of the bioleaching heap, 2020 (right).

риальный штамм был выделен in situ из полуокисленных руд Самолазовского месторождения специалистами ООО «НВП Центр-ЭСТАгео» по заказу ПАО «Селигдар». Мониторинг процесса окисления осуществлялся в течение 2018-2020 гг. После трех лет периодического орошения бактериальными культурами, применение раствора реагента Flotent GL3G, аналогичного по действию с цианидом Na, позволило добиться извлечения ~80 % в ожелезненном поверхностном слое штабеля мощностью около 30 см (рис. 1) и ~50 % в средней-нижней части штабеля. Периодический полив части штабеля кислотой для поддержания среды, благоприятной для жизнедеятельности бактерий, позволил увеличить извлечение в поверхностном слое на 8 %, в среднемнижнем – на ~20 %. Было установлено, что руды, отобранные с поверхности, по сравнению с отобранными на большей глубине, характеризуются более низкой механической прочностью, большим содержанием глинистых минералов, оксигидроксидов железа, сульфатов и пониженным почти на 30 % содержанием Аu. Таким образом, за время эксперимента в результате преимущественного воздействия бактерий на поверхностный слой в штабеле сформировалась вертикальная зональность, проявленная как в различном содержании золота, так и в различных технологических свойствах руд. Кислотное воздействие частично нивелировало эту зональность.

МИНЕРАЛОГИЯ/MINERALOGY 9(1) 2023

В 2021 г. после прекращения воздействия бактериальными культурами, в лаборатории ПАО Селигдар была проанализирована представительная проба, характеризующая весь объем штабеля без вертикального разделения. Оказалось, что при содержании 2.06 г/т 85 % золота находится в «упорной» форме и только 15 % извлекается цианидными растворами, в связи с чем было принято решение остановить эксперимент.

В данной статье рассматриваются минералогические особенности упорных руд из отработанного штабеля биовыщелачивания. Цель исследования состояла в выявлении минеральных новообразований и установление форм золота в кеке биовыщелачивания в сопоставлении с первичными сульфидными рудами.

Краткая характеристика Самолазовского месторождения

Самолазовское месторождение находится в 56 км южнее г. Алдан и принадлежит Центрально-Алданскому рудному району, который расположен на Алданском щите. Кристаллический фундамент сложен раннепротерозойскими гнейсами и кристаллосланцами верхнеалданской и фёдоровской серий, прорванными интрузиями протерозойских нормальных и умеренно-щелочных калиевых гранитоидов (Леонтьев и др., 2018). Платформенный чехол образован венд-нижнекембрийскими карбонатными и юрскими терригенными породами. С мезозойской тектоно-магматической активизацией связано образование радиально-кольцевой структуры, наложенной на кристаллический фундамент и маломощный платформенный чехол (Казанский, 2004). В этот период происходило внедрение магматических тел алданского щелочного интрузивно-вулканогенного комплекса (J₁–K₁).

Самолазовское месторождение принадлежит Юхтинскому рудному узлу, который пространственно приурочен к одноименному массиву изверженных пород, относящемуся к алданскому комплексу (Леонтьев и др., 2018). Юхтинский массив расположен на пересечении северо-западной Юхтинской и субмеридиональной Якокутской зон разломов. Массив имеет в плане форму овала, вытянутого в север-северо-восточном направлении более чем на 10 км при ширине 5 км. Он объединяет несколько крупных сближенных интрузивных тел сложной и штокообразной форм, сложенных тремя фазами лебединского монцонит-сиенитового комплекса (Ј₃-К₁). В геологическом строении месторождения принимают участие нерасчлененные метаморфические и интрузивные образования кристаллического фундамента, кварцевые сиенит-порфиры и монцодиорит-порфиры лебединского комплекса, контактово-метаморфические образования, развитые на контакте интрузивных образований и венд-кембрийских доломитов осадочного чехла. Оруденение связано с гидротермально-метасоматической проработкой щелочных интрузивных пород и экзоконтактовыми изменениями вмещающих стратифицированных толщ.

Самолазовское месторождение приурочено к провису кровли Юхтинского массива, заполненного скарнированными и мраморизованными доломитами. По текстурно-структурным особенностям и условиям залегания на месторождении выделяются руды скарновые в экзоконтакте массива (отработаны), штокверковые и брекчиево-жильные. Прожилково-вкрапленные, штокверковые руды развиты в пределах мезозойской щелочной интрузии. Брекчиево-жильный тип представлен крутопадающими минерализованными зонами дробления (брекчии, переходящие в жилы) внутри интрузии и пород кристаллического фундамента (Леонтьев и др., 2018).

В минеральном составе прожилково-вкрапленных и прожилковых руд преобладают полевые шпаты, кварц, серицит, доломит, флюорит. Из рудных минералов наиболее распространены пирит и марказит, в небольших количествах присутствуют галенит, сфалерит, халькопирит, пирротин, арсенопирит, блеклые руды широкого спектра составов, люцонит, бурнонит, сульванит, сульфосоли Bi, теллуриды Ag, Ag и Au (Леонтьев и др., 2018; Belogub et al., 2019). Дисульфиды Fe в рудах по морфологии можно грубо разделить на тонкозернистые до скрытокристаллических, как правило, пирит-марказитового состава, и мелкозернистые, представленные, преимущественно, пиритом. По данным ЛА-ИСП-МС тонкозернистые массы дисульфидов Fe значительно обогащены примесями As, Sb, Te, Hg, Tl, Au и Ag по сравнению с мелкозернистыми кристаллическими разностями (Belogub et al., 2019).

Методика работ

Первичные руды изучены в штуфных образцах, отобранных из керна скважин, пересекающих штокверк, пробуренных в 2015–2016 гг. Проба СМП-4 отобрана из штабеля биоокисления в августе 2021 г. Изученный нами материал отквартован из крупно-объемной промышленно-технологической пробы массой 1000 кг, составленной из 100 частных проб, отобранных по регулярной сети и характеризующих весь объем штабеля.

Из пробы отобрано несколько образцов для изучения новообразований на поверхности руд и изготовления препаратов для оптико-микроскопических исследований, остальная часть издроблена. Из материала крупностью –1 мм получен тяжелый концентрат путем отмывки в лотке с доводкой в бромоформе. Фракция +1 мм просмотрена под стереомикроскопом. Из тяжелого концентрата изготовлены полированные брикеты.

Валовый минеральный состав и состав порошковатых продуктов изменения определен рентгеноструктурным методом с помощью рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD-6000, Си К-а излучение с монохроматором, количественные соотношения рассчитаны методом Ритвельда, программный пакет Siroquant V.4. Оптическая микроскопия отраженного света использовалась при анализе первичных руд и тяжелого концентрата кека биовыщелачивания. Данные оптической микроскопии уточнялись с помощью электронной микроскопии: СЭМ VEGA3 TESCAN SBU, оснащенный энергодисперсионным спектрометром Oxford Instruments X-act, ускоряющее напряжение 20 кВ, ток зонда 0.3 нА, для количественного Изменения сульфидных руд Самолазовского месторождения, Алданский щит Alteration of sulfide ore of the Samolazovskoe deposit, Aldan shield, in an experimental bioleaching heap



Рис. 2. Первичные штокверково-прожилковые руды: а, б – основные морфологические типы пирита: а – брекчированный мелкозернистый с замещением тонкозернистыми агрегатами, б – тонкозернистые каймы вокруг субгедральных и атолловидных зерен; в–з – зерна золота (стрелки): в – в скоплении микроконкреций в ассоциации с галенитом, кварцем, флюоритом и роскоэлитом (точка р), г – в микроконкреции в ассоциации с эвгедральным пиритом; д – в интерстиции пирита; е, ж – в трещинах пирита в ассоциации с галенитом, з – во флюорите с включением целестина.

а, б – отраженный свет, в-з – BSE-фото.

Fig. 2. Primary stockwork veinlet ores: a, δ – main morphological types of pyrite: a – brecciated fine-grained replaced by micrometer-grained aggregates; δ – fine-grained rims around subhedral and atoll-like grains; B–3 – gold grains (arrows), B – in micronodular aggregate in assemblage with galena, quartz, fluorite and roscoelite (point p); Γ – in micronodules in assemblage with euhedral pyrite; μ – interstitial in pyrite; e, π – in fractures of pyrite in assemblage with galena; 3 – in fluorite with celestine inclusions.

a, 6 - reflected light, B-3 - BSE-images.

анализа использованы эталоны MINM-25-53 фирм «ASTIMEX Scientific Limited», (стандарт № 01-044) и «Microanalysis Consultants Ltd.» (стандарт № 1362). В тексте использованы следующие аббревиатуры: Ру – пирит, Gn – галенит, Ро – пирротин, Fo – блеклая руда, Ang – англезит, Cer – церуссит, Fl – флюорит, Sr – целестин.

Результаты работ

Образцы первичных руд из керна характеризуют штокверк кварц-флюоритовых жил с сульфидной минерализацией в измененных (серицитизированных, карбонатизированных, сульфидизированных, флюоритизированных) сиенитах порфировой структуры. В минеральном составе руд преобладают полевые шпаты (микроклин, ортоклаз, альбит), кварц, флюорит, слюды (серицит, смектитизированный роскоэлит), карбонаты (доломит, в меньшей степени – кальцит). Главные акцессорные минералы сиенитов – апатит и циркон, псевдоморфозы рутила по титаниту. С продуктивными кварцфлюоритовыми жилами связаны целестин, барит, монацит и точно не диагностированные силикаты РЗЭ.

Основные рудные минералы – пирит и марказит. Пирит образует: 1) эвгедральные и субгедральные выделения с включениями пирротина, галенита, блеклых руд, рассеянные в сиенитах, часто корродированные и брекчированные (рис. 2а); 2) густую вкрапленность субмикронных индивидов, часто обогащенных As, иногда – Sb и Cu, формирующих микроконкреции и гнезда (рис. 2б-г); 3) колломорфные корки, атолловидные выделения, тонкозернистые и скрытокристаллические агрегаты, часто в тесной ассоциации с марказитом, иногда замещающие зернистый пирит (рис. 2а); 4) зональные идиоморфные кристаллы с зональным распределением As и включений. Марказит может замещать пирит, нарастать на него, часто обогащен As. Второстепенные минералы - галенит, сфалерит и халькопирит. Редкие минералы представлены (в порядке убывания) тетраэдритом, бурнонитом, люцонитом, точно недиагностированными сульфосолями Sb, стибнитом, молибденитом, гесситом, теллуридами Ag и Au, колорадоитом, сульфидом Нg, тиманнитом, сульфидами и хлоридами Ag и Hg, самородным серебром.

Золото нами обнаружено только при помощи СЭМ в виде субмикронных включений (0.2-0.8 мкм) в трех позициях: 1) в агрегатах субмикронного дисульфида Fe в ассоциации с тонкозернистым кварцем, флюоритом и роскоэлитом, аналогичную позицию занимает колорадоит и недиагностируемые субмикронные выделения сульфосолей (рис. 2в, г); 2) в виде включений в трещинах в кристаллическом пирите и на его поверхности, часто аналогичную позицию занимают теллуриды, иногда галенит (рис. 2д-ж); 3) на поверхности вскрытых флюидных включений (?) во флюорите (рис. 23). По данным ПАО «Селигдар» в рудах очень редко присутствует более крупное золото размером до 400 мкм, которое тесно ассоциирует с арсенопиритом.

Проба, отобранная из штабеля биовыщелачивания, представлена фрагментами сиенитов, преимущественно карбонатизированных и сульфидизированных, иногда содержащих кварц ± карбонат-флюоритовые прожилки. По данным рентгеноструктурного анализа, в пробе преобладают полевые шпаты (микроклин, ортоклаз, альбит), кварц и слюда, в количестве >1 мас. % присутствуют пирит, кальцит, небольшое количество смектитов.

Обломки руд часто покрыты порошковатыми налетами серого, буроватого цвета, иногда - плотными белыми, буроватыми корочками колломорфного строения мощностью первые десятые доли миллиметра. Налеты образуются, преимущественно, на существенно кварц-калишпатовых метасоматитах и состоят из гидрослюдисто-смектитовых агрегатов, пропитанных гипсом и рентгеноаморфными гидроксидами Fe. Содержание гипса в налетах может достигать 3-5 мас. %. Не исключено присутствие других сульфатных минералов, содержание которых не достигает пределов обнаружения рентгеноструктурным методом (0.5 мас. %). На флюорит-доломитовых метасоматитах новообразования развиваются значительно меньше и представлены пленками рентгеноаморфных гидроксидов Fe или плотными белыми карбонатными корочками.

Смектиты образуются в результате изменений калиевых полевых шпатов и развиваются по их спайности и на поверхности. Первичный калиевый полевой шпат содержит неравномерную примесь Ва. В продуктах замещения Ва отсутствует, значительно снижаются содержания К, появляются примеси Са, S и F (табл. 1). Аналитическая сумма дефицитна из-за присутствия воды. Рентгенограмма соответствует неупорядоченному смешанослойному минералу слюда-смектит. Гипс установлен рентгенографически в составе порошковатых агрегатов со смектитом.

Плотные зональные тонкокристаллические корки на поверхности некоторых обломков пород представлены кальцитом. В его химическом составе присутствуют до 0.43 мас. % MgO, до 0.34 мас. % SrO и до 1.59 мас. % SO₃ При воздействии электронного пучка на кальцит возникают кратеры, свидетельствующие о слабой кристаллической упорядоченности, свойственной вторичным образованиям.

Среди рудных минералов преобладают дисульфиды Fe. Наибольшее распространение имеет зернистый пирит размером до 1 мм, представленный вкрапленностью в частицах пород и свободными частицами в тяжелом концентрате. Иногда он брекчирован и цементируется мелкозернистым кристаллическим марказитом (рис. 3а), содержит включения нерудных минералов (рис. 3б), халько-

Таблица 1

Химический состав калиевого полевого шпата (1, 2) и продуктов его замещения (3) (мас. %) Table 1

№ п/п	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	BaO	CaO	SO ₃	F	Сумма
1	63.47	19.56	0.95	13.86	1.76	_	_	_	99.59
2	64.32	18.40	1.11	14.38	0.53	_	_	_	98.73
3	53.81	17.75	0.65	1.13	_	1.16	0.12	0.69	81.98

Chemical composition of K-feldspar (1, 2) and product of its replacement (3) (wt. %)

Примечание. Здесь и далее, прочерк – ниже предела обнаружения. *Note*. Hereinafter, dash – below detection limit.

пирита, редко – борнита, галенита, сфалерита, пирротина с теллуридами (рис. 3в), обрастает каймами тонкозернистого марказита (рис. 3г). Встречаются сложные «скелетные» формы мелкозернистого пирита (рис. 3д), а также мелкозернистые агрегаты пирит-марказитового состава. Вокруг частиц пирита часто наблюдается кайма опала (рис. 3б). Также в составе пробы присутствуют тонкозернистые до скрытокристаллических агрегаты. Их количество оценивается в ~5 % от массы дисульфидов Fe. Они образуют каймы и заполняют трещины в более раннем плотном пирите, формируют колломорфные (рис. 3е, з, и), почковидные (рис. 3и) агрегаты и микроконкреции (рис. 3и), часто ассоциируют с тонкозернистым марказитом (рис. 3е). Для них типично пористое строение и включения золота, теллуридов (калаверита, колорадоита), галенита и вторичных минералов Pb. На поверхности почек может наблюдаться кайма опала (рис. 3ж).

Колломорфные почки дисульфидов Fe имеют зональное строение, отчетливо проявляющееся на фотографиях в отраженном свете и BSE, но не всегда отраженное на микрогеохимических картах и, вероятно, обусловленное различной степенью кристалличности сульфидов (рис. 4). Для этих агрегатов характерно обилие примесей, среди которых преобладают As, Sb, Te, Ni, иногда Cu, иногда в составе агрегатов присутствуют Si и O. Сумма анализа обычно дефицитна (табл. 2). Полученные анализы не соответствуют стехиометрии дисульфидов Fe, что, по-видимому, связано с пористым строением агрегатов.

В концентратах в незначительных количествах встречены халькопирит, пирротин, сфалерит, молибденит, блеклая руда, галенит, золото и теллуриды.

Блеклая руда представлена промежуточными членами ряда теннантит-тетраэдрит (табл. 3), срастается с халькопиритом и пиритом. Размер отдельных выделений блеклой руды в концентратах достигает 2 мм, но преобладают зерна размером до 0.5 мм. По блеклой руде иногда развиваются сферические агрегаты дендритовидного пирита с радиальными трещинами, заполненными вторичными минералами свинца (рис. 5а, б).

Галенит в тяжелом концентрате представлен включениями в пирите (в том числе в сферолитовых агрегатах), срастаниями с пиритом, а также свободными частицами. Галенит часто замещается церусситом и англезитом, образующими каймы вокруг галенита или полные псевдоморфозы по нему. В сферолитовых агрегатах галенит или продукты его замещения заполняет радиальные трещины, что придает агрегатам вид «септарий» (рис. 5а, б).

Золото совместно с калаверитом и колорадоитом встречено только в виде включений в тонкозернистых и скрытокристаллических дисульфидах Fe. Размер золотин достигает 10 мкм, золото-теллуридный агрегат может достигать размера 50 мкм (рис. 5). Состав золота отличается высокой чистотой, присутствует только незначительная примесь серебра (табл. 4). Состав колорадоита и калаверита близок стехиометрическим формулам.

Вторичные рудные минералы представлены сульфатами и карбонатами Pb (см. рис. 5а, б) и оксигидроксидами Fe. Гетит присутствует в виде псевдоморфоз по пириту разных морфологических типов и входит в состав порошковатых агрегатов на поверхности руд в приповерхностной зоне штабеля. Содержание гетита в концентратах составляет 2–5 %.

Обсуждение

Деструкция сульфидов с участием бактерий хорошо изучена (Яхонтова, Зверева, 2000). В этом

Белогуб Е.В., Новоселов К.А., Фадина И.Б., Рассомахин М.А. Belogub E.V., Novoselov K.A., Fadina I.B., Rassomakhin M.A.



Рис. 3. Морфология дисульфидов Fe в кеке биовыщелачивания, тяжелый концентрат: а – зернистый пирит-марказитовый агрегат; б – кайма скрытокристаллического дисульфида Fe, частично замещенного опалом на субгедральном пирите; в – включение пирротина и теллурида Bi в пирите; г – мелкозернистая вкрапленность пирита в сиените; д – скелетные кристаллы пирита и силикат РЗЭ (стрелка) в сиените; е – колломорфный пирит с каймой кристаллов марказита; ж – кайма скрытокристаллического дисульфида Fe и опала вокруг частично разрушенного пирита; з – колломорфная почка дисульфида Fe (с) в порошковатых продуктах разрушения сиенитов; и – колломорфная почка дисульфида Fe с более плотной каймой; к – микроконкреция.

а, б, е, ж – отраженный свет, в-д, з-к – BSE-фото.

Fig. 3. Morphology of Fe disulfides in a bioleaching cake, heavy concentrate: a – fine-grained pyrite-marcasite aggregate; δ – rim of cryptocrystalline Fe disulfide partly replaced by opal on subhedral pyrite; B – pyrrhotite and Bi telluride (arrow) inclusion in pyrite; r – fine-grained pyrite dissemination in syenite; μ – skeletal crystals of pyrite and REE silicate (arrow) in syenite; e – colloform pyrite with a microdruze of marcasite crystals; π – rim of cryptocrystalline Fe disulfide and opal around partly fragmented porous pyrite; 3 – colloform aggregate of Fe disulfide (c) in powdered products of syenite disintegration; μ – colloform aggregate with a denser rim; κ – micronodule.

а, б, е, ж – reflected light, в–д, $3-\kappa$ – BSE.

Изменения сульфидных руд Самолазовского месторождения, Алданский щит Alteration of sulfide ore of the Samolazovskoe deposit, Aldan shield, in an experimental bioleaching heap



Puc. 4. Распределение Fe, S, As, Pb в колломорфной почке дисульфидов Fe. *Fig. 4.* Distribution of Fe, S, As, Pb in a colloform aggregate of Fe disulfides.

Химический состав агрегатов тонкозернистых дисульфидов Fe (мас. %)

Таблица 2 Table 2

Chemical composition of fine-grained aggregates of Fe disulfides (wt. %)

№ п/п	Fe	S	As	Cu	Te	Ni	Sb	0	Si	Сумма	Примечание
1	38.58	46.60	2.90	0.65	1.27	0.54	0.39	7.60	0.15	98.67	
2	39.63	48.48	3.24	_	0.89	0.71	0.33	4.87	0.08	98.23	Колломорфный
3	40.99	45.85	8.52	_	2.85	0.47	0.95	_	_	99.62	
4	43.51	45.01	9.67	1.10	_	_	_	_	_	-	Отдельная почка
5	45.85	52.93	0.40	0.56	-	-	-	-	_	99.79	«Скелетный»

Таблица 3

Table 3

Химический состав блеклой руды (мас. %)

Chemical composition of fahlore (wt. %)

№ п/п	S	Fe	Cu	Zn	As	Sb	Сумма	Формула
1	26.26	1.88	39.17	5.98	7.65	19.06	100.00	$Cu_{9.78}(Zn_{1.45}Fe_{0.53})_{1.98}(Sb_{2.48}As_{1.62})_{4.10}S_{13.00}$
2	27.52	3.77	40.72	3.97	15.95	8.06	100.00	$Cu_{9.70}(Fe_{1.02}Zn_{0.92})_{1.94}(As_{3.22}Sb_{1.00})_{4.22}S_{13.00}$

Примечание. Формулы рассчитаны на S = 13. *Note*. Formulae are recalculated to S = 13.

процессе микроорганизм играет роль акцептора электронов, в то время как окисляющийся минерал является донором. Способность живых клеток присоединять электроны связана со спецификой энергетического метаболизма. Доступность сульфидов для воздействия окислителей, в том числе бактерий, зависит от их удельной поверхности, степени дефектности структуры, наличия примесей (Posfai, Dunin-Barkowski, 2006). Эффективность биоокисления определяется количеством активных живых организмов, которое зависит от кислотно-щелочного и температурного режима, а также присутствия токсичных для бактерий элементов. Сульфидоокисляющие бактерии нуждаются в кислой среде и достаточно термофильны (Yannopoulos, 1991; Башлыкова и др., 2005). Преодоление влияния токсичных



Рис. 5. Редкие минералы в тяжелом концентрате: а – сросток блеклой руды и сферолита дендритовидного пирита с включениями вторичных минералов Pb; б – включение тонкозернистого сульфида Fe с концентрическими включениями минералов Pb; в – сросток золота (h, анализ 1 табл. 4) и колорадоита (i, анализ 4 табл. 4) с колломорфным пиритом. BSE-фото.

Fig. 5. Rare minerals in heavy concentrate: a – intergrowth of fahlore and spherulite of dendritic pyrite with inclusions of secondary Pb minerals; δ – inclusion of mircometer-grained Fe disulfide with concentric inclusions of Pb minerals; B – intergrowth of gold (h, analysis 1, Table 4) and coloradoite (i, analysis 4, Table 4) with colloform pyrite. BSE-image.

Таблица 4

Химический состав самородного золота (1–3), колорадоита (4, 5) и калаверита (6) (мас. %)

Table 4

№ п/п	Au	Te	Hg	Ag	Сумма	Формула
1	100.00	_	_	_	100.00	Au _{1.00}
2	99.75	_	_	0.07	99.82	Au _{1.00}
3	98.90	_	_	0.55	99.45	Au _{1.00}
4	_	39.60	59.99	_	99.59	Hg _{0.96} Te _{1.00}
5	_	39.69	60.11	_	99.80	$Hg_{1.04}Te_{1.00}$
6	43.11	56.44	_	_	99.55	Au _{0.99} Te _{2.00}

Chemical composition of native gold (1–3), coloradoite (4, 5) and calaverite (6) (wt. %)

элементов достигается путем применения «диких» и адаптации искусственных штаммов бактерий (Башлыкова и др., 2005). Именно такой подход был использован при биоокислении руд Самолазовского месторождения. Однако требуемые результаты по извлечению были достигнуты только в верхней части штабеля, где развиты оксигидроксиды Fe³⁺. Причины недостаточного разрушения сульфидов заключаются в режиме биовоздействия, отражением которых являются особенности минерального состава руд в штабеле.

Морфология и механизмы образования колломорфных агрегатов. Тонкозернистые и скрытокристаллические агрегаты дисульфидов Fe в рудах Самолазовского месторождения развиты в доломит-флюорит-кварцевых жилах штокверка как наиболее поздние гидротермальные (абиоген-

ные) образования. Дисульфиды Fe формируют отдельные колломорфные и почковидные агрегаты, колломорфные каймы вокруг зернистого пирита и залечивают в нем трещины. Их морфологические особенности однозначно указывают на более позднее происхождение по сравнению с зернистым пиритом. Микроструктура этих агрегатов, в тех случаях, когда разрешающая способность оптической или электронной микроскопии позволяет ее видеть, радиально-лучистая или микро- нанозернистая (рис. Зи, к). В обоих случаях структура является результатом спонтанного образования множества центров кристаллизации либо расщепления растущих граней, связанного с захватом некогерентных примесей, возможных при быстром росте из пересыщенных растворов при относительно низких температурах (Краснова, Петров, 1995; Barrie et al.,

2009). Чем выше степень пересыщения, тем выше скорость нуклеации по отношению к скорости роста. По мере истощения растворов колломорфные агрегаты могут замещаться радиально-лучистыми кристаллическими (Barrie et al., 2009). Такие структуры пирит-марказитовых агрегатов с постепенным увеличением размера кристаллитов и обрастаниями колломорфных корок кристаллическими микрощетками присутствуют в первичных рудах Самолазовского месторождения.

Колломорфные агрегаты пирита могут иметь как абиогенное, так и биогенное происхождение (Shang et al., 2016 и ссылки в этой статье). Механизмы биогенного формирования колломорфного и нанозернистого пирита до конца не поняты, но экстремальное облегчение изотопного состава серы в некоторых образцах колломорфных пиритов доказывает участие бактериальной сульфат-редукции в поставке S^{2–} для формирования пирита (Posfai, Dunin-Barkowski, 2006). Образование вторичных биогенных сульфидов доказано экспериментально (Baas Bekking, Moore, 1961; Rickard, 1969), также они обнаружены в зонах окисления природных объектов (Belogub et al., 2008).

В кеке биовыщелачивания, наряду с отмеченными в первичных рудах зональными по размеру зерен структурами, присутствуют отдельные почки в тонкозернистых порошковатых агрегатах, образование которых связывается с биоокислением, а также тонкие каймы вокруг обломков кристаллов пирита. Учитывая принудительное заселение штабеля бактериями и, соответственно, повышенную концентрацию органических веществ в поровом растворе, способствующую зарождению сульфатредуцирующих бактерий, формирование части наиболее тонкозернистых агрегатов дисульфидов Fe в результате жизнедеятельности бактерий представляется вполне возможным.

Химический состав. Тонкозернистые агрегаты дисульфидов Fe в первичных сульфидных рудах Самолазовского месторождения обогащены широким набором примесей, включая Au, Ag, Hg, Tl, Te, As и Sb, иногда также Cu и Zn, при этом ожидаемая корреляция содержаний Au–As проявлена слабее, чем в парах Au–Tl и Au–Hg (Belogub et al., 2019). Спектроскопическими методами доказана химическая форма вхождения Au в тонкозернистый мышьяковистый пирит и преимущественная сульфидная форма Au (Filimonova et al., 2020).

Абиогенный колломорфный пирит часто несет повышенные концентрации примесей, включая As, Sb, Cu, Zn и другие металлы (Barrie et al., 2009), также, как SiO₂ и Al₂O₃ (Schiber, Riciputi, 2004). Захват металлов и полуметаллов растущим микронанозернистым агрегатом, по-видимому, объясняется как возможностью их вхождения в структуру пирита при достаточных пересыщениях (Barrie et al., 2009), так и захватом развитой поверхностью по механизму, близкому к адсорбции (Таусон и др., 2010, 2015). Концентрация примесей в пирите зависит, с одной стороны, от их концентрации в растворе, с другой – от скорости роста. При медленном росте, особенно при низких температурах, количество структурных примесей подчиняется кристаллохимичсекому контролю и зависит от изоморфной емкости соединения при заданной температуре (Краснова, Петров, 1997). Источником повышенных концентраций примесей в предположительно биогенном пирите кека выщелачивания могут быть тонко-мелкозернистые агрегаты позднего гидротермального пирита, а их геохимический спектр может быть унаследован.

Присутствие примеси петрогенных оксидов иногда связывают с псевдоморфным замещением силикатов сульфидами (Schiber, Riciputi, 2004). Однако в кеке биоокисления нами зафиксированы каймы колломорфного пирита с примесью кремнезема (см. рис. 3ж), образование которых может быть связано только с соосаждением сульфида Fe и опала.

Вертикальная зональность штабеля визуально проявлена в ожелезнении исключительно его приповерхностной части. Учитывая присутствие в составе руд доломита, можно констатировать, что в средней и нижней части штабеля не был достигнут необходимый для жизнедеятельности бактерий уровень кислотности среды. О нейтрализации растворов свидетельствует также наличие корочек вторичного карбоната и новообразованного гипса, устойчивого при pH ≥~5.5, и частичная сохранность флюорита. Можно предположить, что в присутствии органических продуктов жизнедеятельности бактерий, локальных участков с затрудненным доступом кислорода, например, в результате развития гипса, создавались и сохранялись восстановительные условия, комфортные для сульфат-редуцирующих бактерий, деятельность которых способствовала формированию биогенных колломорфных дисульфидов Fe, обогащенных примесями.

Белогуб Е.В., Новоселов К.А., Фадина И.Б., Рассомахин М.А. Belogub E.V., Novoselov K.A., Fadina I.B., Rassomakhin М.A.



Puc. 6. Диаграмма $\log fTe_2 - \log fS_2$ для некоторых сульфидов и теллуридов при 100 °С (Afifi et al., 1988).

Темно-серое – поле устойчивости золото-калаверит-колорадоитовой ассоциации. Alt – алтаит, Clv – калаверит, Au – самородное золото, Hes – гессит, Aca – акантит, Clr – колорадоит, Cin – киноварь, Hg – ртуть, Sz – штольцит, Frb – фробергит, остальные аббревиатуры см. в разделе Методика работ. Пунктирная линия – реакция магнетит + S2 = пирит + гематит; точечная линия – реакция галенит + гематит = пирит + англезит.

Fig. 6. log/Te₂-log/S₂ plot for some sulfides and tellurides at 100° C (Afifi et al., 1988).

Dark gray – stability field of native gold-calaverite-coloradoite assemblage. Alt – altaite, Clv – calaverite, Au – native gold, Hes – hessite, Aca – acanthite, Clr – coloradoite, Cin – cinnabar, Hg – mercury, Sz – stolzite, Frb – frobergite. For other abbreviations, see Methods. Dotted line – reaction magnetite + S2 = pyrite + hematite; point line – reaction galena + hematite = pyrite + anglesite.

Золото и теллуриды. С колломорфными дисульфидами Fe на Самолазовском месторождении ассоциируют микровыделения ассоциации золота и теллуридов. Поле устойчивости золототеллуридной минерализации определяется относительно высокой фугитивностью Те, достаточной для образования дителлуридов Au (рис. 6) и ограничивается линиями раздела алтаит-галенит и колорадоит-киноварь. При понижении температуры поля устойчивости теллуридов сдвигаются в область более высокой фугитивности Те, по сравнению с S (Afifi et al., 1988). По-видимому, с этим связаны редкие находки теллуридов и преимущественная сульфидная форма нахождения золота. Достижение таких высоких значений фугитивности Те в техногенных условиях проблематично. Однако перекрывание области устойчивости золото-теллуридной ассоциации с областью устойчивости англезита не противоречит предположению о техногенном происхождении хотя бы части колломорфного пирита с включениями золота и теллуридов.

Извлечение золота цианидными растворами из первичных сульфидных руд, по данным ПАО «Селигдар», составляло около 25–30 %. Применение бактерий для окисления руд в лабораторных условиях позволило значительно его увеличить,

что и послужило основанием для организации натурного эксперимента. После 3 лет периодического орошения бактериальной культурой и кислотой, извлечение золота из руд верхней части штабеля достигло уровня >80 %, при том, что в средней-нижней части оно было почти вдвое ниже. Однако на четвертый год извлечение цианированием упало на 15 %. Наиболее вероятно, резкое ухудшение показателей эффективности произошло из-за нейтрализации растворов в средней-нижней части штабеля, в результате чего произошло массовое образование водоупорных агрегатов глинисто-гипсового и карбонатного состава, что и является основным фактором, препятствующим извлечению золота. Вероятно, свой вклад в ухудшение показателей эффективности вносит формирование на поверхности свободного золота минеральных пленок, подобно описанным ранее в продуктах автоклавного биовыщелачивания руд золота пленкам гипса и ярозита (Ofori-Sarpong et al., 2020).

Заключение

В результате изучения кека биовыщелачивания первичных сульфидных руд Самолазовского месторождения после четырех лет периодического полива культурой биоорганизмов в штабеле сформировалась вторичная зональность, проявленная в развитии в верхней приповерхностной части штабеля оксигидроксидов Fe и глинистых продуктов изменения породообразующих минералов, в средней-нижней - корок вторичного кальцита с примесью Мд. Распространение гипса указывает на умеренно-кислые – нейтральные условия (pH ≥~5.5), существовавшие в основном объеме штабеля. Источником Са для формирования гипса послужил неустойчивый в кислых условиях доломит. Смектиты являются продуктом кислотного разложения калиевого полевого шпата. В ультракислых условиях по КПШ образуется каолинит, отсутствующий в изученных пробах, поэтому условия изменения КПШ были умеренно-кислыми.

Повышение pH в штабеле, связанное с нейтрализующим влиянием карбонатов, неблагоприятно действовало на активность ацидофильных сульфидоокисляющих бактерий. В свою очередь, плотные пленки оксигидроксидов Fe, образующиеся на поверхности рудных минералов и цементирующие глинистые минералы, и агрегаты гипса и глинистых минералов снижают проницаемость руды и штабеля в целом. Перечисленные факторы препятствуют эффективному окислению сульфидов, что приводит к уменьшению извлечения.

Сульфидная минерализация первичных руд в основном объеме штабеля хорошо сохраняется. Сульфиды представлены преимущественно зернистым пиритом и более редкими халькопиритом, галенитом, блеклой рудой, сфалеритом. В руде кека биовыщелачивания также встречаются фрагменты тонковкрапленных сульфидных руд с футляровидными дисульфидами Fe. Структуры сульфидных руд соответствуют изученным ранее первичным рудам Самолазовского месторождения с некоторым уменьшением доли микрозернистых разновидностей.

Кроме перечисленных выше, в кеке встречены колломорфные, ботроидальные скрытокристаллические агрегаты и единичные микроконкреции. В их составе присутствуют примеси As, Ni, Cu, иногда SiO₂. Находки отдельных сферических тонкокристаллических почек диаметром до 10 мкм в массе дробленой до тонкого песка породы свидетельствуют об их росте после дробления руд, повидимому, в результате деятельности бактерий.

Золото высокой пробности выявлено в ассоциации с колорадоитом и калаверитом только в виде включений в колломорфных дисульфидах Fe, что может свидетельствовать в пользу вторичного (техногенного) происхождения хотя бы части самородного золота.

Работы поддержаны ПАО «Селигдар». Часть аналитических исследований выполнена в рамках госбюджетной темы № 122031600292-6.

Литература

Алборов И.Д., Гегуева М.М., Касумов Ю.Н., Козырев Е.Н., Созаев В.А. (2018) Биогеотехнология золотосодержащих руд. Горный информационно-аналитический бюллетень, 6, 126–133.

Башлыкова Т.В., Пахомова Г.А., Лагов Б.С., Живаева А.Б., Дорошенко М.В., Макавецкас А.Р., Шульга Т.О. (2005) Биотехнологии минерального сырья / Технологические аспекты рационального природопользования. Ред. Ю.С. Карабасова. М., МИСИС, с. 387–478.

Казанский В.И. (2004) Уникальный Центрально-Алданский золото-урановый рудный район (Россия). *Геология рудных месторождений*, **46**(3), 195–211.

Краснова Н.И., Петров Т.Г. (1995) Генезис минеральных индивидов и агрегатов. СПб, Невский курьер, 228 с.

Леонтьев В.И., Бушуев Я.Ю., Черниговцев К.А. (2018) Самолазовское золоторудное месторождение (Центрально-Алданский район): геологическое строение и особенности оруденения глубоких горизонтов. *Региональная геология и металлогения*, **75**, 90–103.

Монгуш Г.Р. (2010) Применение биотехнологии для переработки месторождений полезных ископаемых Тувы. *Новые исследования Тувы*, **1**, 228–242.

Таусон В.Л., Пастушкова Т.М., Бабкин Д.Н., Краснощекова Т.С., Лустенберг Э.Е. (2010) Зависимость концентрации микроэлемента от размера кристалла в пробе. *Геология и геофизика*, **51**(7), 981–992.

Таусон В.Л., Рычагов С.Н., Акимов В.В., Липко С.В., Смагунов Н.В., Герасимов И.Н., Давлетбаев Р.Г., Логинов Б.А. (2015) Роль поверхностных явлений в концентрировании некогерентных элементов: золото в пиритах гидротермальных глин термальных полей Южной Камчатки. *Геохимия*, **11**, 1000–1014.

Яхонтова Л.К., Зверева В.П. (2000) Основы минералогии гипергенеза: Учебное пособие. Владивосток, Дальнаука, 336 с.

Afifi A.M., Kelly W.C., Essene E.J. (1988) Phase relations among tellurides, sulfides and oxides: I Thermochemical data and calculated equilibria. *Economic Geology*, **83**(2), 377–394.

Baas Becking L.G.M., Moore D. (1961) Biogenic silfides. *Economic Geology*, 56(2), 259–272.

Barrie C.D., Boyce A.J., Boyle A.P., Williams P.J., Blake K., Ogawara T., Akai J., Prior D.J. (2009) Growth controls in colloform pyrite. *American Mineralogist*, **94**(4), 415–429. Belogub E., Novoselov K., Artemev D., Filimonova O. (2019) Impurities in pyrite from the gold deposits of Central Aldan ore area (Sakha-Yakutia): study using LA ICP-MS. *Proceedings of the 15th SGA Biennial Meeting on Mineral Deposit Research*. Glasgow, vol. 2, 818–821.

Belogub E.V., Novoselov K.A., Yakovleva V.A., Spiro B. (2008) Supergene sulphides and related minerals in the supergene profiles of VHMS deposits from the South Urals. *Ore Geology Reviews*, **33**(3–4), 239–254.

Filimonova O.N., Tagirov B.R., Trigub A.L., Nickolsky M.S., Rovezzic M., Belogub E.V., Reukov V.L., Vikentyev I.V. (2020) The state of Au and As in pyrite studied by X-ray absorption spectroscopy of natural minerals and synthetic phases. *Ore Geology Reviews*, **121**, 103475.

Fomchenko N.V., Muravyov M.I., Kondrat'eva T.F. (2010) Two-stage bacterial-chemical oxidation of refractory gold-bearing sulfidic concentrates. *Hydrometallurgy*, **101** (1–2), 28–34.

Miller P., Brown A.R.G. (2016) Bacterial oxidation of refractory gold concentrates. In: *Gold ore processing (Second edition)*. Ed. by M.D. Adams. Singapore, Fugue Pte Ltd, p. 359–372.

Ofori-Sarpong G., Adam A.-S., Asamoah R.K., Amankwah R.K. (2020) Characterisation of biooxidation feed and products for improved understanding of biooxidation and gold extraction performance. *International Journal of Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, **5**(2), 20–29.

Posfai M., Dunin-Borkowsky R. (2006) Sulfides in biosystems. In: *Sulfide mineralogy and geochemistry. Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **61**, 679–714.

Rawlings D.E. (2004) Microbially-assisted dissolution of minerals and its use in the mining industry. *Pure Applied Chemistry*, **76**(4), article no. 847.

Rickard D.T. (1969)The microbiological formation of iron sulphides. In: *Stockholm's contrib.*, Geol., **20**, 49–66.

Schieber J., Riciputi L. (2004) Pyrite ooids in Devonian black shales record intermittent sea-level drop and shallow-water condition. *Geology*, **23**(4), 305–308.

Shang G., Fei H., Yinghui W., Wenyuan G. (2016). A review of research progress in the genesis of colloform pyrite and its environmental indications. *Acta Geologica Sinica – English Edition*, **90**(4), 1353–1369.

Yannopoulos J. C. (1991) The extractive metallurgy of gold. New York, Von Nostrand Reinhold, 281 p.

References

Afifi A.M., Kelly W.C., Essene E.J. (1988) Phase relations among tellurides, sulfides and oxides: I Thermochemical data and calculated equilibria. *Economic Geology*, **83**(2), 377–394. Alborov I.D., Gegueva M.M., Kasumov Yu.N., Kozyrev E.N., Sozaev V.A. (2018) [Biogeotechnology of gold-bearing ores]. *Gornyy informatsionno-analiticheskiy byulleten [Mining Information and Analytical Bulletin]*, 6, 126–133. (in Russian)

Baas Becking L.G.M., Moore D. (1961) Biogenic silfides. *Economic Geology*, **56**(2), 259–272.

Barrie C.D., Boyce A.J., Boyle A.P., Williams P.J., Blake K., Ogawara T., Akai J., Prior D.J. (2009) Growth controls in colloform pyrite. *American Mineralogist*, **94**(4), 415–429.

Bashlykova T.V., Pakhomova G.A., Lagov B.S., Zhivaeva A.B., Doroshenko M.V., Makavetskas A.R., Shulga T.O. (2005) [Biotechnologies of raw materials]. In: *Tekhnologicheskiye aspekty ratsional 'nogo prirodopol 'zovaniya* [*Technological Aspects of Environmental Management*]. Ed. by Yu.S. Karabasov. Moscow, MISIS, 387–478. (in Russian)

Belogub E., Novoselov K., Artemev D., Filimonova O. (2019) Impurities in pyrite from the gold deposits of Central Aldan ore area (Sakha-Yakutia): study using LA ICP-MS. *Proceedings of the 15th SGA Biennial Meeting on Mineral Deposit Research*. Glasgow, vol. 2, 818–821.

Belogub E.V., Novoselov K.A., Yakovleva V.A., Spiro B. (2008) Supergene sulphides and related minerals in the supergene profiles of VHMS deposits from the South Urals. *Ore Geology Reviews*, **33**(3–4), 239–254.

Filimonova O.N., Tagirov B.R., Trigub A.L., Nickolsky M.S., Rovezzic M., Belogub E.V., Reukov V.L., Vikentyev I.V. (2020) The state of Au and As in pyrite studied by X-ray absorption spectroscopy of natural minerals and synthetic phases. *Ore Geology Reviews*, **121**, 103475.

Fomchenko N.V., Muravyov M.I., Kondrat'eva T.F. (2010) Two-stage bacterial-chemical oxidation of refractory gold-bearing sulfidic concentrates *Hydrometallurgy*, **101**(1–2), 28–34.

Kazansky V.I. (2004) [Unique Central Aldan gold-uranium ore region (Russia)]. *Geologiya rudnykh mestorozhdeniy [Geology of Ore Deposits]*, **46**(3), 195–211. (in Russian)

Krasnova N.I., Petrov T.G. (1995) [Genesis of mineral individuals and aggregates]. St. Petersburg, Nevsky kur'er, 228 p. (in Russian)

Leontiev V.I., Bushuev Ya.Yu., Chernigovtsev K.A. (2018) [Samolazovskoe gold deposit (Central Aldan region): geological structure and features of mineralization of deep horizons]. *Regional 'naya geologiya i metallogeniya [Regional Geology and Metallogeny]*, **75**, 90–103. (in Russian)

Miller P., Brown A.R.G. (2016) Bacterial Oxidation of Refractory Gold Concentrates. In: *Gold ore processing (Second edition)*. Ed. by M.D. Adams. Singapore, Fugue Pte Ltd, 359–372.

Mongush G.R. (2010) [Application of biotechnology for processing of mineral deposits in Tuva]. *Novyye issledovaniya Tuvy [New Studies of Tuva]*, 1, 228–242. (in Russian)

Ofori-Sarpong G., Adam A.-S., Asamoah R. K., Amankwah R. K. (2020) Characterisation of biooxidation feed and products for improved understanding of biooxidation and gold extraction performance. *International Journal of Mineral Processing and Extractive Metallurgy.* **5**(2), 20– 29.

Posfai M., Dunin-Borkowsky R. (2006) Sulfides in biosystems. *Sulfide mineralogy and geochemistry. Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **61**, 679–714.

Rawlings D.E. (2004) Microbially-assisted dissolution of minerals and its use in the mining industry. *Pure Applied Chemistry*, **76**(4), article no. 847.

Rickard D.T. (1969) The microbiological formation of iron sulphides. In: *Stockholm's contrib.*, Geol., **20**. 49–66.

Schieber J., Riciputi L. (2004) Pyrite ooids in Devonian black shales record intermittent sea-level drop and shallow-water condition. *Geology*, **23**(4), 305–308.

Shang G., Fei H., Yinghui W., Wenyuan G. (2016). A review of research progress in the genesis of colloform pyrite and its environmental indications. *Acta Geologica Sinica – English Edition*, **90**(4), 1353–1369.

Tauson V.L., Pastushkova T.M., Babkin D.N., Krasnoshchekova T.S., Lustenberg E.E. (2010) The effect of the crystal size in sample on the trace-element concentration. *Russian Geology and Geophysics*, **51**(7), 764–773.

Tauson V.L., Rychagov S.N., Akimov V.V., Lipko S., Smagunov N.V., Gerasomov I.N., Rychagov S.N., Davletbaev R.G., Loginov B.A. (2015) Role of surface phenomena in concentrating incompatible elements: Au in pyrite from hydrothermal clays at thermal fields in Southern Kamchatka. *Geochemistry International*, **53**(11), 973–986.

Yakhontova L.K., Zvereva V.P. (2000) [Basics of mineralogy of supergenesis: Textbook]. Vladivostok, Dal'nauka, 336 p. (in Russian)

Yannopoulos J. C. (1991) The extractive metallurgy of gold. New York, Von Nostrand Reinhold, 281 p.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ/ PHYSICO-CHEMICAL CONDITIONS OF MINERAL FORMATION

УДК 548.4: 549.5

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

УСЛОВИЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПЛАГИОКЛАЗОВ В ЭФФУЗИВНЫХ КОМПЛЕКСАХ ОСТРОВА СУЛАВЕСИ, ТИХИЙ ОКЕАН

А.В. Котляров¹, Н.В. Дмитриева¹, В.А. Симонов¹, И.Ю. Сафонова^{1, 2}, Н.С. Карманов¹, И.Р. Низаметдинов¹

¹ Институт геологии и минералогии СО РАН, пр. Академика Коптюга 3, г. Новосибирск, 630090 Россия; kotlyarov@igm.nsc.ru ² Юго-западный университет Джаотонг, ул. Сиань 999, г. Чэнду, 611756 Китай Статья поступила в редакцию 12.03.2023 г., принята к печати 14.03.2023 г.

CRYSTALLIZATION CONDITIONS OF PLAGIOCLASE IN VOLCANIC COMPLEXES OF SULAWESI ISLAND, PACIFIC OCEAN

A.V. Kotlyarov¹, N.V. Dmitrieva¹, V.A. Simonov¹, I.Yu. Safonova^{1,2}, N.S. Karmanov¹, I.R. Nizametdinov¹

 ¹ Institute of Geology and Mineralogy, SB RAS, pr. Akademika Koptyuga 3, Novosibirsk, 630090 Russia; kotlyarov@igm.nsc.ru
² Southwest Jiaotong University, Xi'an Road 999, Chengdu, 611756 China Received 12.03.2023, accepted 14.03.2023

Аннотация. Минералогические и термобарогеохимические исследования позволили выяснить условия кристаллизации плагиоклазов в эффузивных комплексах острова Сулавеси (Тихий океан). Судя по составу плагиоклазов, в минералообразующих процессах участвовали три типа расплавов, из которых сформировались вкрапленники в базальтах, андезитах и дацитах, а также кристаллиты в основной массе андезитов и дацитов. Анализ стекол прогретых расплавных включений в плагиоклазе свидетельствует о существовании двух контрастных типов (базитовых и кислых) магм при кристаллизации вкрапленников. На заключительных этапах вулканических процессов плагиоклаз в матриксе андезитов и дацитов формировался из других кислых расплавов с максимальным содержанием щелочей. Присутствие первичных сингенетичных расплавных и флюидных включений во вкрапленниках плагиоклаза говорит о процессах фазовой сепарации кислых магм, приведшей к кристаллизации разных по составу фенокристаллов полевых шпатов при формировании дацитов. Расчетное моделирование в программе (Putirka, 2008) на основе состава плагиоклазов, стекол прогретых включений и стекол из основной массы позволило определить температуры кристаллизации вкрапленников полевых шпатов из базальтов (1160–1120 °C), андезитов (930–890 °C) и дацитов (1035–970 °C), а также температуры образования микрокристалликов из основной массы андезитов (875–810 °C) и дацитов (900–865 °C).

Ключевые слова: условия кристаллизации, плагиоклазы, расплавные включения, остров Сулавеси, Тихий океан.

Abstract. Mineralogical and thermobarogeochemical studies allowed us to reveal the crystallization conditions of plagioclase in volcanic complexes of Sulawesi Island (Pacific Ocean). The composition of plagioclase indicates the presence of three types of melts, which were involved in the formation of plagioclase phenocrysts in basalts, andesites and dacites, as well as crystallites in the groundmass of andesites and dacites. The analysis of glasses of heated melt inclusions in plagioclase indicates the involvement of two contrasting melts (mafic and felsic) in crystallization of phenocrysts. At the final stages of the volcanic process, plagioclase in matrix of andesites and dacites formed from another felsic melts with maximum alkali content. The presence of primary syngenetic melt and fluid inclusions in plagioclase phenocrysts of different composition during the formation of dacites. Computational modeling in a program of (Putirka, 2008) based on the composition of plagioclases, glasses of heated inclusions and glasses from the groundmass allowed us to estimate the

Условия кристаллизации плагиоклазов в эффузивных комплексах острова Сулавеси, Тихий океан Crystallization conditions of plagioclase in volcanic complexes of Sulawesi island, Pacific Ocean

crystallization temperatures of feldspar phenocrysts in basalt (1160–1120 °C), andesite (930–890 °C) and dacite (1035–970 °C), as well as the feldspar microcrystals in the groundmass of andesite (875–810 °C) and dacite (900–865 °C).

Keywords: crystallization conditions, plagioclase, melt inclusions, Sulawesi Island, Pacific Ocean.

Введение

Исследования магматических систем в современных вулканических областях важны для выяснения условий образования древних эффузивных ассоциаций, что практически невозможно сделать без сравнительного анализа с данными по эталонным вулканогенным объектам, формирующимся фактически в настоящее время. Особый интерес представляют эффузивные комплексы современных островных дуг, т. к. формирование многих месторождений связано с развитием древних систем островная дуга – задуговой бассейн. Изучение современных островодужных вулканических комплексов также важно для определения параметров надсубдукционных магматических систем, необходимых в качестве эталонных данных при изучении древних эффузивных ассоциаций в складчатых областях.

При исследовании эффузивных комплексов, слагающих островные дуги, не всегда удается выяснить все особенности развития магматических систем с помощью классических петролого-геохимических методов. Большую помощь в решении генетических вопросов может оказать использование минералогических и термобарогеохимических методик изучения первичных магматогенных минералов и расплавных и флюидных включений в них. Особое значение имеют «сквозные» минералы с расплавными включениями из различных типов пород, слагающих единую вулканогенную ассоциацию. Изучение таких минералов позволяет наиболее полно рассмотреть условия формирования вулканических структур. Подобный подход использован нами при исследовании эффузивных комплексов острова Сулавеси (Тихий океан).

Методы исследования

Условия кристаллизации установлены для плагиоклазов из базальтов и дацитов вулкана Локон, а также андезитов кальдеры Тондоно, собранных И.Ю. Сафоновой в северо-восточной части острова. Образцы исследованы в Институте геологии и минералогии СО РАН (ИГМ СО РАН, г. Новосибирск), а также в ЦКП многоэлементных и изотопных исследований СО РАН (г. Новосибирск). Эксперименты по гомогенизации расплавных включений при высоких температурах проводились в микротермокамере с инертной средой конструкции (Соболев, Слуцкий, 1984) с применением методик (Симонов, 1993; Sobolev, Danyushevsky, 1994). Для сравнения привлечены опубликованные данные по эффузивам соседнего вулкана Сопутан.

Для определения состава расплава анализировались гомогенные стекла, образовавшиеся при полном переплавлении (и последующей закалке) силикатного содержимого первичных расплавных включений во вкрапленниках в ходе термометрических экспериментов в микротермокамере. После гомогенизации силикатного содержимого и закалки включения могут состоять полностью из гомогенного стекла или содержать газовый пузырек.

Вкрапленники плагиоклаза анализировались микрорентгеноспектральным методом с помощью микроанализатора JEOL JXA-8100 SuperProbe (Королюк и др., 2008). Состав гомогенных стекол прогретых включений и плагиоклазов около включений, а также состав микрокристаллов плагиоклаза и природного стекла в основной массе определен на сканирующем электронном микроскопе MIRA 3 LMU (Tescan Orsay Holding) с системой микроанализа Aztec Energy XMax 80 (Oxford Instruments Nanoanalysis Ltd) при ускоряющем напряжении

Для цитирования: Котляров А.В., Дмитриева Н.В., Симонов В.А., Сафонова И.Ю., Карманов Н.С., Низаметдинов И.Р. Условия кристаллизации плагиоклазов в эффузивных комплексах острова Сулавеси, Тихий океан. Минералогия, **9**(1), 60–78. DOI: 10.35597/2313-545X-2023-9-1-4

For citation: Kotlyarov A.V., Dmitrieva N.V., Simonov V.A., Safonova I.Yu., Karmanov N.S., Nizametdinov I.R. Crystallization conditions of plagioclase in volcanic complexes of Sulawesi island, Pacific Ocean. Mineralogy, **9**(1), 60–78. DOI: 10.35597/2313-545X-2023-9-1-4.

20 кВ, токе электронного пучка 1.5 нА и живом времени набора спектров 20 секунд. В качестве образцов сравнения использованы минералы и чистые элементы из блока MAC-55 (Microanalysis Consultant Ltd.). При данных условиях анализа случайная погрешность определения основных компонентов $(C \ge 10 \text{ мас. } \%)$ не превышает 1 отн. %. Погрешность определения компонентов с концентрациями 1-10 мас. % составляет 2-6 отн. % и не превышает 10 отн. %. При концентрациях вблизи предела обнаружения (0.2-0.3 мас. %) погрешность может достигать величины 20 отн. % и более (Лаврентьев и др., 2015). Для исключения влияния на качество анализа микрорельефа образца, а также для снижения дрейфа интенсивности характеристического рентгеновского излучения под воздействием электронного пучка анализ выполнялся в режиме малого растра с размером сканируемой площади не менее 3×3 мкм.

Для определения роли летучих компонентов в расплаве стекла прогретых расплавных включений анализировались методом КР спектроскопии на приборе Horiba LabRam HR800 (ИГМ СО РАН, г. Новосибирск). Для уточнения и верификации полученных данных по количеству H₂O в стеклах использовалось сочетание КР спектроскопии и микрорентгеноспектрального анализа, согласно методике, описанной в работе (Котов и др., 2021).

Температуры кристаллизации плагиоклаза были рассчитаны в программе (Putirka, 2008) с использованием составов вкрапленников и экспериментально полученных гомогенных стекол находящихся в них расплавных включений, а также на основе данных по микрокристаллам плагиоклаза и располагающимся между ними природным стеклом в основной массе андезита. *РТ*-параметр кристаллизации плагиоклазов из базальтов вулкана Локон также рассчитаны в программе COMAGMAT (Ariskin, Barmina, 2004).

Геолого-петрографические особенности эффузивных комплексов

Остров Сулавеси входит в состав дуги Северного Сулавеси на юго-западе Тихого океана в зоне сочленения трех литосферных плит: Евроазиатской – на западе, Тихоокеанской – на востоке и Индо-Австралийской – на юго-востоке (рис. 1). Южная и центральная части острова сложены кайнозойскими вулканитами, которые к востоку сменяются офиолитами и метаморфическими, преимущественно кислыми, породами. В северной части острова развиты миоцен-плиоценовые эффузивные комплексы. На северо-восточном окончании острова находятся современные активные вулканические постройки (рис. 1), цепочка которых прослеживается до южного окончания Филиппинской дуги (Hall, 2002; White et al., 2017; Zhang et al., 2022).

Кальдера Тондоно представляет собой четвертичную вулканотектоническую структуру. Она является самой крупной кальдерой на севере острова: ее размеры составляют примерно 20 × 30 км. Посткальдерная стадия связана с формированием голоценовых андезит-базальтовых стратовулканов (Локон, Сопутан), расположенных на северной и южной границах кальдеры соответственно. Вулканический комплекс Локон включает в себя четыре вершины и активный кратер размером 150 × 250 м, расположенный в седловине между вершинами Локон и Эмпунг. Начиная с 1829 г., в кратере происходят извержения, сопровождающиеся выбросами тефры, ростом лавовых куполов и пирокластическими потоками (Global..., 2022). Вулкан Сопутан, расположенный на южной границе кальдеры Тондоно, является одним из самых активных. Последние десять лет его вулканическая деятельность сопровождалась взрывами и выбросами пепла, а также пирокластическими потоками. Крупное извержение с потоками лав произошло в марте 2015 г. Активными были кратер на вершине вулкана, где формируется новый лавовый купол, и жерло на его северо-восточном склоне (Global..., 2022).

Плагиоклазы в базальтах, андезитах и дацитах из вулканотектонической структуры, включающей кальдеру Тондоно, вулканы Локон и Сопутан, представлены вкрапленниками (рис. 2) и микрокристаллитами (рис. 3) в основной микрозернистой массе. Для базальтов характерны вкрапленники плагиоклаза (рис. 2а), располагающиеся совместно с фенокристаллами клинопироксена в неравномернозернистой микродолеритовой основной массе, в которой преобладают микрокристаллиты плагиоклаза и клинопироксена при незначительной роли стекла. Андезиты содержат два типа вкрапленников, представленных сростками плагиоклаза и пироксена (рис. 2б), а также фенокристаллами плагиоклаза. Основная микрозернистая масса состоит из свежего стекла и микрокристаллитов плагиоклаза (рис. 3а). Структура дацитов сходна с таковой андезитов: сростки минералов (рис. 2в) и вкрапленники располагаются в основной микрозернистой массе со стеклом и кристаллитами плагиоклаза Условия кристаллизации плагиоклазов в эффузивных комплексах острова Сулавеси, Тихий океан Crystallization conditions of plagioclase in volcanic complexes of Sulawesi island, Pacific Ocean



Рис. 1. Схема геологического строения северо-восточной части острова Сулавеси, по (Maulana et al., 2016; Advokaat et al., 2017; Zhang et al., 2022).

1 – четвертичные и неогеновые осадочные отложения; 2 – кайнозойские вулканические и плутонические породы; 3 – метаморфические породы; 4 – офиолитовые комплексы; 5 – континентальный фундамент; 6 – сдвиги; 7 – разломы; 8 – активные вулканы; 9 – четвертичные осадочные породы северо-восточной части острова Сулавеси; 10 – четвертичные вулканические породы (дациты, андезиты, базальты); 11 – эоцен-раннеплиоценовые риолиты, андезибазальты, базальты; 12 – эоцен-миоценовые осадочные породы; 13 – кислые и средние интрузивы, преимущественно граниты (эоцен-плиоцен); 14 – локальные разломы; 15 – прочие границы; 16 – изученные вулканы.

Fig. 1. Scheme of geological structure of northeast Sulawesi Island, after (Maulana et al., 2016; Advokaat et al., 2017; Zhang et al., 2022).

1 – Quaternary and Neogene sediments; 2 – Cenozoic volcanic and plutonic rocks; 3 – metamorphic rocks; 4 – ophiolite complexes; 5 – continental basement; 6 – strike-slip faults; 7 – faults; 8 – active volcanoes; 9 – Quaternary sedimentary rocks of the northeastern part of Sulawesi Island; 10 – Quaternary volcanic rocks (dacite, andesite, basalt); 11 – Eocene-Early Pliocene rhyolite, basaltic andesite, basalts; 12 – Eocene-Miocene sedimentary rocks; 13 – felsic and intermediate intrusives, mainly, granites (Eocene-Pliocene); 14 – local faults; 15 – other boundaries; 16 – studied volcanoes.



Рис. 2. Вкрапленники плагиоклаза в базальте (а), андезите (б) и даците (в). Проходящий свет; фото б, B - c поляризатором. *Fig.* 2. Plagioclase phenocrysts in basalt (a), andesite (б), and dacite (в). Transmitted light; б, B - with polarizer.



Puc. 3. Основная масса в андезите (а) и даците (б). СЭМ-фото. *Fig. 3.* Groundmass of andesite (а) and dacite (б). BSE image.

(рис. 3б). При этом дацит имеет более микрозернистую структуру основной массы по сравнению с андезитом (рис. 3а).

На основе состава вкрапленников плагиоклазов и микрокристаллов основной массы (табл. 1), проведен сравнительный анализ особенностей формирования базальтов, андезитов и дацитов острова. На диаграмме K₂O–An вкрапленники плагиоклаза в эффузивах характеризуются единым трендом роста содержания K₂O при падении значений анортитового компонента (An) (рис. 4). Можно выделить четыре последовательные группы. Фенокристаллы из базальта образуют отдельную группу с минимумом содержания K₂O и максимальными значениями An (битовнит-анортит). В группе, отвечающей по составу лабрадору-битовниту, присутствуют минералы из базальта и дацита. Плагиоклазы из андезита соответствуют андезину-лабрадору. Относительный максимум содержания K₂O для вкрапленников характерен для андезинов из отдельной группы минералов из дацита. Наиболее обогащены K₂O микрокристаллы плагиоклаза (андезины) из основной массы дацита (рис. 4).

Расплавные и флюидные включения в плагиоклазах

Первичные расплавные включения (размер 5-50 мкм) в плагиоклазе из разных типов эффузивных пород имеют как сходные черты, так и отличия. Расплавные включения в плагиоклазе из базальтов равномерно распределены в кристаллах (рис. 5а), а также располагаются по зонам роста. Включения местами обладают огранкой и содержат несколько коричневых и зеленоватых фаз, а также светлое стекло (обычно по краю включений) и газовый пузырек. В плагиоклазе из андезитов расплавные включения заполняют центры вкрапленников и располагаются прямолинейными полосами. Включения имеют отчетливую огранку и обычно сложены преимущественно стеклом с газовым пузырьком (рис. 5б). Реже присутствуют темные многофазные микрозернистые включения. Для плагиоклаза из дацитов характерно равномерное распределение расплавных включений в кристаллах. Включения обладают огранкой и содержат множество преимущественно темных, а также зеленоватых фаз (рис. 5в). Присутствует светлое стекло и газовый пузырек.

Таблица 1

Представительные анализы плагиоклазов (мас. %) из эффузивов острова Сулавеси

Table 1

Representative analyses (wt. %	6) of plagioclases from v	olcanic rocks of Sulawesi Island
--------------------------------	---------------------------	----------------------------------

№ п/п	№ анализа	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Сумма
1	15	51.09	0.00	29.76	0.00	0.89	0.00	0.00	14.03	3.75	0.17	99.69
2	24	45.74	0.00	33.27	0.00	0.72	0.00	0.00	17.95	1.40	0.00	99.08
3	42	53.03	0.00	27.91	0.00	0.84	0.00	0.00	12.05	4.58	0.18	98.59
4	61	45.31	0.00	34.03	0.00	0.69	0.00	0.00	18.51	1.06	0.00	99.60
5	62	45.46	0.00	33.99	0.00	0.73	0.00	0.00	18.53	1.16	0.00	99.87
6	71	45.83	0.00	33.22	0.00	0.68	0.00	0.00	18.06	1.46	0.00	99.25
7	105	53.44	0.03	28.57	0.00	0.92	0.01	0.09	12.17	4.63	0.18	100.04
8	108	51.65	0.03	29.82	0.00	0.98	0.02	0.09	13.44	3.86	0.13	100.01
9	112	54.52	0.04	27.85	0.01	0.87	0.01	0.11	11.20	5.14	0.20	99.94
10	122	45.78	0.02	34.75	0.00	0.70	0.00	0.04	18.05	1.10	0.02	100.46
11	134	50.58	0.03	30.81	0.04	0.90	0.00	0.08	14.08	3.19	0.10	99.81
12	161	46.45	0.03	33.32	0.07	0.66	0.00	0.04	17.32	1.53	0.03	99.43

	r			1			r		r			
Nº	Nº	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Сумма
П/П	анализа	55.01	0.04	0.6.40	0.00	0.55			10.10	5.46	0.00	00.04
13	131	55.91	0.04	26.42	0.00	0.55	0.00	0.05	10.18	5.46	0.23	98.84
14	138	55.78	0.04	27.02	0.22	0.94	0.01	0.07	10.04	5.23	0.26	99.63
15	14	54.36	0.00	27.59	0.00	0.64	0.00	0.00	11.26	5.07	0.20	99.12
16	34	55.13	0.00	26.98	0.00	0.59	0.00	0.00	10.68	5.22	0.22	98.82
17	35	54.47	0.00	27.51	0.00	0.57	0.00	0.00	11.05	5.22	0.22	99.04
18	41	55.26	0.00	26.96	0.00	0.64	0.00	0.00	10.56	5.46	0.20	99.08
19	43	54.23	0.00	28.00	0.00	0.66	0.00	0.00	11.61	4.93	0.18	99.61
20	49	52.95	0.00	28.44	0.00	1.02	0.00	0.00	12.03	4.60	0.17	99.21
21	50	55.60	0.00	26.96	0.00	0.68	0.00	0.00	10.40	5.54	0.25	99.43
22	51	55.28	0.00	27.11	0.00	0.63	0.00	0.00	10.47	5.31	0.25	99.05
23	52	55.84	0.00	26.68	0.00	0.68	0.00	0.00	10.30	5.62	0.27	99.39
24	63	55.30	0.00	26.59	0.00	0.75	0.00	0.00	10.40	5.46	0.25	98.75
25	99	56.50	0.00	26.91	0.00	0.55	0.00	0.00	10.13	5.73	0.27	100.09
26	102	56.03	0.00	27.15	0.00	0.63	0.00	0.00	10.44	5.45	0.29	99.99
27	109	58.05	0.00	25.94	0.00	0.49	0.00	0.00	8.80	6.36	0.39	100.05
28	116	50.91	0.00	30.11	0.00	0.77	0.00	0.00	14.26	3.51	0.14	99.70
29	124	57.92	0.00	26.20	0.00	0.46	0.00	0.00	9.07	6.34	0.34	100.34
30	143	58.22	0.00	25.90	0.00	0.49	0.00	0.00	8.91	6.28	0.40	100.19
31	28	56.76	0.03	26.46	0.02	0.59	0.01	0.02	9.52	6.02	0.28	99.70
32	31	52.56	0.02	28.86	0.00	0.56	0.01	0.02	12.38	4.54	0.15	99.10
33	40	53.09	0.04	28.89	0.01	0.60	0.00	0.05	12.22	4.75	0.18	99.83
34	61	51.85	0.04	29.78	0.00	0.64	0.01	0.02	13.17	4.06	0.14	99.71
35	78	55.33	0.04	27.07	0.00	0.52	0.01	0.00	10.07	5.85	0.25	99.14
36	83	56.48	0.02	26.82	0.00	0.53	0.00	0.00	9.66	6.10	0.29	99.90
37	137	49.74	0.00	29.70	0.00	1.24	0.00	0.00	14.44	3.36	0.11	98.59
38	151	49.48	0.00	30.04	0.00	1.04	0.00	0.00	14.24	3.34	0.16	98.30
39	152	55.07	0.00	26.72	0.00	0.85	0.00	0.00	10.62	5.49	0.29	99.04
40	159	54.08	0.00	26.83	0.00	1.03	0.00	0.00	10.93	5.10	0.30	98.27
41	168	52.86	0.00	28 30	0.00	0.96	0.00	0.00	12.26	4 4 5	0.24	99.07
42	170	53 70	0.00	27.91	0.00	1 14	0.00	0.00	11 61	4 80	0.30	99.46
43	173	53 25	0.00	27.61	0.00	0.95	0.00	0.00	11 67	4 60	0.27	98 35
44	175	52.86	0.00	28.12	0.00	1 14	0.00	0.00	12.09	4 35	0.24	98.80
45	179	53 74	0.00	27.28	0.00	1.04	0.00	0.00	11 19	4 95	0.34	98.54
46	183	57 36	0.00	25.79	0.00	0.93	0.00	0.00	9 50	5.84	0.51	99.93
47	187	56.91	0.00	26.06	0.00	1.07	0.00	0.00	10.34	4 91	0.58	100.09
48	193	54 62	0.00	26.53	0.00	1.09	0.00	0.00	10.51	5 20	0.36	98 20
49	144	60.18	0.00	23.01	0.00	0.82	0.00	0.00	6.87	6.48	0.84	98.20
50	146	60.99	0.00	23.01	0.00	0.02	0.00	0.00	7.01	6.67	0.77	99.83
51	151	62 30	0.00	20.71	0.00	2.66	0.00	0.00	5.65	6.94	0.96	99.67
52	151	58 19	0.00	20.71	0.00	0.84	0.00	0.45	8 37	6.46	0.50	99.30
52	170	55 17	0.00	27.92	0.00	0.64	0.00	0.00	10.05	5.40	0.32	98.50
51	170	63 47	0.00	20.02	0.00	0.05	0.00	0.00	5.61	7.02	1 30	100.14
55	176	56.82		21.02	0.00	0.95	0.00	0.00	8 07	6.27	0.42	00.14
56	196	50.02	0.00	23.75	0.00	0.00	0.00	0.00	7 16	6.42	0.42	00 1/
57	190	50.00	0.00	23.11	0.00	0.07	0.00	0.00	7.40	6.06	0.71	00 52
50	107	57.39	0.00	24.20	0.00	0.94	0.00	0.00	9.55	6.02	0.03	08 21
50	19/	62 17	0.00	23.02	0.00	0.03	0.00	0.00	5.00	7.06	0.00	00.04
1 37	177	04.17	0.00	1 44.41	0.00	1 0.74	0.00	0.00	1 3.74	1.00	U.70	1 27.40

Примечание. 1–36 – состав вкрапленников плагиоклаза из базальтов (1–12), андезитов (13–24) и дацитов (25–36); 37–59 – состав микрокристаллов плагиоклаза из основной массы андезитов (37–48) и дацитов (49–59).

Note. 1-36 – the composition of plagioclase phenocrysts from basalt (1–12), and esite (13–24) and dacite (25–36); 37– 59 – the composition of plagioclase microcrystals from the groundmass of andesite (37–48) and dacite (49–59).



Рис. 4. Состав (мас. %) плагиоклазов из эффузивных пород.

Вкрапленники плагиоклаза в базальте (Pba), андезите (Pan) и даците (Pda). Кристаллы плагиоклаза в основной массе андезита (Pma) и дацита (Pmd).

Fig. 4. Composition (wt. %) of plagioclases from volcanic rocks.

Plagioclase phenocrysts in basalt (Pba), andesite (Pan), and dacite (Pda). Plagioclase crystals in the groundmass of andesite (Pma) and dacite (Pmd).

Во время высокотемпературного плавления и гомогенизации содержимого расплавных включений в плагиоклазах необходимо учитывать присутствие кислых магматических систем. Участие кислых расплавов вполне реально, т. к. в данном случае рассматриваются дациты, к тому же ранее был установлен кислый состав расплавных включений в плагиоклазе из андезитов острова Сулавеси (Симонов и др., 2022). Соответственно, можно ожидать значительную вязкость и низкие температуры расплавов, из которых кристаллизуются полевые шпаты. В связи с этим, были проведены эксперименты с длительными (60 мин) выдержками многофазных включений в плагиоклазе из дацитов при температурах 800 и 900 °C. Наблюдения в процессе нагрева в микротермокамере не выявили принципиальных изменений, связанных с плавлением и появлением расплава, при этих температурах. Микроскопическое сравнение первоначального состояния (до прогрева) включения (рис. 6а) и включения, закаленного после прогрева с часовой выдержкой при 800 °С и далее при 900 °С, показало, что формы основных фаз во включении сохранились, при этом центральная часть включения стала более мелкозернистой (рис. 6б).

Эти эксперименты показали, что при температурах ~900 °C содержимое включения в плагиоклазе из дацита перекристаллизуется, что обычно предшествует процессам плавления, а само плавление многофазного включения должно происходить при более высоких температурах. Длительные эксперименты свидетельствуют о том, что температуры плавления и гомогенизации содержимого включений (соответственно, температуры кристаллизации плагиоклаза из дацита) были выше 900 °C. Последующие термометрические опыты в микротермокамере с расплавными включениями в плагиоклазе из базальтов, андезитов и дацитов проводились с учетом результатов длительных экспериментов, приведенных выше.

Начиная с температуры 820 °С, содержимое включений в плагиоклазе из базальтов темнеет и при температуре ~980 °С появляются первые порции светлого расплава. При температурах 1100– 1135 °С плавятся кристаллические фазы и, начиная с температуры 1150 °С, включения содержат светлый гомогенный расплав с небольшим флюидным пузырьком. Полная гомогенизация некоторых включений наблюдается при температуре около 1180 °С. После прогрева и закалки в сохранившихся включениях преобладает гомогенное стекло, содержащее флюидный пузырек (рис. 7а).

При повышении температуры от 830 до 1000 °С во включениях в плагиоклазе из андезитов изменяются фазы, деформируется газовый пузырек и развивается расплав. При дальнейшем нагреве

Условия кристаллизации плагиоклазов в эффузивных комплексах острова Сулавеси, Тихий океан Crystallization conditions of plagioclase in volcanic complexes of Sulawesi island, Pacific Ocean



Рис 5. Расплавные включения в плагиоклазе из базальта (а), андезита (б) и дацита (в) до высокотемпературных экспериментов.

Здесь и на рис. 6-8, проходящий свет.

Fig. 5. Melt inclusions in plagioclase from (a) basalt, (б) andesite, and (в) dacite before high-temperature experiments. Here and in Figs. 6–8, transmitted light.



Рис 6. Многофазное расплавное включение в плагиоклазе из дацита до опыта (А) и после длительной выдержки при 800–900 °С и закалки (Б).

Fig. 6. Multiphase melt inclusion in plagioclase of dacite before the experiment (A) and after long-term exposure at 800–900 $^{\circ}$ C and quenching (Б).



Рис 7. Расплавные включения в плагиоклазе из базальта (а), андезита (б) и дацита (в) после высокотемпературных экспериментов и закалки.

Fig. 7. Melt inclusions in plagioclase from basalt (a), and esite (β) and dacite (B) after high-temperature experiments and quenching.

небольшие включения (5–15 мкм) гомогенизируются в светлый расплав при температурах 1090–1120 °С. Включения после закалки содержат стекло и газовые пузырьки (рис. 76).

Включения в плагиоклазе из дацитов при температуре 900 °С темнеют и становятся более мелкозернистыми. При температуре ~1000 °С появляется светлый расплав. При температуре ~1050 °С происходит плавление фаз, формирование газовых



Puc 8. Сингенетичные флюидные (Φ B) и расплавные (PB) включения в плагиоклазе из дацита. *Fig. 8.* Syngenetic fluid (Φ B) and melt (PB) inclusions in plagioclase from dacite.



Puc 9. КР спектр флюидного включения в плагиоклазе из дацита. *Fig. 9.* Raman spectrum of fluid inclusion in plagioclase from dacite.

пузырьков и появление светлого расплава. Высокотемпературные процессы (1050–1100 °C) плавления кристаллических фаз и формирования газовых пузырьков происходят в первые минуты экспериментов, т. е. не наблюдается повышенная вязкость расплава во включении. Часть мелких (менее 10 мкм) включений становятся полностью гомогенными (светлый расплав) при температуре ~1130 °C, а в более крупных включениях последние кристаллические фазы плавятся в светлом расплаве и сливаются отдельные пузырьки. При температурах ~1150– 1160 °C включения обычно содержат светлый гомогенный расплав с флюидным пузырьком (рис. 7в).

Плагиоклаз из дацита содержит сингенетичные первичные расплавные и флюидные включения (рис. 8), что свидетельствует о пересыщении расплава летучими компонентами и делает практически невозможным полностью гомогенизировать содержимое расплавных включений. Подобное со-

существование первичных флюидных и расплавных включений наблюдалось во вкрапленниках из пород других вулканических комплексов (Бакуменко и др., 1999) и установлено нами ранее в фенокристаллах плагиоклаза из эффузивов вулкана Горелый (Симонов и др., 2021), а также игнимбритов вулкана Хангар (Симонов и др., 2022), и является прямым доказательством фазовой сепарации (вскипания) расплава на определенной стадии развития магматической системы. Анализ флюидных включений в плагиоклазе из дацита с помощью КР спектроскопии показал, что преобладающим компонентом является СО₂ (рис. 9). Изученные флюидные включения в большинстве случаев приурочены к центральным зонам вкрапленников плагиоклаза (рис. 10), т. е. кристаллизация определенной части полевых шпатов в даците связана с летучими компонентами и ее начало обусловлено процессами вскипания расплава.



Рис 10. Флюидные включения, приуроченные к центральной части вкрапленника плагиоклаза в даците.

Fig. 10. Fluid inclusions confined to the central part of the plagioclase phenocryst in dacite.

Состав расплавных включений в плагиоклазах

Анализ гомогенных стекол прогретых и закаленных включений в плагиоклазе (табл. 2) позволил выяснить особенности состава расплавов, принимавших участие в формировании полевых шпатов в базальтах, андезитах и дацитах. Для определения физико-химических условий кристаллизации плагиоклазов использованы гомогенные стекла прогретых и закаленных расплавных включений. В то же время, природно-закаленные стекла практически полностью стекловатых включений также несут важную генетическую информацию. Соответственно, совместное использование стекол прогретых и непрогретых включений может способствовать получению наиболее достоверных данных, позволяющих решать важные вопросы. Например, во время экспериментов по гомогенизации расплавных включений в плагиоклазах при температурах свыше 1100 °С иногда трудно зафиксировать все изменения во включениях. В частности, учитывая высокие содержания алюминия и кальция в плагиоклазе, можно предположить захват этих элементов расплавом включения при высоких температурах. Совместное использование данных по стеклам прогретых и природно-закаленных включений позволяет решить эту проблему.

На диаграмме CaO–Al₂O₃ состав стекол из эффузивов разбивается на две группы: с более низкими содержаниями CaO и Al₂O₃ (прогретые включения в плагиоклазе из андезитов и дацитов, а также стекла основной массы из этих пород) и с более высокими (прогретые включения в плагиоклазе из базальтов). Содержание CaO и Al₂O₃ во включени-

МИНЕРАЛОГИЯ/MINERALOGY 9(1) 2023

ях из первой группы близко таковым из природных стекол непрогретых включений в плагиоклазе из андезитов вулкана Меньший Брат на острове Итуруп, Курильские острова (Низаметдинов, 2022) (рис. 11). Этот факт свидетельствует об отсутствии в ходе высокотемпературных экспериментов захвата алюминия и кальция через стенки включений в плагиоклазе из андезитов. То же характерно и для состава стекол прогретых включений в плагиоклазе из дацитов, большая часть которых приурочена к полю стекол непрогретых включений в плагиоклазе вулкана Меньший Брат (рис. 11).

Относительно высокие содержания CaO и Al_2O_3 установлены в стеклах прогретых включений в плагиоклазе из базальта вулкана Локон. Учитывая состав стекол непрогретых включений в минералах из эффузивов вулкана Сопутан (Kunrat, 2017), подобные содержания характерны для базальтоидных магм вулканогенной структуры, в которую помимо отмеченных вулканов входит и кальдера Тондоно (рис. 1). Близкие повышенные содержания CaO и Al_2O_3 (рис. 11) характерны для стекол непрогретых включений в кристаллах плагиоклаза вулкана Толбачик (Добрецов и др., 2016).

По соотношению СаО-МдО стекла прогретых расплавных включений в исследованных плагиоклазах формируют две группы, связанные трендом эволюции составов эффузивов. Компактную группу с минимальными содержаниями СаО и MgO образуют, совместно с соответствующими эффузивами, расплавные включения в плагиоклазе из андезитов и дацитов, располагающиеся в поле природно-закаленных стекол из включений в плагиоклазе из андезитов вулкана Меньший Брат (рис. 12). В группу с повышенными содержаниями СаО и MgO входят составы стекол прогретых включений в плагиоклазе из базальтов вулкана Локон, большая часть которых, совместно с составами базальтов этого района, располагается в поле природно-закаленных стекол из включений в минералах из эффузивов вулкана Сопутан (рис. 12).

На диаграмме (Na₂O + K₂O)–SiO₂ практически все составы гомогенных стекол прогретых расплавных включений в изученных вкрапленниках плагиоклаза из базальтов, андезитов и дацитов (также как и эффузивы северо-востока этого острова) находятся в области пород нормальной щелочности (рис. 13). Они разбиваются на две группы «базитового» (52–56 мас. % SiO₂) и кислого (66–80 мас. % SiO₂) составов. В первую группу входят включения в плагиоклазе из базальтов, а во вторую – из анде-

Котляров А.В., Дмитриева Н.В., Симонов В.А. и др. Kotlyarov A.V., Dmitrieva N.V., Simonov V.A. et al

Таблица 2

Представительные анализы (мас. %) гомогенных стекол в прогретых расплавных включениях и основной массе из эффузивов острова Сулавеси

Table 2

Representative analyses (wt. %) of homogeneous glasses in heated melt inclusions and the groundmass of volcanic rocks of Sulawesi Island

<u>№</u> п/п	№ анализа	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Cl	Сумма
1	5	53.66	0.87	17.40	9.64	0.00	2.27	8.51	3.76	1.19	0.12	97.42
2	7	52.69	0.98	17.42	9.87	0.00	2.22	8.69	3.84	1.17	0.12	97.00
3	13	52.88	1.17	17.82	10.74	0.27	2.47	9.04	3.49	1.31	0.15	99.34
4	22	50.96	1.17	15.08	10.96	0.22	5.17	9.50	3.61	0.73	0.09	97.49
5	34	51.49	0.97	16.00	10.86	0.23	4.03	9.81	3.60	0.96	0.09	98.04
6	39	54.32	1.20	16.42	9.22	0.27	2.59	8.31	4.00	1.05	0.00	97.38
7	45	50.66	0.97	16.04	10.38	0.23	5.47	9.91	3.52	0.67	0.00	97.85
8	48	50.47	0.97	15.83	10.00	0.25	5.67	10.20	3.64	0.61	0.09	97.73
9	53	51.88	0.80	15.51	9.56	0.23	5.97	9.88	3.50	0.76	0.00	98.09
10	55	51.13	0.88	16.21	9.46	0.22	5.37	9.91	4.25	0.63	0.00	98.06
11	64	51.22	1.07	15.51	10.29	0.23	5.51	9.89	3.32	0.57	0.09	97.70
12	68	52.07	1.03	15.74	10.02	0.00	5.21	9.71	3.67	0.66	0.00	98.11
13	1	79.24	0.48	9.71	1.76	0.00	0.17	1.39	3.02	2.55	0.00	98.32
14	6	69.72	0.27	16.04	1.12	0.00	0.00	4.48	3.94	1.82	0.00	97.39
15	23	74.54	0.65	10.47	3.20	0.00	0.45	2.14	3.32	2.61	0.14	97.52
16	24	74.30	0.72	11.51	2.56	0.00	0.33	2.21	3.29	2.70	0.11	97.73
17	25	64.44	0.73	17.25	3.13	0.00	0.51	4.62	4.50	2.46	0.16	97.80
18	26	76.20	0.73	11.00	2.26	0.00	0.38	2.01	3.29	2.69	0.09	98.65
19	31	78.66	0.78	9.26	2.48	0.00	0.30	1.74	2.82	2.48	0.09	98.61
20	38	78.15	0.70	9.24	2.61	0.00	0.43	1.51	2.62	2.60	0.12	97.98
21	48	/1./5	0.40	14.21	2.1/	0.00	0.35	3.97	3.61	2.34	0.09	98.89
	50	/8.0/	0.57	11.11	1.92	0.00	0.17	2.27	3.11	2.26	0.00	99.31
23	59	77.11	0.52	11.54	1.89	0.00	0.17	2.52	3.02	2.29	0.00	97.00
24	00	70.11	0.35	10.05	2.14	0.00	0.23	3.16	2.30	2.37	0.09	97.23
25	92	66 35	0.55	17.02	2.47	0.00	0.52	3.58	<u> </u>	2.49	0.13	98.17
20	103	71 78	0.54	17.22	3 14	0.00	0.51	1.98	3 49	3.64	0.12	98.41
28	105	67.33	0.00	15.68	3.17	0.00	0.50	2.80	4 47	3.67	0.23	98.26
29	106	68.34	0.45	15.26	2.48	0.00	0.40	2.64	4.11	3.63	0.25	97.57
30	111	67.60	0.59	16.39	2.90	0.00	0.54	3.31	4.25	3.01	0.23	98.83
31	113	72.16	0.41	13.75	2.44	0.00	0.36	2.33	3.84	3.12	0.19	98.60
32	121	65.17	0.23	16.90	3.61	0.21	0.66	4.04	4.79	2.76	0.25	98.63
33	125	65.38	0.36	17.38	2.56	0.00	0.00	2.62	4.91	4.54	0.31	98.06
34	128	67.96	1.27	15.83	2.93	0.00	0.00	2.05	4.14	4.63	0.29	99.11
35	129	69.85	0.44	16.34	1.66	0.00	0.00	1.79	4.68	4.73	0.36	99.86
36	135	64.73	0.54	18.55	2.80	0.00	0.36	3.14	5.32	4.16	0.25	99.85
37	138	73.77	0.85	10.75	1.74	0.00	0.00	0.55	2.44	5.02	0.13	95.25
38	140	74.34	0.60	10.60	1.51	0.00	0.00	0.36	2.60	5.20	0.16	95.37
39	154	74.45	0.65	10.52	1.30	0.00	0.00	0.32	2.63	5.13	0.14	95.14
40	160	74.13	0.77	10.51	1.76	0.00	0.00	0.31	2.76	5.04	0.12	95.40
41	171	74.04	0.72	10.68	1.57	0.00	0.00	0.35	2.84	5.12	0.17	95.49
42	176	74.32	0.68	10.68	1.43	0.00	0.00	0.34	2.60	5.23	0.14	95.42
43	1/8	74.04		10.08	1.03	0.00		0.35	2./1	5.22	0.10	93.40 05.10
44	184	7/ 11	0.80	10.39	1./2	0.00		0.41	2.75	5.14	0.13	93.10
45	180	/4.11	0.72	10.4/	1.69	0.00	0.00	0.55	2.44	3.17	0.14	95.09

№ п/п	№ анализа	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Cl	Сумма
46	188	74.04	0.65	10.49	1.93	0.00	0.00	0.45	2.62	5.20	0.14	95.52
47	192	73.47	0.62	10.47	1.97	0.00	0.00	0.39	2.79	5.16	0.18	95.05
48	148	76.38	0.75	10.69	1.35	0.00	0.00	0.39	2.59	5.22	0.30	97.67
49	159	76.44	0.73	10.71	1.11	0.00	0.00	0.42	2.75	5.10	0.27	97.53
50	162	75.86	0.72	11.37	1.25	0.00	0.00	0.67	3.01	4.60	0.22	97.70
51	163	76.76	0.75	10.60	1.53	0.00	0.00	0.34	2.47	5.06	0.27	97.78
52	165	76.03	0.65	11.47	1.08	0.00	0.00	0.71	2.87	4.81	0.23	97.85
53	168	76.33	0.60	10.75	1.13	0.00	0.00	0.34	2.67	5.25	0.24	97.31
54	174	76.16	0.67	11.22	1.31	0.00	0.00	0.57	3.11	4.85	0.24	98.13
55	187	76.59	0.70	10.69	1.27	0.00	0.00	0.35	2.88	5.23	0.28	97.99
56	188	76.33	0.63	11.71	1.27	0.00	0.00	0.97	3.14	4.41	0.21	98.67
57	195	76.63	0.72	10.83	1.16	0.00	0.00	0.62	2.67	4.93	0.21	97.77
58	202	76.48	0.72	10.60	1.48	0.00	0.00	0.39	2.64	5.01	0.22	97.54
59	209	76.65	0.68	10.49	1.42	0.00	0.00	0.35	2.63	4.96	0.26	97.44

Примечание. 1–36 – состав гомогенных стекол прогретых включений во вкрапленниках плагиоклаза из базальтов (1–12), андезитов (13–24) и дацитов (25–36); 37–59 – состав природно-закаленных стекол из основной массы андезитов (37–47) и дацитов (48–59).

Note. 1-36 – the composition of homogeneous glasses in heated melt inclusions in plagioclase phenocrysts from basalt (1–12), and esite (13–24) and dacite (25–36); 37–59 – the composition of naturally quenched glasses from the groundmass of and esite (37–47) and dacite (48–59).



Рис. 11. Диаграмма CaO–Al₂O₃ (мас. %) для гомогенных стекол расплавных включений в плагиоклазе из эффузивов острова Сулавеси.

Здесь и на рис. 11–14: стекла прогретых включений в плагиоклазе из базальтов вулкана Локон (InPB), андезитов кальдеры Тондоно (InPA) и дацитов вулкана Локон (InPD). Стекла основной массы из андезитов кальдеры Тондоно (GlA) и дацитов вулкана Локон (GlD). Эффузивы среднего и кислого составов (Roc) и базальты (Bas) северо-востока острова Сулавеси. Поля стекол непрогретых включений: в плагиоклазе из андезитов вулкана Меньший Брат, Курильские острова (IPK), плагиоклазовых кристаллах-лапиллях вулкана Толбачик, Камчатка (IPT), оливине из эффузивов вулкана Сопутан (IOS). Точечная линия – тренд стекол расплавных включений в плагиоклазе из андезитов и дацитов острова Сулавеси. Составы пород и включений пересчитаны на 100 %. Рисунок основан на оригинальных данных и материалах (Kushendratno et al., 2012; Добрецов и др., 2016; Kunrat, 2017; Низаметдинов, 2022).

Fig. 11. CaO–Al₂O₃ plot (wt. %) for homogeneous glasses of melt inclusions in plagioclase from effusive rocks of Sulawesi Island.

Here and in Figs. 11–14: glasses of heated inclusions in plagioclase from basalt of Lokon volcano (InPB), andesite of Tondono caldera (InPA), and dacite of Lokon volcano (InPD). The glasses of the groundmass from andesite of Tondono caldera (GlA) and dacite of Lokon volcano (GlD). Intermediate and felsic effusive rocks (Roc) and basalt (Bas) from the northeast of the Sulawesi
Котляров А.В., Дмитриева Н.В., Симонов В.А. и др. Kotlyarov A.V., Dmitrieva N.V., Simonov V.A. et al

Island. Fields of glasses of unheated inclusions: in plagioclase from andesite of Menshii Brat volcano, Kuril Islands (IPK), plagioclase lapilli crystals of Tolbachik volcano, Kamchatka (IPT), and olivine from effusive rocks of Soputan volcano (IOS). Dotted line – trend of glasses of melt inclusions in plagioclase from andesite and dacite of Sulawesi Island. The compositions of rocks and inclusions are recalculated to 100 %. The figure is based on original data and materials of (Kushendratno et al., 2012; Dobretsov et al., 2016; Kunrat, 2017; Nizametdinov, 2022).



Рис. 12. Диаграмма CaO–MgO (мас. %) для гомогенных стекол расплавных включений в плагиоклазе из эффузивов острова Сулавеси.

Fig. 12. CaO–MgO plot (wt. %) for homogeneous glasses of melt inclusions in plagioclase from volcanic rocks of Sulawesi Island.



Рис. 13. Диаграмма (Na₂O + K₂O)–SiO₂ (мас. %) для гомогенных стекол расплавных включений в плагиоклазе из эффузивов острова Сулавеси.

Области щелочных (A) и нормальных (N) пород. Рисунок построен на основе оригинальных данных с использованием материалов из работ (Петрографический..., 2009; Kushendratno et al., 2012; Kunrat, 2017; Низаметдинов, 2022).

Fig. 13. $(Na_2O + K_2O)$ –SiO₂ plot (wt. %) for homogeneous glasses of melt inclusions in plagioclase from volcanic rocks of Sulawesi Island.

Areas of alkaline (A) and normal (N) rocks. The figure is based on original data and materials of (Petrographic..., 2009; Kushendratno et al., 2012; Kunrat, 2017; Nizametdinov, 2022;).

зитов и дацитов. Необходимо отметить значительное сходство стекол включений в плагиоклазах из андезитов острова Сулавеси и острова Итуруп, несмотря на то, что в первом случае включения были прогреты и их содержимое гомогенизировано, а во втором – анализировались природно-закаленные стекла непрогретых включений в плагиоклазе. Данные факты, полученные независимыми методами, свидетельствуют о достоверном участии кислых расплавов при кристаллизации плагиоклазов из андезитов островных дуг Тихого океана. Эти расплавы, судя по наличию единого тренда для андезитов и дацитов (рис. 13), участвовали в формировании кальдеры Тондоно, а затем и в эволюции вулкана Локон.

Вариационные петрохимические диаграммы позволяют выявить характерные особенности состава гомогенных стекол прогретых расплавных включений в плагиоклазе из эффузивов. По соотношению TiO₂, Al₂O₃, FeO, MgO, CaO, K₂O и SiO₂ изученные включения образуют две группы «базитового» и кислого составов. Первая группа характерна для прогретых включений в плагиоклазе из базальтов вулкана Локон, перекрывается с составами стекол непрогретых включений в оливине из эффузивов вулкана Сопутан и тесно ассоциирует с непрогретыми включениями в кристаллах плагиоклаза вулкана Толбачик (Камчатка). Для второй группы (прогретые включения в плагиоклазе из андезитов и дацитов) характерны широкие вариации SiO₂ (65-80 мас. %) с трендами падения содержаний Al₂O₃, FeO, MgO, CaO и K₂O и роста содержания TiO₂. Поля составов прогретых включений в плагиоклазе из андезитов острова Сулавеси для всех компонентов перекрываются с полями составов стекол непрогретых включений в плагиоклазе из андезитов вулкана Меньший Брат, Курильские острова (рис. 14), что служит дополнительным свидетельством достоверности наших результатов.

Стекла включений в плагиоклазе из андезитов содержат больше SiO₂, чем включения в дацитах, хотя при формировании кислых эффузивов расплавы должны содержать больше SiO₂, чем в ходе кристаллизации пород среднего состава. Поля составов стекол основной массы из андезитов и дацитов практически совпадают и на большинстве вариационных диаграмм располагаются в полях включений в плагиоклазах из андезитов с максимумом SiO₂. В то же время они явно обогащены щелочами, образуя отдельную группу (рис. 13, 14), и могут представлять третий тип расплава, участво-

МИНЕРАЛОГИЯ/MINERALOGY **9**(1) 2023

вавшего в кристаллизации плагиоклазов из андезитов и дацитов.

Обсуждение результатов

Проведенные исследования позволили выяснить особенности магматических процессов современных вулканических комплексов северо-востока острова Сулавеси. Плагиоклаз является сквозным минералом, присутствующим в главных типах эффузивных пород острова не только в виде вкрапленников, но и в качестве микрокристаллических фаз в основной массе. Изучение плагиоклазов позволило установить основное направление эволюции состава полевых шпатов с падением значений анортитового компонента и ростом содержания К₂О в ряду базальты – андезиты – дациты. В то же время, требует объяснения разделение вкрапленников плагиоклаза из дацита на две группы, совпадающих, в одном случае, с составами минералов из базальтов, а в другом – обладающих минимальным содержанием анортитового компонента и максимальным – К₂О. Сонахождение в одной группе части плагиоклазов из дацитов и из базальтов не может быть связано с захватом кислой магмой более ранних «базальтовых» вкрапленников, т. к. состав включений в них разный и кристаллизация шла из отдельных самостоятельных расплавов.

Судя по составу плагиоклазов из эффузивов, в их кристаллизации участвовали три типа расплавов, формировавших вкрапленники битовнит-анортита в базальтах и андезин-лабрадора в базальтах, андезитах и дацитах, а также микрокристаллики андезина в основной массе дацита.

Исследования расплавных включений сыграли большую роль для выяснения условий кристаллизации плагиоклазов из эффузивных пород. Высокотемпературные эксперименты с расплавными включениями в плагиоклазе, в том числе и из дацита, показали, что процессы плавления кристаллических фаз и формирования газовых пузырьков происходят буквально в первые минуты, т. е. повышенная вязкость расплава во включениях не наблюдается.

Данные по гомогенным стеклам прогретых включений в плагиоклазе показывают участие двух основных типов магматических систем при кристаллизации вкрапленников плагиоклаза в базальтах и андезит-дацитах. На заключительных этапах вулканических процессов формирование матрикса андезитов и дацитов происходило при участии тре-



Рис. 14. Вариационные диаграммы (мас. %) для гомогенных стекол расплавных включений в плагиоклазе из эффузивов острова Сулавеси.

Сплошная линия - тренд состава вулканогенных пород северо-востока острова Сулавеси.

Fig. 14. Variation diagrams (wt. %) for homogeneous glasses of melt inclusions in plagioclase from volcanic rocks of Sulawesi Island.

Solid line - compositional trend of volcanic rocks of northeast Sulawesi Island.

тьего типа расплава с максимальным содержанием щелочей.

Резкие отличия стекол прогретых включений «базитового» и кислого составов свидетельствуют о том, что происхождение кислых магм вряд ли возможно в результате процессов последовательного фракционирования базальтоидных расплавов. Принимая во внимание то, что древние комплексы острова Сулавеси содержат гранитоиды, риолиты и метаморфические породы кислого состава (рис. 1), более вероятен процесс образования кислых расплавов при плавлении более древней островодужной коры под действием базальтовой магмы. Подобная модель генерации кислых магм рассматривалась ранее для острова Итуруп, Курильские острова (Низаметдинов, 2022).

В случае дацитов, развитие кислых магматических систем осложнялось процессами фазовой сепарации с выделением микропузырьков, содержащих преимущественно CO₂. Учитывая то, что две группы вкрапленников плагиоклаза характерны именно для дацита (рис. 4), наиболее вероятной причиной появления разных по составу фенокристаллов является вскипание расплава: часть плагиоклазов кристаллизовалась до фазовой сепарации магмы, а часть – после.

РТ-параметры кристаллизации плагиоклазов установлены в результате расчетного моделирования на основе состава стекол прогретых включений во вкрапленниках и стекол из основной массы, а также состава полевых шпатов. Температуры кристаллизации вкрапленников плагиоклаза из базальтов вулкана Локон были рассчитаны в программе, описанной в работе (Putirka, 2008). Содержания воды (в среднем, 2.58 мас. %) оценены на основе состава расплавных включений в минералах из эффузивов вулкана Сопутан (Kunrat, 2017). В результате установлено, что вкрапленники плагиоклаза в базальтах острова Сулавеси кристаллизовались при температурах 1160-1120 °С. Эти параметры ниже температур гомогенизации включений (до 1180 °С), хотя максимальные расчетные данные близки.

Температуры кристаллизации вкрапленников плагиоклаза из андезитов кальдеры Тондоно рассчитаны на основе содержания воды в стеклах прогретых включений (1.95–4.62 мас. %), полученных с помощью КР спектроскопии. Вкрапленники плагиоклаза в андезитах образовались при температурах 930–910 и 900–890 °С, которые заметно ниже температур гомогенизации включений (1120– 1090 °С).

Для вкрапленников плагиоклаза из дацита вулкана Локон температуры кристаллизации также рассчитаны с использованием содержания воды в стеклах прогретых расплавных включений (~2.38 мас. %), оцененного с помощью КР спектроскопии. Температуры кристаллизации вкрапленников (1035–970 °C) заметно ниже, чем температура гомогенизации – около 1130 °C.

В целом расчетное моделирование показало более низкие температуры кристаллизации вкрапленников плагиоклаза по сравнению с экспериментальными данными по гомогенизации включений. Учитывая то, что в случае высокотемпературных экспериментов возможен перегрев включений в плагиоклазах, расчетные температуры, по нашему мнению, являются более реальными.

Как показано выше, для андезитов и дацитов получены данные не только для вкрапленников плагиоклаза, но и микрокристаллов из основной массы пород. На основе состава микролейст и интерстициального природного стекла рассчитаны температуры кристаллизации плагиоклаза из матрикса. Содержание воды оценивалось с учетом информации по стеклам прогретых расплавных включений во вкрапленниках плагиоклазов из андезита и дацита соответственно. Для андезитов установлено три температурных интервала формирования микрокристаллов плагиоклаза в основной массе: 875–865, 840–825 и 820–810 °C. Для дацитов температуры кристаллизации плагиоклазов из основной массы составили 900–865 °C.

Ранее установлено, что образование клинопироксена в базальтах происходило при незначительном снижении температуры при подъеме расплава и, соответственно, падения давления из нижнего магматического очага в верхний (Дмитриева и др., 2023). Таким образом, имелось основание провести расчетное моделирование декомпрессионных процессов развития расплава в программе COMAGMAT (Ariskin, Barmina, 2004). Рассматривалась равновесная декомпрессионная кристаллизация с широкими вариациями давления от 5.7 до 1.8 кбар, установленными ранее для образования клинопироксенов из базальтов вулкана Локон (Дмитриева и др., 2023), буфере QFM и значении dP/dF =0.1 мол. Состав исходной магмы взят как среднее для наиболее магнезиальных составов базальтов и расплавных включений в минералах из базальтов вулканов Локон и Сопутан с содержанием MgO 7.03 мас. %. Начальное содержание воды задавалось 2 мас. %, что приводило к средним данным 2.6 мас. % H₂O в расчетных расплавах при кристаллизации плагиоклазов и клинопироксенов, отвечающим среднему количеству воды в базальтовых расплавах соседнего вулкана Сопутан – 2.58 мас. %. (Kunrat, 2017). В результате установлено, что плагиоклазы из базальтов острова Сулавеси кристаллизовались в ходе равновесных декомпрессионных процессов (от 5.7 до 1.8 кбар) при температурах от 1147 до 1086 °C, что сходно с расчетными данными по программе (Putirka, 2008) - 1160-1120 °С.

Основные выводы

Проведенные минералогические и термобарогеохимические исследования позволили выяснить условия кристаллизации плагиоклазов в базальтах, андезитах и дацитах острова Сулавеси. Вкрапленники битовнит-анортита в базальтах и андезин-лабрадора в базальтах, андезитах и дацитах, а также кристаллиты андезина в основной массе андезита и дацита формировались при участии трех типов расплавов. Кристаллизация вкрапленников из базальтов и андезит-дацитов проходила при участии двух контрастных типов магм – «базитовых» и кислых. На заключительных этапах вулканических процессов плагиоклаз в матриксе андезитов и дацитов формировался из других кислых расплавов с максимальным содержанием щелочей. Присутствие сингенетичных первичных расплавных и флюидных включений во вкрапленниках плагиоклаза свидетельствует о процессах фазовой сепарации кислых магм, приводившей к кристаллизации разных по составу фенокристаллов полевых шпатов при формировании дацитов. Расчетное моделирование позволило определить температуры кристаллизации вкрапленников плагиоклаза из базальтов (1160-1120 °С), андезитов (930-890 °С) и дацитов (1035-970 °C), а также температуры образования микрокристаллов из основной массы андезитов (875-810 °С) и дацитов (900-865 °С).

Работа выполнена в рамках государственного задания ИГМ СО РАН, а также при поддержке РНФ № 21-77-20022.

Литература

Бакуменко И.Т., Томиленко А.А., Базарова Т.Ю., Ярмолюк В.В. (1999) Об условиях формирования вулканитов Западно-Забайкальской позднемезозойской кайнозойской вулканической области (по данным изучения расплавных и флюидных включений в минералах). *Геохимия*, 12, 1352–1356.

Дмитриева Н.В., Симонов В.А., Сафонова И.Ю., Котляров А.В., Карманов Н.С. (2023) Физико-химические условия образования современных базальтов вулкана Локон, остров Сулавеси (Тихий океан): данные по расплавным включениям. *Тихоокеанская геология*, **42**(3), 83–100.

Добрецов Н.Л., Симонов В.А., Котляров А.В., Кулаков Р.И., Карманов Н.С. (2016) Физико-химические параметры кристаллизации расплавов в промежуточных надсубдукционных камерах (на примере вулканов Толбачинский и Ичинский, Камчатка). *Геология и геофизика*, **57**(7), 1265–1291.

Королюк В.Н., Лаврентьев Ю.Г., Усова Л.В., Нигматулина Е.Н. (2008) О точности электронно-зондового анализа породообразующих минералов на микроанализаторе JXA-8100. *Геология и геофизика*, **49** (3), 221–225.

Котов А.А., Смирнов С.З., Плечов П.Ю., Персиков Э.С., Черткова Н.В., Максимович И.А., Карманов Н.С., Бухтияров П.Г. (2021) Методика определения содержания воды в природных расплавах риолитового состава методами спектроскопии комбинационного рассеяния и электронно-зондового микроанализа. *Петрология*, **29**(4), 429–448.

Лаврентьев Ю.Г., Королюк В.Н., Усова Л.В., Нигматулина Е.Н. (2015) Рентгеноспектральный микроанализ породообразующих минералов на микроанализаторе JXA-8100. Геология и геофизика, **56** (10), 1813–1824.

Низаметдинов И.Р. (2022) Петрогенезис посткальдерных вулканитов кальдеры Медвежья на примере вулкана Меньший Брат, о. Итуруп. *Дисс. канд. геол.-мин. наук*. Новосибирск, ИГМ СО РАН, 214 с.

Петрографический кодекс России. Магматические, метаморфические, метасоматические, импактные образования. (2009) Издание третье / Гл. ред. О.А. Богатиков, О.В. Петров, А.Ф. Морозов. Санкт-Петербург, ВСЕГЕИ, 200 с.

Симонов В.А. (1993) Петрогенезис офиолитов (термобарогеохимические исследования). Новосибирск, ОИГГМ СО РАН, 247 с.

Симонов В.А., Добрецов Н.Л., Котляров А.В., Карманов Н.С., Боровиков А.А. (2021) Особенности кристаллизации минералов на разных стадиях развития магматизма вулкана Горелый (Камчатка): данные по расплавным и флюидным включениям. *Геология и геофизика.* **62**(1), 103–133.

Симонов В.А., Котляров А.В., Смирнов С.З., Котов А.А., Перепелов А.Б., Карманов Н.С., Боровиков А.А. (2022) Условия образования игнимбритов вулкана Хангар (Камчатка): данные по стеклам и включениям. Добрецовские чтения: наука из первых рук. Новосибирск, СО РАН, 292–295.

Соболев А.В., Слуцкий А.Б. (1984) Состав и условия кристаллизации исходного расплава сибирских меймечитов в связи с общей проблемой ультраосновных магм. *Геология и геофизика*, **12**, 97–110.

Advokaat E.L., Hall R., White L.T., Watkinson I.M., Rudyawan A., BouDagher-Fadel K. (2017) Miocene to recent extension in NW Sulawesi, Indonesia. *Journal of Asian Earth Sciences*, 147, 378–401.

Ariskin A.A., Barmina G.S. (2004) COMAGMAT: Development of a magma crystallization model and its petrologic applications. *Geochemistry International*, **42** (Supp. 1), S1–S157.

Global Volcanism Program (2022) Database volcanoes of the world v. 5.0.0. / E. Venzke (ed.). Smithsonian Institution. https://doi.org/10.5479/si.GVP. VOTW5-2022.5.0

Hall R. (2002) Cenozoic geological and plate tectonic evolution of SE Asia and the SW Pacific: computer-based reconstructions, model and animations. *Journal of Asian Earth Sciences*, **20**, 353–431.

Kunrat S.L. (2017) Soputan volcano, Indonesia: petrological systematics of volatiles and magmas and their bearing on explosive eruptions of a basalt volcano. *Dissertations and Theses.* Paper 3828. 119 p. https://doi. org/10.15760/etd.5722

Kushendratno Pallister J.S., Kristianto Bina F.R., McCausland W., Carn S., Haerani N., Griswold J., Keeler R. (2012) Recent explosive eruptions and volcano hazards at Soputan volcano – a basalt stratovolcano in north Sulawesi, Indonesia. *Bulletin Volcanology*, **74** (7), 1581–1609.

Maulana A., Imai A., Van Leeuwen Th., Watanabe K., Yonezu K., Nakano T., Boyce A., Page L., Schersten A. (2016) Origin and geodynamic setting of Late Cenozoic granitoids in Sulawesi, Indonesia. *Journal of Asian Earth Sciences*, **124**, 102–125.

Putirka K.D. (2008) Thermometers and barometers for volcanic systems. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **69**(1), 61–120.

Sobolev A.V., Danyushevsky L.V. (1994) Petrology and geochemistry of boninites from the north termination of the Tonga Trench: constraints on the generation conditions of primary high-Ca boninite magmas. *Journal of Petrology*, **35**, 1183–1211.

White L.T., Hall R., Armstrong R.A., Anthony J.B., Fadel M.B., Baxter A., Wakita K, Manning C., Soesilo J. (2017) The geological history of the Latimojong region of western Sulawesi, Indonesia. *Journal of Asian Earth Sciences*, **138**, 72–91.

Zhang X.R., Huang T.-N., Chung S.-L., Maulana A., Mawaleda M., Tien C.-Y., Lee H.-Y., Liu P.-P. (2022) Late Eocene subduction initiation of the Indian Ocean in the North Sulawesi Arc, Indonesia, induced by abrupt Australian plate acceleration. *Lithos*, **422–423**, 106742.

References

Advokaat E.L., Hall R., White L.T., Watkinson I.M., Rudyawan A., BouDagher-Fadel K. (2017) Miocene to recent extension in NW Sulawesi, Indonesia. *Journal of Asian Earth Sciences*, **147**, 378–401.

Ariskin A.A., Barmina G.S. (2004) COMAGMAT: Development of a magma crystallization model and its petrologic applications. *Geochemistry International*, **42** (Supp. 1), S1–S157.

Bakumenko I.T., Tomilenko A.A., Bazarova T.Yu., Yarmolyuk V.V. (1999) Conditions of the origin of volcanics in the late mesozoiccenozoic Western Transbaikalia volcanic area: evidence from melt and fluid inclusions in minerals. *Geochemistry International*, **37**, 1219–1223.

Dmitrieva N.V., Simonov V.A., Safonova I.Yu., Kotlyarov A.V., Karmanov N.S. (2023) [Physicochemical conditions for the formation of recent basalts of Lokon Volcano, Sulawesi Island in the Pacific Ocean: melt inclusion data]. *Tikhookeanskaya geologiya [Russian Journal of Pacific Geology]*, **42**(3), 83–100. (in Russian)

Dobretsov N.L., Simonov V.A., Kotlyarov A.V., Kulakov R.Y., Karmanov N.S. (2016) Physicochemical parameters of crystallization of melts in intermediate suprasubduction chambers (by the example of Tolbachik and Ichinskii Volcanoes, Kamchatka Peninsula). *Russian Geology and Geophysics*, **57**(7), 993–1015.

Global Volcanism Program (2022) Database volcanoes of the world v. 5.0.0. / E. Venzke Venzke (ed.).

Smithsonian Institution. https://doi.org/10.5479/si.GVP. VOTW5-2022.5.0

Hall R. (2002) Cenozoic geological and plate tectonic evolution of SE Asia and the SW Pacific: computer-based reconstructions, model and animations. *Journal of Asian Earth Sciences*, **20**, 353–431.

Korolyuk V.N., Lavrent'ev Yu.G., Usova L.V., Nigmatulina E.N. (2008) JXA-8100 microanalyzer: accuracy of analysis of rock-forming minerals. *Russian Geology and Geophysics*, **49**(3), 165–168.

Kotov A.A., Smirnov S.Z., Plechov P.Y., Persikov E.S., Chertkova N.V., Maksimovich I.A., Karmanov N.S., Buhtiyarov P.G. (2021). Method for determining water content inn rhyolitic melts by Raman spectroscopy and electron microprobe analysis. *Petrology*, **29**, 386–403.

Kunrat S.L. (2017) Soputan volcano, Indonesia: petrological systematics of volatiles and magmas and their bearing on explosive eruptions of a basalt volcano. *Dissertations and Theses.* Paper 3828. 119 p. https://doi. org/10.15760/etd.5722

Kushendratno Pallister J.S., Kristianto Bina F.R., McCausland W., Carn S., Haerani N., Griswold J., Keeler R. (2012) Recent explosive eruptions and volcano hazards at Soputan volcano – a basalt stratovolcano in north Sulawesi, Indonesia. *Bulletin Volcanology*, **74** (7), 1581– 1609.

Lavrent'ev Yu.G., Korolyuk V.N., Usova L.V., Nigmatulina E.N. (2015) Electron probe microanalysis of rock-forming minerals with a JXA-8100 electron probe microanalyzer. *Russian Geology and Geophysics*, **56**(10), 1428–1436.

Maulana A., Imai A., Van Leeuwen Th., Watanabe K., Yonezu K., Nakano T., Boyce A., Page L., Schersten A. (2016) Origin and geodynamic setting of Late Cenozoic granitoids in Sulawesi, Indonesia. *Journal of Asian Earth Sciences*, **124**, 102–125.

Nizametdinov I.R. (2022) [Petrogenesis of postcaldera volcanic rocks of the Medvezhya caldera on Menshiy Brat volcano, Iturup Island]. Dissertation of Candidata geologo-mineralogicheskih nauk [Dissertation of Candidate of Geological and Mineralogical Sciences]. Novosibirsk, IGM SO RAN, 214 p. (in Russian)

[Petrographic Code of Russia: Igneous, Metamorphic, Metasomatic and Impact Rocks] (2009) St. Petersburg, VSEGEI, 200 p. (in Russian)

Putirka K.D. (2008) Thermometers and barometers for volcanic systems. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **69**(1), 61–120.

Simonov V.A. (1993) [Petrogenesis of ophiolites: thermobarogeochemical studies]. Novosibirsk, OIGGM SO RAN, 247 p. (in Russian)

Simonov V.A., Dobretsov N.L., Kotlyarov A.V., Karmanov N.S., Borovikov A.A. (2021) Features of mineral crystallization at different stages of the magmatism evolution of the Gorely volcano (Kamchatka): data on melt and fluid inclusions. *Russian Geology and Geophysics*, **62**(1), 83–108.

Simonov V.A., Kotlyarov A.V., Smirnov S.Z., Kotov A.A., Perepelov A.B., Karmanov N.S., Borovikov A.A. (2022) [Formation conditions of ignimbrites of the Khangar volcano (Kamchatka): data on glasses and inclusions]. *Dobretsovskie chteniya: nauka iz pervaykh ruk* [Dobretsov Readings: First-hand Science]. Novosibirsk, SO RAN, 292–295. (In Russian)

Sobolev A.V., Danyushevsky L.V. (1994) Petrology and geochemistry of boninites from the north termination of the Tonga Trench: constraints on the generation conditions of primary high-Ca boninite magmas. *Journal of Petrology*, **35**, 1183–1211. **Sobolev A.V., Slutsky A.B.** (1984) [Composition and crystallization conditions of the Siberian meimechites initial melt in relation with general problem of ultrabasic magmas]. *Geologiya i geofizika [Geology and Geophysics]*, **12**, 97–110. (in Russian)

White L.T., Hall R., Armstrong R.A., Anthony J.B., Fadel M.B., Baxter A., Wakita K, Manning C., Soesilo J. (2017) The geological history of the Latimojong region of western Sulawesi, Indonesia. *Journal of Asian Earth Sciences*, **138**, 72–91.

Zhang X.R., Huang T.-N., Chung S.-L., Maulana A., Mawaleda M., Tien C.-Y., Lee H.-Y., Liu P.-P. (2022) Late Eocene subduction initiation of the Indian Ocean in the North Sulawesi Arc, Indonesia, induced by abrupt Australian plate acceleration. *Lithos*, **422–423**, 106742.



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



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

> Технический редактор: И.Ю. Мелекесцева Оригинал-макет: О.Л. Бусловская Корректор: И.А. Спирина

Подписано в печать 27.04.2023. Дата выхода в свет: 29.03.2023 Формат 60 × 80¹/₈. Печать офсетная. Усл. печ. л. 5.7. Уч.-изд. л. 5.5. Тираж 200 экз. Заказ № ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН: 456317, г. Миасс Челябинской обл., Ильменский заповедник Отпечатано с оригинал-макета заказчика в ООО «Типография Для Вас» 620026, Свердловская область, г. Екатеринбург, ул. Розы Люксембург, 52А, офис 3. Возрастное ограничение 16+. Распространяется бесплатно.



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



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

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

> Technical editor: Irina Melekestseva Layout: Olga Buslovskaya Corrector: Irina Spirina

Signed in print 29.03.2023. Format 60 × 80¹/₈. Offset printing. Printed sheets 5.7. 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 House Tipografiya dlya vas ul. Rozy Lyuksemburg 52A/3, Yekaterinburg, Sverdlovsk district, 620026 Russia Free of charge